



ESPAÑA

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

ES
A1

NUMERO	476.255
FECHA DE PRESENTACION	21.12.78

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
863.449	22.12.77	ESTADOS UNIDOS

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

5A TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION HERBICIDA EN FORMA DE GRANULOS DE LIBERACION LENTA"

71 SOLICITANTE (S)

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

WILMINGTON, Delaware 19898 - ESTADOS UNIDOS

72 INVENTOR (ES)

STANLEY TOCKER, de nacionalidad estadounidense

73 TITULAR (ES)

el mismo solicitante

74 REPRESENTANTE

D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

Gránulos de liberación controlada de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol son eficaces herbicidas para el control de las malas hierbas en los cultivos, al mismo tiempo que prácticamente no producen ningún daño a las cosechas. En particular, los gránulos son eficaces contra las malas hierbas de los arrozales.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Se sabe que el 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y el 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol son herbicidas selectivos muy eficaces. Son especialmente útiles para el control de diversas malas hierbas, como cerreig, en los cultivos de arroz inundados. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, se causan algunos daños temporales al arrozal cuando se aplican estos compuestos. Estos daños se observan, por ejemplo, cuando el agua del arrozal es especialmente profunda.

15

20

Por lo tanto, existe la necesidad de una formulación de compuestos herbicidas de liberación controlada que reduzca al mínimo o elimine los daños causados al arroz pero que al mismo tiempo destruya las malas hierbas, v.g. el cerreig.

COMPENDIO DE LA INVENCION

25

En esta invención se ha descubierto la citada formulación o gránulo de liberación lenta. El método para producir los gránulos de liberación lenta forma parte también de esta invención.

30

Esta invención se refiere a tres tipos diferentes de gránulos de liberación controlada. El tipo (1), en el que un vehículo mineral inerte se impregna con un ingrediente acti-

1 vo seleccionado entre 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-
4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-
tetrahidro-2H-indazol. El vehículo impregnado se recubre des-
pués con una delgada capa de un tipo específico de polímero.
5 En el tipo (2), el vehículo se recubre con una delgada capa
del polímero y en esta capa de polímero está impregnado
el ingrediente activo. Finalmente, en el tipo (3), el vehí-
culo inerte se impregna con el ingrediente activo y se recu-
bre con un polímero que también está impregnado de ingredien-
te activo.
10

Los gránulos pueden prepararse mediante las siguientes
vías o procedimientos:

- 15 (a) impregnar un vehículo mineral esencialmente inerte con
una solución del ingrediente activo en un disolvente
volátil, evaporar el disolvente, posteriormente recubrir
el vehículo con una solución de polímero en un disolven-
te volátil y a continuación evaporar el disolvente;
- 20 (b) recubrir directamente un vehículo mineral esencialmente
inerte con una mezcla que contiene el polímero y el in-
grediente activo en un disolvente; este puede ser una
dispersión acuosa o una solución orgánica;
- 25 (c) recubrir directamente un vehículo mineral esencialmente
inerte con una mezcla de material polimerizable, ingre-
diente activo y catalizador de polimerización, de mane-
ra que el recubrimiento se polimerice sobre el vehículo
y
- 30 (d) impregnar un vehículo mineral esencialmente inerte con
una solución del ingrediente activo en un disolvente vo-
látil y posteriormente recubrir el vehículo con un mate-
rial polimerizable y un catalizador de polimerización y

1 a continuación separar el disolvente.

Los gránulos del tipo (1) pueden prepararse por los procedimientos (a) y (d); los gránulos del tipo (2) pueden prepararse por los procedimientos (b) y (c) y los gránulos del tipo (3) pueden prepararse combinando los diversos procedimientos, v.g. los tipos (a) y (b).

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

10 Los dos ingredientes herbicidas activos de esta invención son (1) 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y (2) 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; el ingrediente activo número (1) es el preferido.

Los gránulos que contienen el ingrediente activo pueden ser de forma regular o irregular y en su dimensión lineal máxima son de 300 a 5000 micras (50-4 mallas).

15 Los gránulos incluyen vehículos minerales inertes. Por inerte se entiende un material que no interaccione con el herbicida y sea esencialmente insoluble en agua.

Los vehículos preferidos son los gránulos de atapulgita calcinada que no se desintegran en el agua, por ejemplo, Florex LVM, que se puede adquirir de la Floridin Company. Otros tipos de vehículos que pueden utilizarse son las caolinitas, diatomitas, montmorillonitas, carbonatos de calcio, talcos, ladrillo machacado, pirofilitas y sílices. Algunos de estos vehículos pueden adquirirse de las Eagle Pitcher Industries of Cincinnati, Ohio.

25 La proporción de ingrediente activo que puede haber presente oscila entre 0,1 y 1,0 % en peso, preferiblemente entre 0,25 y 0,75 % en peso y todavía mejor entre 0,25 y 0,50 % en peso. La concentración de polímero varía aproximadamente entre 0,5 y 15,0 % en peso, preferiblemente 1 y 3 % y toda-

30

1 vía mejor entre 1,5 y 2,5 %, en los procedimientos (a) a (d).
Los polímeros específicos que son los más eficaces son el poliestireno, los copolímeros de estireno, conteniendo hasta
5 5 % de monómero, un sistema de poliestireno/poliéster, polímeros de etileno/acetato de vinilo y resinas de urea/formaldehído.

Volviendo a los procedimientos específicos para la preparación de los gránulos recubiertos, en los métodos (a) y (b), los polímeros preferidos son el poliestireno y los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, con poliestirenos. Los poliestirenos pueden presentar un peso molecular promedio en peso de 30.000 a 500.000, siendo preferido un peso molecular de 150.000 a 250.000 aproximadamente. Los copolímeros de etileno/acetato de vinilo deben contener de 17 a 50 % de acetato y preferiblemente de 25 a 45 % de acetato de vinilo. El peso molecular promedio en peso del copolímero de etileno/acetato de vinilo debe estar comprendido entre 15.000 y 250.000, siendo preferido un producto con un peso molecular promedio de 125.000 a 225.000.

20 Alternativamente, puede utilizarse poliestireno con un máximo de aproximadamente 5 % de un comonómero o mezcla de comonómeros. Entre los diversos monómeros que pueden utilizarse se encuentran el acrilonitrilo, el acrilato de metilo y el butadieno.

25 El comonómero más preferido es el acrilonitrilo.

El disolvente preferido para los procedimientos (a) o (b) será un disolvente volátil, es decir, un disolvente que pueda separarse por evaporación a la temperatura ambiente o hasta 50°C aproximadamente.

30

1 Específicamente, los disolventes preferidos para los procedimientos (a) y (b) son los alcanos halogenados donde el grupo alquilo contiene 1 ó 2 átomos de carbono y el haluro preferido es el cloro.

5 El polímero preferido para los procedimientos (c) es un sistema comercial de poliéster/poliestireno derivado de una solución catalizada con peróxido de un poliéster insaturado en un monómero estirénico. Esta solución de poliéster puede adquirirse comercialmente de la Hatco Division de W.R. Grace and Co., y es denominada resina poliéster Hatco, GR 9407.

10 Los recubrimientos preferidos del procedimiento (d) son la solución antes citada de estireno-poliéster o una solución acuosa catalizada con ácido de urea-formaldehído o una resina de urea-formaldehído parcialmente polimerizada y catalizada con ácido, tal como la "Urac" 110 de la American Cyanamid Company. Después de aplicar el recubrimiento, los materiales se polimerizan formando recubrimientos insolubles.

15 Los gránulos preferidos son los que contienen un vehículo de Florex.

20 Los siguientes ejemplos describen diferentes métodos de preparación de las composiciones de esta invención. Todas las partes se dan en peso.

EJEMPLO 1

25 Se voltea mecánicamente el Florex LVM en forma de gránulos de 16-30 mallas de portador (35,0 g) mientras se tratan gota a gota con una solución de 0,09 g de 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol (ingrediente activo) y 0,7 g de poliestireno Shell "314-Nat" en 13,3 g de cloruro de metileno. Después el producto se seca en una vitrina ventilada durante 17 horas a la temperatura ambiente.

30

1 Los gránulos resultantes contienen 0,25 % de herbicida.

EJEMPLO 2

5 Se agita a mano el Florex LVM en forma de gránulos de 16-30 mallas (20,0 g) mientras se trata gota a gota con una solución de 0,05 g del herbicida del Ejemplo 1, 0,4 g de solución de estireno-poliéster Hatco G-9407 y 0,05 g de solución de peróxido de metiletilcetona Hatco. La mezcla resultante se deja en reposo durante la noche bajo una capa de nitrógeno para que el recubrimiento se cure por completo. Los gránulos resultantes contienen 0,25 % de herbicida y 2 % de resina sólida.

EJEMPLO 3

15 Se agitan 11,34 kg del vehículo del Ejemplo 1 en una mezcladora de cemento y se rocían a lo largo de 25 minutos con una solución de 28,34 g del compuesto activo del Ejemplo 1 en 2 litros de etanol. Después el producto resultante se seca en una vitrina ventilada durante 72 horas a la temperatura ambiente para dar un producto granulado que contiene 0,25 % de herbicida activo. Estos gránulos se utilizan como substrato para la aplicación de los recubrimiento de liberación controlada en los Ejemplos 4, 6 y 7 dados a continuación.

EJEMPLO 4

25 Se agitan manualmente 10 g del producto del Ejemplo 3 mientras se agregan gota a gota 4,0 g de una emulsión acuosa que contiene 9 % de una suspensión coloidal de poliestireno. Después el producto se seca al aire a la temperatura ambiente durante 17 horas. La emulsión de poliestireno se prepara por polimerización convencional de una emulsión acuosa de estireno empleando catálisis con radicales libres. El producto contiene 0,24 % de herbicida y 3,5 % de poliestireno.

30

1

EJEMPLO 5

Se agitan 10 g del vehículo del Ejemplo 1 mientras se tratan gota a gota con 4,5 g de la dispersión de poliestireno del Ejemplo 4 que contiene una solución de 0,026 g del ingrediente activo del Ejemplo 1 en 0,1 g de tolueno. El producto se seca en corriente forzada de aire durante 17 horas a la temperatura ambiente. El producto resultante contiene 0,25 % del herbicida y 3,9 % de poliestireno.

5

EJEMPLO 6

Se agitan manualmente 10 g del vehículo del Ejemplo 3 mientras se agrega una solución en cloruro de metileno de 6,0 g de Elvax 40P al 5 %, un copolímero de etileno/acetato de vinilo que contiene 40 % de acetato de vinilo, de la E.I. du Pont de Nemours and Co., Inc. El producto se seca durante la noche en una vitrina ventilada a la temperatura ambiente. Contiene 0,24 % de herbicida y 2,9 % de Elvax 40P.

10

15

EJEMPLO 7

Se agitan manualmente 10 g de los gránulos del Ejemplo 3, mientras se agrega gota a gota una solución de 2,0 g de formaldehído acuoso al 37 %, 1,0 g de urea y 0,05 g de ácido fosfórico acuoso al 85 %. El producto resultante se deja durante la noche en una vitrina ventilada a la temperatura ambiente para que se seque y polimerice. El producto contiene 0,24 % del herbicida y 13 % de polímero.

20

25

EJEMPLO 8

Se repite el Ejemplo 1 empleando gránulos de Mikasa, que es una caolinita. Se obtienen resultados prácticamente idénticos.

30

1

UTILIDAD

Los gránulos de esta invención pueden utilizarse solos o en combinación con otros herbicidas, por ejemplo gránulos del herbicida "Saturn", de la Kumiai Chemical Industry Co., Ltd.

5

Los gránulos de esta invención deben aplicarse en una proporción de 1/64 a 1/2 kg de ingrediente activo por hectárea, preferiblemente 1/32 a 1/4 kg de ingrediente activo por hectárea y todavía mejor 1/16 a 1/8 kg de ingrediente activo por hectárea.

10

Los gránulos pueden utilizarse en los arrozales para controlar las malas hierbas pero causando daños mínimos al arroz.

15

En la siguiente tabla se pone de manifiesto la utilidad de la composición de este invento. Los ejemplos de la tabla se refieren a las composiciones de los Ejemplos 1 a 8. Las observaciones visuales se realizaron 1 ó 2 semanas después de la aplicación.

TABLA

20

Descripción del gránulo, preparado por el procedimiento del:	Proporción, kg de ingrediente activo/hectárea	Observación visual de los daños	
		Arroz	Cerreiçg
Ejemplo 1	1/16	30 %	100 %
Ejemplo 2	1/64	10 %	90 %
	1/16	20 %	100 %
Ejemplo 3	1/16	50 %	100 %
Ejemplo 4	1/64	10 %	80 %
	1/16	20 %	100 %
Ejemplo 5	1/64	0	90 %
	1/16	10 %	90 %
Ejemplo 6	1/16	20 %	100 %
Ejemplo 7	1/16	30 %	100 %
Ejemplo 8	1/16	20 %	100 %

25

30

Las muestras de ensayo se aplicaron directamente al agua

1 (7-10,5 cm de profundidad) de unos arrozales que contenían tierra, arroz japonés transplantedo (fase de 2-3 hojas) y semillas de cerreig (*Echinochloa crusgalli*) así como plantas jóvenes sin hojas expandidas.

5 Se observará que en la tabla, los gránulos sin recubrir del Ejemplo 3 producen un 50% de daños al arroz mientras que los gránulos de liberación lenta (ejemplos 1, 2, 4, 5, 6, 7 y 8) son menos tóxicos para el arroz, poniendo con ello de manifiesto las ventajas de esta invención.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. Un procedimiento para la preparación de una composición herbicida en forma de gránulos de liberación lenta caracterizado porque consiste esencialmente en recubrir un gránulo mineral esencialmente inerte con (I) un herbicida seleccionado entre el grupo formado por 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluor-fenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; (II) un material polimerizable y (III) un catalizador de polimerización, para producir una reacción de polimerización in situ que forma sobre los gránulos un recubrimiento sólido que está impregnado con el herbicida.

25 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde en las partículas detenidas el vehículo inerte está recubierto con un polímero seleccionado entre el grupo formado por poliestireno, copolímero de estireno conteniendo 5% de monómero, poliestireno/poliéster, etileno/acetato de vinilo y urea/formaldehído, estando impregnado este polímero con un compuesto seleccionado entre el grupo formado por

30

1 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H.indazol.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde en las partículas obtenidas el vehículo inerte está impregnado con un compuesto, estando dichas partículas recubiertas con un polímero seleccionado entre el grupo formado por poliestireno, copolímeros de estireno conteniendo hasta 5% de monómero, poliestireno/poliéster, etileno/acetato de vinilo y urea/formaldehido que también está impregnado con dicho compuesto, estando seleccionado este último entre el grupo formado por 3-cloro-2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol y 3-cloro-2-(4-cloro)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el vehículo es atapulgita.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, donde el vehículo es caolinita.

6. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el ingrediente activo es 2-(4-cloro-2-fluorfenil)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el polímero es poliestireno.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el material polimerizable es estireno disuelto en un poliéster insaturado.

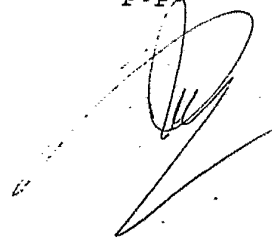
9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION HERBICIDA EN FORMA DE GRANULOS DE LIBERACION LENTA".

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

5 Madrid, 21 de diciembre de 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30