



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	486242		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			22 NOV. 1979		

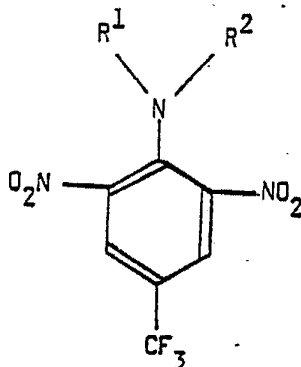
PATENTE DE INVENCION

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

20 PRIORIDADES:		
21 NUMERO	22 FECHA	23 PAIS
45839/78	23 de noviembre de 1.978	Inglaterra
47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01N9/02	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para preparar una composición herbicida en forma finamente dividida.		
71 SOLICITANTE (S)		
LILLY INDUSTRIES LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Henrietta House, Henrietta Place, Londres W.1., Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
David Lovejoy.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL-GOMEZ ACEBO Y POMBO		

Esta invención se relaciona con la preparación de composiciones herbicidas en forma finamente dividida.

Al objeto de controlar una amplia gama de malas hierbas en cosechas, con frecuencia es necesario emplear mas de un herbicida. Dos grupos ampliamente conocidos de herbicidas, pueden describirse como dinitroanilinas y ureas herbicidas, encontrándose entre los primeros aquellos de fórmula:



en la que R¹ es alquilo C₂₋₃ y R² es alquilo C₃₋₄ o alqueno C₄. Dichas dinitroanilinas incluyen, por ejemplo:

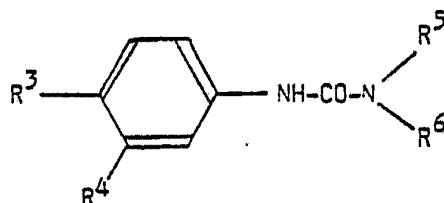
2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-trifluormetilnilina (trifluralin),

N-etil-N-(2-metilalil)-2,6-dinitro-4-trifluormetilnilina (etalfluralin),

N-butil-N-etil-2,6-dinitro-4-trifluormetilnilina (benfluralin).

Tanto el trifluralin como el benfluralin se describen en la patente USA No. 3.257.190 y el etalfluralin es el objeto de la patente británica 1.505.249.

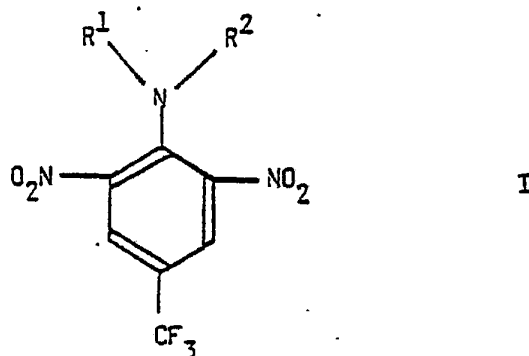
Algunas de las ureas mas comunes que se conocen desde hace tiempo por sus propiedades herbicidas, estan abarcadas por la siguiente fórmula:



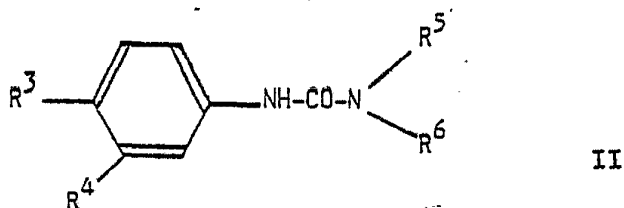
en la que R^3 y R^4 son cada uno hidrógeno, alquilo C_{1-4} , alcoxi C_{1-4} o halógeno, y R^5 y R^6 son cada uno alquilo C_{1-4} o alcoxi C_{1-4} , a condición de que R^3 y R^4 no sean ambos hidrógeno.

5 Con frecuencia es conveniente proveer al granjero con una formulación sólida concentrada que unicamente requiere dispersión en agua antes de que pueda aplicarse directamente a la zona de la cosecha. Tales formulaciones sólidas son seguras de manejar y su empleo es menos probable que resulte en un cálculo equivocado del granjero del balance de herbicidas a aplicar, como puede ocurrir cuando los dos ingredientes se añaden por separado a un gran volumen de agua en una "mezcla de tanque". Se ha encontrado que, debido a las características particulares del anterior tipo de herbicidas de dinitroanilina y urea, las composiciones sólidas que comprenden dichos herbicidas son frecuentemente de pobre calidad tendiendo a apelmazarse y formar grumos o terrones, lo cual hace difícil su empleo en la práctica. Estos problemas son particularmente evidentes cuando el producto se almacena durante periodos incluso cortos a temperaturas elevadas. Las formulaciones líquidas, por ejemplo, suspensiones acuosas, experimentan también la falta de estabilidad cuando se almacenan a temperaturas por encima de las normales.

15 La invención proporciona un método para preparar una composición herbicida, que comprende ciertos derivados de sílice los cuales mantienen a la composición en forma de libre fluencia. El método de la invención consiste en uno para la preparación de una composición herbicida en forma finamente dividida, que comprende, en mezcla íntima, (1) un compuesto de dinitroanilina de fórmula:



en la que R¹ es alquilo C₂₋₃ y R² es alquilo C₃₋₄ o alqueni-
C₄; (2) un compuesto de urea de fórmula:



5 en la que R³ y R⁴ son cada uno hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi
C₁₋₄ o halógeno y R⁵ y R⁶ son cada uno alquilo C₁₋₄ o alcoxi
C₁₋₄; a condición de que R³ y R⁴ no sean ambos hidrógeno y (3)
un derivado de sílice elegido entre sílice ahumada y sílice
precipitada; caracterizado porque comprende mezclar un vehícu-
10 lo sólido inerte finamente dividido con el derivado de sílice
y con el compuesto de urea de fórmula (II); pulverizar un com-
puesto de dinitroanilina fundido de fórmula (I), a una tempe-
ratura de 45 a 100°C, sobre la mezcla resultante, mientras se
continúa una acción de mezclado total; enfriar la mezcla así
15 formada; y someterla a molturación a una temperatura de 10 a
40°C.

Debe hacerse una selección adecuada del derivado de
sílice con el fin de evitar el apelmazado en la formulación.
No todas las sílices pueden usarse para este fin y la eficacia

del material de sílice parece no solo depender de sus propiedades físicas, sino también de su naturaleza química, limitándose el efecto a las sílices ahumadas o precipitadas. Otros materiales de sílice que se usan ampliamente en formulaciones herbicidas, tales como silicatos precipitados y sílice micronizada, no son eficaces para esta finalidad.

La sílice ahumada es el producto de combustión de tetracloruro de silicio (SiCl_4) en una atmósfera de oxígeno e hidrógeno. El diámetro medio de partícula del material resultante es en general del orden de 2 a 50 milimicras y el área superficial de 175 a 400 m^2/g , tal y como se mide por la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)). La sílice precipitada puede prepararse por reacción química de un silicato de metal alcalino, tal como, por ejemplo, silicato sódico, con un ácido mineral, tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico, seguido por ajuste del pH para causar la precipitación. El precipitado se separa entonces, se lava y se seca. Su tamaño de partícula es en general del orden de 5 a 50 milimicras y su área superficial de 50 a 350 m^2/g . Ambos materiales son bien conocidos en la técnica de las formulaciones. Por ejemplo, la sílice ahumada se encuentra en el comercio como CAB-O-SIL H5 y CAB-O-SIL M5 y la sílice precipitada como H1SIL 233, SILICA K320, UTRASIL VN3, WESSALON 5 y ZEOLEX 39 y 39A. Preferiblemente, el derivado de sílice está presente en una cantidad de 2 a 40% en peso, más especialmente en una cantidad de 4 a 15% en peso.

La composición comprende también un vehículo sólido inerte que puede ser cualquiera de los materiales bien conocidos en la técnica para preparar formulaciones herbicidas sólidas.

das, incluyendo, por ejemplo, caolín, talco, montmorillonita, atapulgita, tierra de diatomeas y silicoaluminato de sodio. Mas adecuadamente, el diametro medio de partícula del vehículo sólido es de 1 a 10 micras y la cantidad de vehículo en la formulación puede variar preferiblemente dentro de los límites de 0 a 85% en peso, mas especialmente de 5 a 50% en peso.

Con respecto a los componentes herbicidas de la composición, puede usarse una gama de dinitroanilinas, siendo ejemplos preferidos de las mismas: trifluralin, etalfluralin y benfluralin, siendo trifluralin de especial importancia en este contexto. El herbicida de dinitroanilina está presente generalmente en una cantidad de 10 a 50% en peso, tal como de 15 a 30% en peso.

En relación con el componente de urea herbicida, el mismo se elige entre los compuestos cubiertos por la fórmula II anterior. Cuando R^3 o R^4 es alquilo C_{1-4} , el mismo es, por ejemplo, metilo, etilo, propilo o butilo, y cuando R^3 o R^4 es alcoxi, el mismo es, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi o butoxi. Cuando R^3 o R^4 es halógeno, el mismo es cloro, bromo, yodo o fluor, y con preferencia cloro. R^5 y R^6 pueden tener cualquiera de los valores definidos para R^3 y R^4 cuando los mismos son alquilo o alcoxi. La urea herbicida se elige preferiblemente entre metoxuron, clortoluron, isoproturon, linuron y neburon, siendo metoxuron el mas preferido de estos herbicidas, y se emplea convenientemente en una cantidad de 10 a 75% en peso, tal como de 20 a 60% en peso de la composición.

En la fórmula II anterior:

(i) metoxuron tiene los valores: R^3 metoxi, R^4 cloro, R^5 metilo y R^6 metilo;

(ii) clortoluron tiene los valores: R^3 metilo, R^4 cloro,

R⁵ metilo y R⁶ metilo;

(iii) isoproturon tiene los valores: R³ isopropilo, R⁴ hidrógeno, R⁵ metilo y R⁶ metilo;

(iv) linuron tiene los valores: R³ cloro, R⁴ cloro, R⁵ metilo y R⁶ metoxi;

(v) neburon tiene los valores: R³ cloro, R⁴ cloro, R⁵ metilo y R⁶ butilo.

Podrá entenderse que en la composición puede emplearse mas de un herbicida de dinitroanilina y/o urea.

La elección de las proporciones relativas de los herbicidas activos depende de la naturaleza de los herbicidas de dinitroanilina y urea, pero generalmente los herbicidas se usan en una relación de 5:1 a 1:20 en peso.

Se ha encontrado que la composición tiene una sorprendente estabilidad y mantiene su forma finamente dividida tras el almacenamiento incluso a temperaturas superiores a las normalmente encontradas. Las partículas finamente divididas del soporte sólido permanecen separadas a pesar de la presencia de los otros ingredientes de la composición adheridos a las mismas y las formulaciones resultantes pueden diluirse muy facilmente con agua para la aplicación directa a las cosechas por pulverización.

Por tanto, y con respecto a las formulaciones líquidas concentradas, tienen la ventaja adicional de poseer buena estabilidad a bajas temperaturas.

Convenientemente, la composición se encuentra en la forma conocida como un "polvo humectable" y comprende un surfactante tal como un agente dispersante. Ejemplos de surfactantes aniónicos adecuados son los alquil- y aril-sulfonatos, sulfatos y solfosuccinatos, tales como isopropilnaftaleno-sulfonatos,

dodecibencenosulfonatos, ésteres de dioctilo de ácidos sulfosuccínicos, dinonilsulfosuccinatos, sulfosuccinatos de laurilpoliglicoleter, laurilsulfatos y cetoestearilsulfatos. Ejemplos de surfactantes no iónicos adecuados son los ésteres de polioxietilensorbitan de ácidos grasos y de resinas mezclados, tales como monolauratos, monopalmitatos, monoestearatos, monooleatos, triestearatos y trioleatos de polioxietilensorbitan, alquilarilpolietoxietanoles tales como nonil- e iso-octilfenilpolietoxietanoles, ésteres de glicéridos tales como monooleato de diglicerilo, dioleato de glicerilo y dilaurato de glicerilo y alquifenoles y cresoles etoxilados tales como octilfenol etoxilado, nonilfenol etoxilado y octilcresol etoxilado.

Una formulación preferida es aquella que comprende de 5 a 40 % en peso de trifluralin, 5 a 75 % en peso de metoxuron, 2 a 25 % en peso del derivado de sílice, 1 a 10 % en peso de agente humectante y 0 a 10 % en peso de agente dispersante, siendo el resto carga inerte hasta el 100 % en peso.

Un objeto de la invención es proporcionar una formulación, que tras la dilución con agua, tiene propiedades herbicidas útiles. El componente dinitroanilina es especialmente eficaz contra malas hierbas tales como, por ejemplo, Poa annua, Apera spica-venti y Alopecurus myosuroides, mientras que el componente de urea es más activo contra malas hierbas de hoja ancha tales como, por ejemplo, Capsella bursa-pastoris, Sinapis arvensis y Matricaria spp. Esta combinación permite el empleo de los herbicidas de urea en una proporción que evita su conocida tendencia a exhibir fitotoxicidad sobre la cosecha, al mismo tiempo que proporciona un excelente control de las malas hierbas.

La combinación de los dos tipos de herbicidas permitirá el control de un amplio espectro de malas hierbas en el contexto de las cosechas de cereales tales como, por ejemplo, trigo, cebada, avena y arroz y especialmente trigo y cebada.

5 Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un método para controlar malas hierbas en una zona de cosecha, que comprende aplicar a dicha zona de cosecha una dispersión acuosa preparada mezclando una composición según la invención con agua. La aplicación de la dispersión puede efectuarse por cualquiera de las técnicas bien conocidas de pulverización y en una etapa de prebrotadura o postbrotadura en función principalmente de la urea herbicida empleada y de su modo preferido de empleo. En general, las composiciones se utilizan mejor en tratamientos de post-brotadura.

15 Como un ejemplo particular, la composición que comprende trifluralin y metoxuron, puede aplicarse en la etapa de pre-brotadura o post-brotadura pero preferiblemente se emplea en el contexto de post-brotadura, por ejemplo, en cosechas de cereales en la etapa en donde la cosecha se encuentra entre el estado de dos hojas y la unión.

20 Convenientemente, la dispersión acuosa preparada a partir de la formulación de la invención se utiliza en una proporción tal que la dinitroanilina herbicida se aplique en una proporción de 200 a 1.500.g/ha. Con respecto a la urea herbicida, la proporción de aplicación es con preferencia elegida del siguiente modo: linuron en una gama de 200 a 1.000 g/ha; neburon en una gama de 2.000 a 4.000 g/ha; clortoluron en una gama de 1.000 a 3.000 g/ha; isoproturon en una gama de 450 a 2.000 g/ha; y metoxuron en una gama de 1.000 a 3.000 g/ha. En tales proporciones de aplicación, los ingredientes activos se

diluyen generalmente con 100-600 litros de agua para sus aplicaciones por hectárea.

5 En la preparación de la composición, se obtiene primeramente una mezcla añadiendo el compuesto de urea y el derivado de sílice y, opcionalmente, un surfactante, vehículo inerte y otros excipientes, a, por ejemplo, un mezclador de cinta, o un mezclador de husillo orbital. El compuesto de dinitroanilina se añade entonces a esta mezcla, preferiblemente pulverizando el material fundido sobre la misma. A continuación se enfría y con preferencia se moltura, por ejemplo, en un molino 10 de aire, molino de discos o molino de martillos, para dar un material que tiene un diámetro medio de partícula de 0,5 a 50 micras, con preferencia 1 a 15 micras.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos:

15 EJEMPLO 1

Se añade caolin a un mezclador de cinta en movimiento. Se añaden sílice precipitada, metoxuron, alquilsulfato de sodio y ligninsulfonato de sodio, en las cantidades indicadas a continuación y se consigue una mezcla completa. Sobre la 20 mezcla en rotación de los materiales se pulveriza trifluralin fundido a una temperatura de 75°C aproximadamente.

Terminada la adición, se detiene el mezclador, se recoge la mezcla y se deja enfriar. Este polvo basto se somete a la acción de un molino de aire, ajustándose la entrada de 25 aire para proporcionar una formulación en polvo finamente dividida que tiene un diámetro medio de partícula de 5 micras.

	<u>% en peso</u>
Trifluoralin	20
Metoxuron	50
Sílice precipitada	8
5 Alquilsulfato sódico	2
Ligninsulfato sódico	6
Caolin	hasta 100

De forma similar a la anteriormente descrita, se preparan formulaciones empleando los ingredientes indicados en los siguientes ejemplos 2 a 20:

EJEMPLO 2

	<u>% en peso</u>
Trifluralin	16
Metoxuron	45
15 Sílice ahumada	4
Alquiletersulfato sódico	4
Lignina sulfonada	2
Talco	

EJEMPLO 3

	<u>% en peso</u>
20 Etalfluralin	18
Metoxuron	50
Sílice precipitada	10
Alquilfenol etoxilado	2
25 Sal sódica de ácidos naftalenosulfónicos condensados	4
Montormillonita	hasta 100

EJEMPLO 4

	<u>% en peso</u>
Benfluralin	14
Metoxuron	42
5 Sílice ahumada	7
Tridecilsulfato sódico	3
Polvo de lejía al sulfito	5
Attapulgita	hasta 100

EJEMPLO 5

	<u>% en peso</u>
10 Trifluralin	20
Clortoluron	25
Sílice precipitada	10
Alquiletersulfato de sodio	4
15 Ligninosulfonato de sodio	2
Caolin	hasta 100

EJEMPLO 6

	<u>% en peso</u>
Trifluralin	20
20 Clortoluron	46
Sílice ahumada	6
Laurilsulfato de sodio	3
Polvo de lejía al sulfito	5
Attapulgita	hasta 100

EJEMPLO 7

	<u>% en peso</u>
Trifluralin	20
Neburon	40
Sílice precipitada	8
30 Alquilfenol etoxilado	2
Lignina sulfonada	3
Attapulgita	hasta 100

EJEMPLO 8

		<u>% en peso</u>
	Trifluralin	18
	Neburon	45
5	Sílice ahumada	6
	Laurilsulfato de sodio	3
	Polvo de lejía al sulfito	5
	Talco	hasta 100

EJEMPLO 9

		<u>% en peso</u>
10	Trifluralin	24
	Linuron	12
	Sílice precipitada	12
	Laurilsulfato de sodio	2
15	Lignina sulfonada	4
	Attapulgita	hasta 100

EJEMPLO 10

		<u>% en peso</u>
	Trifluralin	24
20	Linuron	6
	Sílice ahumada	8
	Tridecilsulfato de sodio	5
	Ligninosulfonato de sodio	3
	Caolin	hasta 100

EJEMPLO 11

		<u>% en peso</u>
	Trifluralin	20
	Isoproturon	20
	Sílice precipitada	6
30	Laurilsulfato de sodio	6
	Polvo de lejía al sulfito	2
	Talco	hasta 100

EJEMPLO 12

	<u>% en peso</u>
Trifluralin	25
Isoproturon	37,5
5 Sílice ahumada	10
Diocilsulfosuccinato de sodio	2
Ligninosulfonato de sodio	6
Attapulgita	hasta 100

EJEMPLO COMPARATIVO

10 En este ejemplo se emplean varios materiales de sílice en la preparación de las formulaciones que contienen a los dos ingredientes activos herbicidas: trifluralin y metoxuron.

15 La capacidad de la formulación para resistir el apelmazamiento y la formación de terrones cuando se mantiene a temperaturas elevadas, simulando un estado de almacenamiento, se mide por medio de un tamiz que tiene un tamaño de malla de 45 micras.

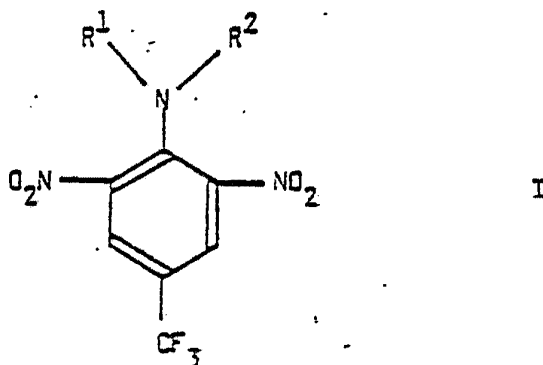
20 Cada formulación contiene 10 % en peso de sílice y se somete al mismo método de preparación y molienda de manera que, en cada caso, al comienzo del ensayo, quede retenido sobre el tamiz menos de 0,2 % de la formulación. Las formulaciones se almacenan durante un día a 60°C y durante una semana a 50°C y se mide la cantidad retenida sobre el tamiz. Un valor inferior a 1 % representa un producto aceptable y se podrá
25 observar, en la mayoría de los casos, que las formulaciones de la invención, es decir aquellas que contienen sílice ahumada o precipitada, exhiben un valor mucho más bajo.

			* % retenido en el tamiz de 45 micras	
			1 día 60°C	1 semana 50°C
5	ALUSIL N	Silicato precipitado	3,0	1,4
	MICROCAL 160	Silicato precipitado	6,8	2,6
	ZEOLEX 29	Silicato precipitado	2,0	1,4
	GASIL 23	Sílice micronizada	1,2	2,0
10	GASIL 200	Sílice micronizada	30,2	18,6
	CAB-O-SIL H5	Sílice ahumada	0,2	0,6
	CAB-O-SIL M5	Sílice ahumada	0,2	0,2
	KISIL 233	Sílice precipitada	0,4	0,2
	SILICA K320	Sílice precipitada	0,2	0,2
15	ULTRASIL VN3	Sílice precipitada	0,2	0,2
	WESSALON S	Sílice precipitada	0,2	0,2
	ZEOLEX 39	Sílice precipitada	0,4	0,2
	ZEOLEX 39A	Sílice precipitada	0,2	0,6

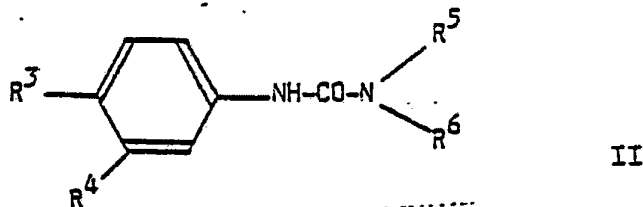
20 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar una composición herbicida en forma finamente dividida, que comprende, en mezcla íntima, (1) un compuesto de dinitroanilina de fórmula:



en la que R¹ es alquilo C₂₋₃ y R² es alquilo C₃₋₄ o alquenio C₄, (2) un compuesto de urea de fórmula:



en la que R³ y R⁴ son cada uno hidrógeno, alquilo C₁₋₄, alcoxi C₁₋₄ o halógeno y R⁵ y R⁶ son cada uno alquilo C₁₋₄ o alcoxi C₁₋₄, a condición de que R³ y R⁴ no sean ambos hidrógeno y (3) un derivado de sílice elegido entre sílice ahumada y sílice precipitada; caracterizado porque comprende mezclar un vehículo sólido inerte finamente dividido con el derivado de sílice y con el compuesto de urea de fórmula (II); pulverizar un compuesto de dinitroanilina fundido de fórmula (I), a una temperatura de 45 a 100°C, sobre la mezcla resultante, mientras se continua una acción de mezclado total; enfriar la mezcla así formada; y someterla a molidura a una temperatura de 10 a 40°C.

0

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de dinitroanilina es trifluralin.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de urea es metoxuron, clortoluron, isoproturon, linuron o neburon.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto de urea es metoxuron.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de dinitroanilina está presente en las composiciones resultantes en una cantidad de 15 a 30 % en peso.

15 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de urea está presente en la composición resultante en una cantidad de 20 a 60 % en peso.

20 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el derivado de sílice está presente en la composición resultante en una cantidad de 4 a 15 % en peso.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la operación de molturación se efectúa para producir un producto que tiene un diámetro medio de partícula de 1 a 15 micras.

25 9.- Procedimiento para preparar una composición herbicida en forma finamente dividida, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 22 NOV 1979

LILLY INDUSTRIES LIMITED.

J. M. GOMEZ AREDO Y PUMBU
c. d. Firmado: J. Suarez Diaz

