

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 719**

51 Int. Cl.:
A01N 29/02 (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08729829 .5**
96 Fecha de presentación: **14.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2117299**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **COMPOSICIONES FUMIGANTES AZEOTRÓPICAS DE YODURO DE METILO.**

30 Prioridad:
16.02.2007 US 707498

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.12.2011

73 Titular/es:
**HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:
**POSS, Andrew J.;
SINGH, Rajiv R. y
PHAM, Hang T.**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 369 719 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones fumigantes azeotrópicas de yoduro de metilo

La presente invención se refiere a fumigantes, y particularmente a composiciones fumigantes que tienen propiedades similares a bromuro de metilo, sin sus propiedades de agotamiento del ozono. Específicamente, la invención se refiere a composiciones azeotrópicas y similares a azeótropos de yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa).

Descripción de la técnica relacionada

El bromuro de metilo es un fumigante gaseoso que se ha usado comercialmente desde principios de los años 1900. Se sabe que es extremadamente efectivo como herbicida, nematocida, insecticida y fungicida. El bromuro de metilo se ha usado ampliamente para la fumigación del suelo, no sólo para controlar una variedad de plagas en numerosas cosechas, sino también como un tratamiento de cuarentena de mercancías para importaciones y exportaciones, y como un fumigante estructural aplicado a la superficie de los edificios o similares. Sin embargo, es un Plaguicida de Uso Restringido (RUP) debido a su elevada toxicidad aguda a los aplicadores. El bromuro de metilo también se ha designado como un agotador del ozono, y de este modo su producción y uso se han restringido de forma importante según el Protocolo de Montreal.

Se han hecho esfuerzos para desarrollar una alternativa o sustituto para el bromuro de metilo como fumigante. Actualmente existen sólo unas pocas alternativas al bromuro de metilo convencional, tales como cloropicrina, 1,3-dicloropropeno, metam sódico, y yoduro de metilo. Dos o más de estos materiales se aplican normalmente como una mezcla, para producir un producto similar al bromuro de metilo. Sin embargo, ninguna de estas alternativas potenciales son un "sustituto exactamente equivalente" adecuado para el bromuro de metilo, basándose en sus necesidades de manipulación física, comportamiento, o economía. La expresión "sustituto exactamente equivalente" se usa cuando la metodología, equipo, sistema de producción, y similar, de un material original no se tiene que cambiar significativamente cuando se usa un material de sustitución, y que se puede usar una cantidad comparable del material de sustitución para las mismas dianas que el material original.

Se ha llevado a cabo una gran cantidad de investigación para evaluar el yoduro de metilo como un sustituto exactamente idéntico del bromuro de metilo. Se ha encontrado que el yoduro de metilo es igual o mejor que el bromuro de metilo a la hora de combatir malas hierbas, nematodos, y patógenos del suelo. Además, el yoduro de metilo no está asociado con el agotamiento del ozono, y no da como resultado toxicidad de la planta cuando se usa en concentraciones efectivas. Sin embargo, el yoduro de metilo es un líquido de bajo punto de ebullición, con un punto de ebullición de 42,5°C (108°F), mientras que el bromuro de metilo es un gas a temperatura y presión ambiente. El yoduro de metilo tiene una menor presión de vapor y una mayor densidad que el bromuro de metilo. De este modo, el uso de yoduro de metilo en el equipo existente de bromuro de metilo adolece de varios defectos tales como tuberías obstruidas, restos de material en tuberías del sistema, y procesos prolongados de purga de las líneas para la limpieza. Además, el uso de yoduro de metilo da como resultado problemas tales como aplicaciones de lecho fallidas, puesto que el equipo para el bromuro de metilo está diseñado para aplicaciones de fumigantes gaseosos. Tales aplicaciones de lecho fallidas pueden conducir a una pérdida significativa de cosecha en la fumigación del suelo. De este modo, aunque el yoduro de metilo puede servir bastante bien como un fumigante, no es un sustituto adecuado exactamente equivalente para el bromuro de metilo.

Sería deseable proporcionar un fumigante alternativo a bromuro de metilo que también pudiese servir como un sustituto exactamente equivalente, permitiendo de ese modo el uso del equipo y de los sistemas para bromuro de metilo existentes. La presente invención proporciona una solución a este problema.

Ahora se ha encontrado inesperadamente que, combinando yoduro de metilo con 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, la composición azeotrópica o similar a un azeótropo resultante existe como un gas a temperaturas por debajo de alrededor de 30°C. La composición gaseosa resultante sirve como un sustituto exactamente equivalente del bromuro de metilo, proporcionando beneficios como fumigante de yoduro de metilo, a la vez que también utiliza equipo de bromuro de metilo existente.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención proporciona una composición azeotrópica o similar a un azeótropo, que comprende una mezcla de yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, composición la cual es un gas a temperaturas de alrededor de 30°C o menor.

La invención proporciona además un procedimiento de fumigación que comprende:

a) proporcionar un fumigante que comprende la composición azeotrópica o similar a un azeótropo descrita anteriormente; y

b) aplicar el fumigante a un material que va a ser fumigado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se usa aquí, la expresión “similar a un azeótropo” pretende incluir, en su sentido más amplio, tanto composiciones que son estrictamente azeotrópicas como composiciones que se comportan como mezclas azeotrópicas. De los principios fundamentales, el estado termodinámico de un fluido se define por la presión, la temperatura, la composición del líquido, y la composición del vapor. Una mezcla azeotrópica es una mezcla de dos o más componentes en la que la composición del líquido y la composición del vapor son iguales a la presión y temperatura señaladas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mezcla azeotrópica hierven a una temperatura constante, y no se pueden separar durante la destilación.

Las composiciones similares a un azeótropo hierven a una temperatura constante o hierven a una temperatura esencialmente constante. En otras palabras, para composiciones similares a un azeótropo, la composición del vapor formado durante la ebullición o evaporación (en condiciones sustancialmente isobáricas) es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición del líquido original. De este modo, con la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia, si lo hace, sólo en un grado mínimo o insignificante. Esto contrasta con composiciones no similares a un azeótropo, en las que, durante la ebullición o evaporación, la composición del líquido cambia en un grado sustancial. Todas las composiciones similares a un azeótropo de la invención dentro de los intervalos indicados, así como ciertas composiciones fuera de estos intervalos, son similares a un azeótropo.

Es bien sabido que, a presiones diferentes, la composición de un azeótropo dado variará al menos ligeramente, como lo hace el punto de ebullición de la composición. De este modo, un azeótropo de A y B representa un tipo único de relación, pero con una composición variable que depende de la temperatura y/o de la presión. Se deduce que, para composiciones similares a un azeótropo, existe un intervalo de composiciones que contienen estos componentes en proporciones variables que son similares a un azeótropo. Todas estas composiciones pretenden estar cubiertas por la expresión similar a un azeótropo como se usa aquí.

Como se señala anteriormente, la presente invención proporciona composiciones azeotrópicas y similares a un azeótropo que comprenden una mezcla de yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. El yoduro de metilo, también conocido como yodometano, que se abrevia normalmente como “MeI”, tiene la fórmula CH_3I . El yoduro de metilo tiene un punto de ebullición de alrededor de $42,5^\circ\text{C}$, y una densidad de alrededor de $2,3 \text{ g/cm}^3$. El yoduro de metilo se ha conocido convencionalmente como un fumigante útil, y sirve para este fin en la composición inventiva. Un beneficio añadido del yoduro de metilo es que no está asociado con el agotamiento del ozono.

Los fluorocarbonos se definen aquí como cualquier molécula de carbono que tiene al menos un grupo de flúor unido. Los hidrofluorocarbonos son particularmente útiles en la presente invención. Las presentes reivindicaciones requieren que las composiciones inventivas comprendan 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. Este actúa para incrementar el volumen global de las composiciones inventivas, facilitando la aplicación de la composición e incrementando el tiempo que un volumen dado de yoduro de metilo está expuesto a un material con el que va a estar en contacto. La presencia de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano permite además una aplicación más uniforme y fácilmente controlada de la composición inventiva, y además sirve como una porción no tóxica de la composición, reduciendo la exposición del trabajador a materiales tóxicos.

Inesperadamente se ha encontrado que el yoduro de metilo y el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa) forma una mezcla azeotrópica que se asemeja mucho en varias propiedades físicas del bromuro de metilo, tal como densidad específica y densidad.

Las composiciones de la presente invención comprenden cantidades efectivas de yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. La expresión “cantidades efectivas”, como se usa aquí, se refiere a la cantidad de cada componente que, al combinarlo con el otro componente o componentes, da como resultado la formación de las composiciones azeotrópicas o similares a un azeótropo reivindicadas en el presente. El yoduro de metilo está presente preferiblemente en la composición inventiva en una cantidad desde alrededor de 5 hasta alrededor de 70 por ciento en peso de la composición, más preferiblemente desde alrededor de 15 hasta alrededor de 60 por ciento en peso, y lo más preferible desde alrededor de 25 hasta alrededor de 50 por ciento en peso. El 1,1,1,3,3-pentafluoropropano está presente preferiblemente en la composición en una cantidad desde alrededor de 30 hasta alrededor de 95 por ciento en peso de la composición, más preferiblemente desde alrededor de 40 hasta alrededor de 85 por ciento en peso de la composición, y lo más preferible desde alrededor de 50 hasta alrededor de 75 por ciento en peso de la composición.

Las composiciones inventivas pueden estar presentes en forma de azeótropos binarios, que consisten esencialmente en yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano. Las composiciones de la invención similares a un azeótropo pueden incluir opcionalmente componentes o aditivos adicionales. Los aditivos adecuados para las presentes composiciones incluyen de forma no exclusiva cloropicrina, acroleína, 1,3-dicloropropeno, disulfuro de dimetilo, furfural, y óxido de propileno. Un aditivo preferido incluye cloropicrina. Por ejemplo, en una realización preferida, una composición azeotrópica o similar a un azeótropo de la invención comprende 33% de yoduro de

metilo, 33% de HFC-245fa, y 33% de cloropicrina.

El yoduro de metilo, el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y cualesquiera aditivos opcionales se pueden combinar usando cualquier medio convencional que dé como resultado una mezcla sustancialmente homogénea de todos los componentes. Cuando se combina, la mezcla inventiva forma una composición azeotrópica o similar a un azeótropo que está presente en forma de un gas a temperaturas de alrededor de 30°C o menor.

Las composiciones inventivas están presentes en forma de un gas a temperaturas de alrededor de 30°C o menor, y en ciertas realizaciones preferiblemente a alrededor de 20°C o menor, de manera que las composiciones se pueden aplicar en un estado gaseoso a temperatura ambiente, y utilizan sistemas de equipo de bromuro de metilo que se diseñaron para aplicaciones gaseosas. En una realización preferida, las composiciones de la presente invención tienen un punto de ebullición que oscila desde alrededor de 8°C hasta alrededor de 14,5°C, más preferiblemente desde alrededor de 8°C hasta alrededor de 13,8°C, y lo más preferible desde alrededor de 8°C hasta alrededor de 12,7°C.

Las composiciones inventivas muestran preferiblemente una densidad particular que permite que las composiciones se usen en sistemas de equipo de bromuro de metilo, sin provocar bloqueos y similares. En una realización preferida, las composiciones de la presente invención tienen una densidad desde alrededor de 1,5 g/cm³ hasta alrededor de 2,4 g/cm³, más preferiblemente desde alrededor de 1,6 g/cm³ hasta alrededor de 2,0 g/cm³, y lo más preferible desde alrededor de 1,6 g/cm³ hasta alrededor de 1,8 g/cm³.

Las composiciones inventivas se pueden usar en una variedad de aplicaciones. Estas composiciones son particularmente adecuadas para uso como un fumigante o como un componente de un fumigante. Los ejemplos de aplicaciones de fumigación para las composiciones inventivas incluyen de forma no exclusiva combatir insectos, termitas, roedores, malas hierbas, nematodos, y enfermedades portadas por el suelo. Las composiciones se pueden usar además para fumigar mercancías agrícolas, elevadores de grano, molinos, barcos, telas, mobiliario, invernaderos, y el control de plagas en edificios (fumigación estructural), y similares.

Las composiciones inventivas se bombean preferiblemente a través de tuberías y sistemas de fumigación existentes diseñados para uso con bromuro de metilo. Las composiciones gaseosas inventivas eliminan los problemas de tuberías obstruidas, depósitos reunidos de productos químicos que están asociados típicamente con el yoduro de metilo líquido, y se pueden purgar fácilmente del sistema. De hecho, la dificultad particular del yoduro de metilo referida a la aplicación de lecho fallida ya no es un problema debido a que las composiciones azeotrópicas o similares a un azeótropo inventivas, como el bromuro de metilo, están presentes como un gas a temperatura ambiente y se mueven fácilmente a través de la tubería de aplicación de un sistema de bromuro de metilo existente. Además, las composiciones azeotrópicas o similares a un azeótropo inventivas tienen una eficacia medioambiental y espectro de actividad muy similares al bromuro de metilo, a la vez que también muestran un bajo potencial de degradación del ozono. De este modo, las composiciones inventivas sirven efectivamente como un sustituto exactamente equivalente del bromuro de metilo.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de fumigación. Según este procedimiento, se proporciona un fumigante que comprende una composición azeotrópica o similar a un azeótropo según la presente invención. El fumigante comprende preferiblemente o consiste esencialmente en las composiciones azeotrópicas o similares a un azeótropo explicadas más extensamente más arriba. El fumigante se aplica entonces a un material a fumigar, y se aplica preferiblemente en forma de un gas. En una realización preferida, la aplicación del fumigante se lleva a cabo con una temperatura ambiente de alrededor de 0°C a alrededor de 50°C. El fumigante se puede aplicar a una variedad de diferentes materiales a fumigar, en una variedad de aplicaciones de fumigación como se describe anteriormente. En una realización preferida, el fumigante se aplica al suelo. En una realización preferida adicional, el fumigante se aplica a madera. En todavía otra realización preferida, el fumigante se aplica a una superficie de un edificio.

Los siguientes ejemplos no limitantes sirven para ilustrar la invención. Se apreciará que las variaciones en proporciones y alternativas en elementos de los componentes de la invención serán manifiestas para los expertos en la técnica y están dentro del alcance de la presente invención.

EJEMPLO 1

Se usó un ebulómetro que consiste en un tubo de vacío encamisado, con un condensador en la parte superior, que está equipado además con un termómetro de cuarzo. Se cargaron alrededor de 22 g de HFC-245fa al ebulómetro, y después se añadió yoduro de metilo en incrementos medidos pequeños. Se observa una depresión de la temperatura cuando se añade yoduro de metilo a HFC-245fa, indicando que se forma un azeótropo binario de punto de ebullición mínimo. La presión atmosférica medida fue 14,50 psia. Desde más de alrededor de 0 hasta alrededor de 60 por ciento en peso de yoduro de metilo, el punto de ebullición de la composición cambió a alrededor de 3°C o menos. Se estudiaron las mezclas binarias mostradas más abajo en la Tabla 1, y el punto de ebullición de las composiciones desde 10% en peso de CH₃I hasta alrededor de 60% en peso de CH₃I cambió menos de alrededor de 0,5°C. Las composiciones muestran propiedades azeotrópicas y/o similares a las azeotrópicas a lo largo de este

intervalo.

Tabla 1

% en peso de CH ₃ I	% en peso de HFC-245fa	Temp. (°C)
0,00	100,00	14,83
0,54	99,46	14,60
1,61	98,39	14,19
4,69	95,31	13,55
9,40	90,60	12,94
14,48	85,52	12,62
19,02	80,98	12,50
23,10	76,90	12,46
26,79	73,21	12,42
30,14	69,86	12,40
33,20	66,80	12,43
36,01	63,99	12,45
38,99	61,01	12,47
41,71	58,29	12,48
44,54	55,46	12,50
47,10	52,90	12,51
49,44	50,56	12,53
51,58	48,42	12,53
53,54	46,46	12,55
55,57	44,43	12,55
57,43	42,57	12,56

EJEMPLO 2

- 5 Se combinan yoduro de metilo y HFC-245fa para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo según la presente invención. La composición se aplica como fumigante a un campo antes de plantar en el suelo, mediante inyección a través de tubos montados en vástagos que son extendidos en el suelo, seguido del recubrimiento del suelo con una película de plástico. El fumigante se aplica a una tasa de emisión suficiente para librar al suelo de cualesquiera enfermedades y plagas encontradas en él. Después de que se aplica el fumigante, el
- 10 suelo permanece sin perturbar durante un tiempo suficiente para permitir que el fumigante libre al suelo de todos los organismos perjudiciales. Las aplicaciones al suelo incluyen la atención a las condiciones del suelo, tales como un contenido elevado de humedad, temperaturas del suelo por debajo de 13°C/55°F a una profundidad de 20 cm/8 pulgadas, y/o suelos grumosos con un contenido elevado de impurezas vegetales/de malas hierbas. El campo tratado se puede plantar después del tiempo del intervalo de plantación transcurrido.

15 EJEMPLO 3

Se combinan yoduro de metilo, HFC-245fa, y cloropicrina para formar una composición azeotrópica o similar a un

azeótropo según la presente invención. La composición se aplica como fumigante a un campo antes de plantar en el suelo, mediante inyección a través de tubos montados en vástagos que son extendidos en el suelo, seguido del recubrimiento del suelo con una película de plástico. El fumigante se aplica a una tasa de emisión suficiente para librar al suelo de cualesquiera enfermedades y plagas encontradas en él. Después de que se aplica el fumigante, el suelo permanece sin perturbar durante un tiempo suficiente para permitir que el fumigante libre al suelo de todos los organismos perjudiciales. Las aplicaciones al suelo incluyen la atención a las condiciones del suelo, tales como un contenido elevado de humedad, temperaturas del suelo por debajo de 13°C/55°F a una profundidad de 20 cm/8 pulgadas, y/o suelos grumosos con un contenido elevado de impurezas vegetales/de malas hierbas. El campo tratado se puede plantar después del tiempo del intervalo de plantación transcurrido.

EJEMPLO 4

Se combinan yoduro de metilo y HFC-245fa para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo según la presente invención. La composición se aplica como un fumigante a un campo, antes de plantar en el suelo, en agua a través de un sistema de riego por goteo bajo un toldo de plástico. El fumigante se aplica a una tasa de emisión suficiente para tratar de librar al suelo de cualesquiera enfermedades y plagas encontradas en él. Después de que se aplica el fumigante, el suelo permanece sin perturbar durante un tiempo suficiente para permitir que el fumigante libre al suelo de todos los organismos perjudiciales. Las aplicaciones al suelo incluyen la atención a las condiciones del suelo, tales como un contenido elevado de humedad, temperaturas del suelo por debajo de 13°C/55°F a una profundidad de 20 cm/8 pulgadas, y/o suelos grumosos con un contenido elevado de impurezas vegetales/de malas hierbas. El campo tratado se puede plantar después del tiempo del intervalo de plantación transcurrido.

EJEMPLO 5

Se combinan yoduro de metilo, HFC-245fa y cloropicrina para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo según la presente invención. La composición se aplica como un fumigante a un campo, antes de plantar en el suelo, en agua a través de un sistema de riego por goteo bajo un toldo de plástico. El fumigante se aplica a una tasa de emisión suficiente para tratar de librar al suelo de cualesquiera enfermedades y plagas encontradas en él. Después de que se aplica el fumigante, el suelo permanece sin perturbar durante un tiempo suficiente para permitir que el fumigante libre al suelo de todos los organismos perjudiciales. Las aplicaciones al suelo incluyen la atención a las condiciones del suelo, tales como un contenido elevado de humedad, temperaturas del suelo por debajo de 13°C/55°F a una profundidad de 20 cm/8 pulgadas, y/o suelos grumosos con un contenido elevado de impurezas vegetales/de malas hierbas. El campo tratado se puede plantar después del tiempo del intervalo de plantación transcurrido.

EJEMPLO 6

Este ejemplo se refiere a un procedimiento de fumigación estructural. Antes de la fumigación estructural, se apagan o se desconectan todas las llamas abiertas y filamentos de calor incandescentes. Se combinan yoduro de metilo y HFC-245fa para formar una composición azeotrópica o similar a un azeótropo según la presente invención. La aplicación se aplica como un fumigante a estructuras entoldadas o cerradas, durante un período de exposición necesario para librar a la estructura de todos los organismos perjudiciales, seguido de un periodo de aireación suficientemente prolongado para hacer salir al fumigante no usado y cualquier gas de aviso de la estructura. Debido a que la mezcla de yoduro de metilo/245fa es inodora y no irrita los ojos ni la piel, se introducen cantidades en trazas de un agente de aviso (por ejemplo cloropicrina) en la estructura antes de la fumigación, para actuar como agente de aviso. La dosis requerida del fumigante está influida por la temperatura en el sitio de la plaga, la duración del periodo de exposición, el recinto, o la velocidad a la que se pierde el fumigante de la estructura, y la susceptibilidad de la plaga a controlar.

REIVINDICACIONES

1. Una composición azeotrópica o similar a un azeótropo, que comprende una mezcla de yoduro de metilo y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, composición la cual es un gas a temperaturas de alrededor de 30°C o menores.
2. La composición de la reivindicación 1, que tiene un punto de ebullición de alrededor de 8°C a alrededor de 14,5°C.
- 5 3. La composición de la reivindicación 1, que tiene una densidad de alrededor de 1,5 g/cm³ a alrededor de 2,4 g/cm³.
4. Un fumigante que comprende la composición de la reivindicación 1, composición la cual comprende de alrededor de 5 a alrededor de 70 por ciento en peso de yoduro de metilo y alrededor de 30 a alrededor de 95 por ciento en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano; una densidad de alrededor de 1,5 g/cm³ a alrededor de 2,4 g/cm³.
5. Un procedimiento de fumigación, que comprende:
 - 10 a) proporcionar un fumigante que comprende una composición azeotrópica o similar a un azeótropo como se define en la reivindicación 1;
 - b) aplicar el fumigante a un material que se va a fumigar.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el fumigante se aplica en la etapa b) como un gas.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el fumigante se aplica al suelo en la etapa b).
- 15 8. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el fumigante se aplica a madera en la etapa b).
9. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el fumigante se aplica a una superficie de un edificio en la etapa b).