

PATENTE DE INVENCION



Case 2012.

253595

253595

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de herbicidas".

=====

Solicitante: UNITED STATES TUBBER COMPANY, entidad norteamericana, residente en Rockefeller Center, 1230 Avenue of the Americas, NUEVA YORK, (N.Y.), EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en herbicidas.

Se ha comprobado que los fosfitos de poli [beta-(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfitos, que son
5. productos químicos nuevos, son mucho más eficaces como

253505



- herbicidas de preemergencia y tienen una actividad residual muy superior a los fosfitos conocidos de poli[β -(4-clorofenoxi)etilo] y a los fosfitos de poli[β -(2,4-diclorofenoxi)etilo] que se describen en la patente canadiense n^o 568.283, fechada el 30 de diciembre de 1958 y concedida a Walter D. Harris y a Alberto W. Feldman, de la que este invento es una mejora. La actividad residual y la reducción en el ataque de las plantas agronómicas aumentadas, o "salvaguardia" de los fosfitos de poli(clorofenoxi)etilo por la introducción de un grupo 2-metilo en el radical fenilo son fenómenos completamente inesperados.

- Los compuestos a que este invento se refiere, pueden prepararse haciendo reaccionar una mol de tricloruro de fósforo con tres moles de beta-(2-metil-4-clorofenoxi) etanol en un disolvente inerte, tal como benceno, xileno o un hidrocarburo clorado. En ausencia de un aceptor de ácido, se forma el bis-fosfito. Empleando tres moles de una amina terciaria como aceptor de ácido, tal como la piridina o la dimetilánilina, se forma el tris-fosfito.

En los ejemplos 1 y 2 se describen ejemplos específicos de la preparación de los compuestos a que este invento se refiere.

25. EJEMPLO 1.

Preparación de tris-[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

- A una solución de beta-(2-metil-4-clorofenoxi) etanol (186 g., 1 mol) y dimetilánilina (121 g., 1 mol) en 400 g. de nafta seca disolvente, se añadió lentamente

253595



- una solución de PCl_3 (45,2 g., 0.33 mol) en 100 g. de disolvente de nafta seca. La mezcla se agitó cuidadosamente durante la adición, y la temperatura se conservó inferior a 25°C . controlando el ritmo de adición del PCl_3
5. y enfriando en un baño de hielo. El cloruro de dimetil-anilina empezó a precipitarse inmediatamente después de iniciar la adición. Se continuó la agitación durante 45 minutos después de terminar la adición. El precipitado se filtró y se lavó con disolvente de nafta seco. El
20. filtrado combinado se concentró a presión reducida, a una temperatura del recipiente de $148^\circ\text{C}/1-2$ mm. Se obtuvo un rendimiento de 93% (182 g.) de líquido viscoso incoloro. Índice de refracción \sqrt{n}_D^{20} 1.5640. Análisis : teórico, 18,15% Cl; encontrado 18.40% Cl.
15. EJEMPLO 2.
- Preparación de bis- β -(2-metil-4-clorofenoxi)etilfosfito.
- Se disolvieron 15 g. (0,08 mol) de beta-(2-metil-4-clorofenoxi) etanol en 10 c.c. de benceno frío.
20. Se hizo pasar una corriente rápida de dióxido de carbono a través de la solución (para arrastrar el HCl formado en la reacción siguiente). Se añadió gota a gota tricloruro de fósforo (3,65 g., 0,0265 mol) a un ritmo tal que la mezcla de reacción podría mantenerse a $10-15^\circ\text{C}$. por
25. un baño de hielo. La corriente de CO_2 se conservó durante 2 horas mientras la mezcla de reacción se mantenía a $0-5^\circ\text{C}$. A continuación, la reacción se interrumpió a una temperatura del recipiente de 230°C . a 0,5 mm. El residuo era un líquido viscoso que luego
30. se solidificó. El producto cristalizado fundía a $25-30^\circ\text{C}$.

253595 20



y pesaba 6,5 g. (rendimiento 58%). Análisis, teórico 16,9% Cl, encontrado 16,5% Cl.

- Los productos químicos de este invento, pueden aplicarse en forma de polvos cuando se mezclan con un
5. portador o carga sólido y pulverizado, tal como distintos silicatos minerales, por ejemplo mica, talco, pirofilita y arcillas. Los productos químicos pueden mezclarse con agentes de dispersión de superficie activa, tal como concentrados herbicidas, para facilitar la emulsificación
10. en agua y mejorar las propiedades de mojadura cuando se utilizan como rociados o pulverizaciones. Estos agentes de superficie activa, pueden ser aniónicos, no-iónicos, o catiónicos, como se indica en la patente norteamericana nº 2.556.665. Los productos químicos pueden mezclarse con
15. un portador o sostén junto con un agente de superficie activa, de tal modo que pueda obtenerse un polvo susceptible de mojarse que pueda aplicarse directamente, o que pueda agitarse con agua para aplicarlo de este modo.

EJEMPLO 3.

20. El aumento de eficacia de los productos químicos de este invento como herbicidas de pre-emergencia, se ilustra en el siguiente ensayo:
- Se prepararon separadamente dispersiones acuosas, a una concentración de 1%, o sea 10.000 partes por
25. millón (ppm.), de tris [beta-(2-metil-4-clorofenoxi)etil] fosfito (preparación A), tris [beta-4-clorofenoxi)etil] fosfito (preparación X), y tris [beta-(2,4-diclorofenoxi)etil] fosfito (preparación Y), añadiendo 2 g. del producto químico y 2 ml. de benceno y 0,07 ml. de un agente de
30. dispersión no-herbicida y de superficie activa (producto



1959

253595

- de condensación de óxido de etileno con aceite de ricino) a agua, formando un volumen total de 200 ml. Partes de estas preparaciones se diluyeron con agua a concentraciones de 250, 125, 62, 25 y 12,5 ppm. Con 80 ml. de cada
5. preparación se regó la superficie de una mezcla de suero arenoso, en tiestos separados de material plástico de 15 cm., inmediatamente después de la siembra de una mezcla de plantas perjudiciales. Las proporciones de aplicación de los distintos productos químicos fueron
 10. 10, 5, 2,5, 1 y 0,5 libras por acre respectivamente para las concentraciones de 250, 125, 62, 25 y 12,5 ppm. Se hicieron comprobaciones con agua y con agua que contenía la misma cantidad de benceno y agente de superficie activa que figuraba en las preparaciones
 15. anteriores. Los tiestos se colocaron en un invernáculo y se regaron diariamente desde el fondo, o tan a menudo como fué necesario para mantener húmeda la superficie del suelo. Las semillas plantadas comprendían pigweed (*Amaranthus* spp.), carricera (*Setaria* spp.), crabgrass (*Digitaria* spp.), lamb's quarter (*Chenopodium* spp.), ragweed (*Ambrosia* spp.), verdolaga (*Portulaca* spp.), quickweed (*Galinsoga* spp.) y barnyard grass (*Echinochloa* spp.).
 20. Dos semanas después de la plantación, se evaluaron los tratamientos por el porcentaje de control de las hierbas perjudiciales de las dos utilizadas, sobre la base de 0% de control para las comprobaciones (el crecimiento de las hierbas era el mismo para el agua, y para el agua que contenía el benceno y el agente de superficie activa) y control 100% para la ausencia
 - 25.
 - 30.

253505



completa de hierbas perjudiciales.

La tabla siguiente muestra el control de hierbas perjudiciales de las preparaciones A, X e Y en las distintas condiciones de aplicación.

5. Grado de aplicación (libras/acre)	Porcentaje de control de hierbas perjudiciales					
	A		X		Y	
	Grassy	Broad Leaf	Grassy	Broad Leaf	Grassy	Broad Leaf
10	100	100	97	97	98	97
5	98	100	95	95	97	98
10. 2.5	97	100	80	80	95	97
1.0	97	95	60	60	80	80
0.5	60	60	20	20	60	60

De la tabla anterior se desprende que considerando el nivel requerido para dar el 95% de control de las hierbas perjudiciales, el compuesto A de este invento es muchas veces más activo como herbicida que los compuestos X e Y. El compuesto A de este invento proporciona un control del 95% de las hierbas perjudiciales con una proporción de una libra/acre, mientras que para ellos se necesitan proporciones de aplicación de 5 libras/acre con la preparación X y 2,5 libras/acre con la preparación Y de la patente canadiense nº 568.283, concedida a Walter D. Harris y Alberto W. Feldman, con fecha 30 de diciembre de 1958.

El bis(beta-2-metil-4-clorofenoxi)-etilfosfito (preparación B), es equivalente en la actividad herbicida de pre-emergencia al tris(beta-(2-metil-4-clorofenoxi)etilfosfito (preparación A). En los ensayos con preparaciones A y B análogos a los anteriores, el control de

253593



1959

los productos A y B en distintas proporciones de aplicación, se indica en la tabla siguiente.

Grado de aplicación (libras/acre)	Porcentaje de control de hierbas perjudiciales			
	A		B	
	Grassy	Broad Leaf	Grassy	Broad Leaf
5.	10	100	100	100
	5	100	100	100
	2.5	100	100	97
	1.75	97	100	97
10.	0.88	90	100	100

EJEMPLO 4.

La enorme reducción de daños a las cosechas agronómicas, o salvaguardia por el empleo de los productos químicos de este invento, se aclaran con el ensayo siguiente:

15. En este ensayo se utilizaron dispersiones acuosas de 10.000 ppm. de las preparaciones A, X e Y, preparadas como en el ejemplo 3. Partes de estos materiales se diluyeron con agua a 5.000; 2.500; 1.200;

20. 600; 300 y 150 ppm. Plantas de tomate de la variedad Clark's Especial Early, de 11 a 12,5 cm. de alto, cultivadas en cestas de 10 cm. de diámetro en el invernáculo, se pulverizaron al máximo con cada una de las concentraciones de los productos químicos,

25. utilizando un rociador o pulverizador de pintura De Vilbis, a 1,20 m. de distancia de la planta, y prolongando la pulverización durante 20 segundos a

253595



- 1,4 kg/cm² de presión absoluta. Las proporciones de aplicación de los distintos productos químicos, fueron 20, 10, 5, 2,5, 1,2, 0,6 y 0,3 libras/acre respectivamente, para las concentraciones de 10.000, 5.000, 2.500, 1.200, 600, 300 y 150 ppm. Se realizaron comprobaciones con agua y con agua que contenía la misma cantidad de benceno y de agente de superficie activa que en las preparaciones de las dispersiones de los productos químicos. Inmediatamente después de la pulverización, las plantas se colocaron en una cámara a 75°C. y con una humedad relativa de 100%, durante 16 horas y luego se devolvieron al invernáculo. Las plantas se regaron diariamente o tan a menudo como fué preciso para mantener húmeda la superficie del suelo.
5. Dos semanas después de la pulverización, se evaluaron los tratamientos para los deterioros en las plantas de tomate, o sea la fitotoxicidad y la severidad del efecto formativo. La fitotoxicidad se midió sobre la base del porcentaje de destruido en la planta. La severidad del efecto formativo se graduó de 0 a 5 siendo 0 = nulo, 1 = trazas, 2 = ligera, 3 = moderada, 4 = severa, 5 = máxima severidad posible. Los ensayos o comprobaciones utilizando agua y agua con benceno y agente de superficie activa, acusaron una fitotoxicidad de 0 y un efecto formativo nulo.
10. 15. 20. 25.

La tabla siguiente indica las fitotoxicidad y la severidad del efecto formativo de los productos químicos A, X e Y a distintas proporciones de aplicación.

253595



Grado de aplicación (libras/acre)	Fitotoxicidad (%)			Severidad de efecto formativo (0-5)		
	A	X	Y	A	X	Y
20	0	97	100	3.0	5.0	5.0
10	0	20	20	1.0	4.5	4.5
5.	5	0	6	0	4.5	4.5
2.5	0	0	0	0	4.0	4.0
1.2	0	0	0	0	3.0	3.0
0.6	0	0	0	0	3.0	3.0
0.3	0	0	0	0	3.0	2.5

10. De la tabla anterior se desprende que considerando el nivel de la administración de una libra/acre para el producto químico A, 5 libras/acre para el producto químico X y 2,5 libras/acre para el producto químico Y, para dar un control de 95% de hierbas perjudiciales, el producto químico A de este invento es
15. muchas veces menos perjudicial para la cosecha agronómica que los productos químicos X e Y; el producto químico A no acusó efectos formativos en la proporción de una libra/acre, comparado con los grandes efectos formativos
20. de los productos químicos X e Y a 5 libras/acre y 2,5 libras por acre respectivamente. Además, el producto químico A no acusa defectos formativos ni aún a 5 libras/acre.

EJEMPLO 5.

25. La actividad residual superior de los productos químicos de este invento, se indica en el ensayo siguiente:

Se prepararon, como en el ejemplo 3, dispersiones acuosas a la concentración de 1% de los productos

253595



- tris[βeta-(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito (preparación A), y bis [βeta-(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito (preparación B) de este invento y tris[βeta-(2,4-diclorofenoxi)etil]fosfito (preparación Y) de la
5. patente canadiense nº 558.283, concedida a Walter D. Harris y Alberto W. Feldman, fechada el 30 de diciembre de 1958, diluídas a 2.000 ppm. y se aplicaron al suelo en una serie de tiestos en una proporción de aplicación de 4 libras/acre. En un grupo de los tiestos así trata-
 10. dos con los productos químicos y un grupo de tiestos sin tratar (testigos) se plantaron plantas perjudiciales análogas a las empleadas en el ejemplo 3: El resto de los tiestos sin plantar que se trataron con los productos químicos y algunos de los tiestos de control sin tratar,
 15. se cubrieron con una pieza de película de polietileno para mantener un contenido de humedad relativamente elevado y una temperatura conveniente en el suelo para acelerar la descomposición de los productos químicos. Después de períodos de 3, 5 y 7 semanas, los grupos de
 20. los tiestos sin tratar (testigos) y de tiestos tratados con cada uno de los productos químicos, se retiraron y se plantaron las semillas de plantas perjudiciales. Comparando el porcentaje de control de plantas perjudiciales 2 semanas después de plantar las primitivas
 25. semillas de plantas perjudiciales, y 2 semanas después de los intervalos de 3, 5 y 7 semanas, proporciona una medida de la actividad residual de los compuestos. Los tratamientos de los tres productos químicos, 2 semanas después de la plantación de las semillas de plantas
 30. perjudiciales se evaluaron por el porcentaje de control

253595



de plantas perjudiciales de las dos plantas primeramente mencionadas, sobre la base de control 0% para las comprobaciones sin tratar y de control 100% para la ausencia completa de hierbas perjudiciales.

5. La tabla siguiente muestra el control de hierbas perjudiciales de los productos químicos A, B e Y, 2 semanas después de los períodos de 0, 3 y 5 y 7 semanas, comparando así la actividad residual de los productos químicos a los períodos de 3, 5 y 7 semanas en el suelo en las condiciones del ensayo.

Producto químico	Tipo de hierba perjudicial	Residuo al cabo de semanas			
		0	3	5	7
A	Broad leaf	100	100	100	100
A	Grassy	100	95	96	95
15. B	Broad leaf	100	100	95	100
B	Grassy	100	97	90	96
Y	Broad leaf	97	93	0	0
Y	Grassy	90	82	0	0

20. De la tabla anterior puede verse que la actividad residual de los productos químicos A y B de este invento es muy superior a la actividad residual del producto químico Y de la patente norteamericana nº 2.828.198.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



253595

indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en

5. España: "Procedimiento para la obtención de herbicidas"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos son a base de poli[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

10. 2º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos son a base de tris[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

15. 3º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos son a base de bis[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

4º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos contienen una composición que comprende un poli[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito, y un soporte para el mismo.

20. 5º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos contienen una composición que comprende tris[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito y un soporte para el mismo.

25. 6º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado porque éstos contienen una composición que comprende bis[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito, y un soporte para el mismo.

30. 7º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por comprender un poli[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito, y un agente dis-

253595



persor de superficie activa.

5. 8º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por comprender tris[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito, y un agente de dispersión de superficie activa.

9º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por comprender bis[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito y un agente de dispersión de superficie activa.

10. 10º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por controlarse las hierbas perjudiciales en el suelo y por comprender el tratar éste antes de la aparición de hierbas perjudiciales, con un poli[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

15. 11º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por controlarse las hierbas perjudiciales en el suelo, y por comprender el tratar éste antes de la aparición de las hierbas perjudiciales, con tris[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

20. 12º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas, caracterizado por controlarse las hierbas perjudiciales en el suelo y por comprender el tratar éste antes de la aparición de las hierbas perjudiciales, con bis[β -(2-metil-4-clorofenoxi)etil]fosfito.

25. 13º.- Procedimiento para la obtención de herbicidas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

UNITED STATES RUBBER COMPANY.

L. GOMEZ ACEBO Y MOQUEI

20 NOV. 1959