

A 65378 Case U.S.  
135132 IJ (AMS)



7 ENE. 1963

280264

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 24 de Agosto de 1962, con el N° 280.264

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia 5, Pensilvania, E.U.A., por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"

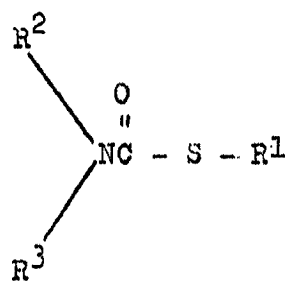
=====

Este invento se refiere a composiciones herbicidas. Más particularmente, se refiere a composiciones que comprenden mezclas de 3',4'-dicloropropionanilida y tiolcarbamatos, tal como aquí se definen.

5 Más específicamente el presente invento se refiere a una composición herbicida, caracterizada por el hecho de que comprende, como componentes esenciales, una mezcla de 3',4'-dicloropropionanilida y, por lo menos, un tiolcarbamato de la fórmula :



7



280264

5  
10  
15  
20  
25  
30

donde R<sup>1</sup> es un grupo alcoholo, alqueno, cianoalcoholo, alcoxialcoholo o alcoholtilalcoholo, teniendo cada uno no más de 5 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo de 5 ó 6 átomos de carbono, un grupo bencilo o fenilo; R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, cuando se consideran individualmente, son cada uno un grupo alcoholo, haloalcoholo, cianoalcoholo, hidroxialcoholo, alqueno, haloalqueno o alcoxialcoholo, teniendo cada uno no más de 5 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno, o un grupo cicloalcoholo de 5 ó 6 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> puede ser además un grupo bencilo o fenilo, mientras que R<sup>3</sup> puede ser además un grupo furfurilo o el grupo -C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(R<sup>2</sup>)NC(O)SR<sup>1</sup> donde n tiene un valor de 2 ó 3 y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen la significación dada arriba, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, cuando se consideran conjuntamente, forman un radical alifático divalente que, junto con el átomo de nitrógeno, forman un anillo morfolino, pirrolidino o piperidino, estando presentes dicha 3',4'-dicloropropionanilida y dicho tiolcabamato en la composición en cantidades y proporciones suficientes para proporcionar, en presencia uno de otro, el control del desarrollo de semillas de malas hierbas, plantas jóvenes de malas hierbas en germinación, plantas jóvenes de malas hierbas y plantas desarrolladas de -

280264



malas hierbas.

El agricultor, el horticultor, o cualquier otro --  
cultivador de plantas útiles y convenientes necesita un --  
arsenal de herbicidas para enfrentarse con numerosos ca--  
5 sos diferentes en los que tiene que combatir la vegetación  
indeseable. Un herbicida ideal sería aquel que diera un --  
control selectivo de la maleza durante una temporada com--  
pleta, con una sola aplicación. Tendría que ser capaz de  
combatir toda la maleza corriente, matarla en forma de se  
10 milla, semilla en germinación, planta joven o planta esta  
blecida y al mismo tiempo ser tolerado por varios tipos --  
de cosechas. Lo mismo que sucede con los ideales en gene--  
ral, no es de esperar que un herbicida ideal semejante sea  
fácil de lograr, si es que se logra en absoluto. Desde --  
15 luego, puede decirse que actualmente no existe ningún her--  
bicida que llegue siquiera a acercarse a estas exigencias.  
Hemos encontrado, de modo sorprendente, un camino para --  
acercarnos a este ideal mediante la mezcla de dos tipos --  
de materiales herbicidas. Las nuevas y mejoradas propieda--  
des herbicidas de la composición resultante no podrían pre  
20 decirse a base de las propiedades conocidas de los compo--  
nentes individuales.

La preparación y uso como herbicida de la 3',4'-di  
cloropropionanilida están descritas en las patentes espa--  
25 ñolas números 246.858 y 275.364. La reacción de la 3,4--  
-dicloroanilina con haluros de propionilo, anhídrido pro--  
piónico o ácido propiónico, produce 3',4'-dicloropropiona--  
nilida, compuesto que es extraordinariamente eficaz como  
herbicida selectivo. Se encuentra disponible en el comer--  
30 cio una formulación de 3',4'-dicloropropionanilida con el

280264



nombre registrado de STAM T-34. Se usa como herbicida selectivo para la maleza que crece entre granos cereales, -  
incluyendo arroz, varias cosechas de solanáceas, algunas  
legumbres perennes, maíz, lino, césped, fresas, caña de -  
5 azúcar, pifia y otras cosechas. El control de la maleza --  
herbácea y de un cierto número de malas hierbas dicotile-  
dóneas se consigue por aplicación a la maleza poco antes  
de su emergencia. Se ha encontrado necesario matar la ma-  
leza antes de que lignifique. Esto puede exigir, a lo lar-  
10 go de una temporada de desarrollo, aplicaciones repetidas  
y algunas veces frecuentes.

Con la mayoría de los tipos de herbicidas, se ha -  
encontrado difícil, si no imposible, obtener un control -  
de la maleza durante la temporada completa, con una única  
15 aplicación. No todas las semillas de la maleza germinan -  
al mismo tiempo y, según sea el contenido de humedad del  
suelo, la competencia de cosechas establecidas, y otros -  
factores, habrá siempre nueva maleza que aparezca como --  
plantas jóvenes germinando. Por consiguiente, se compren-  
20 de que exista una necesidad real de prolongar la acción -  
herbicida y aumentar el control residual de la maleza y,  
de este modo, se reduciría el número de rociados necesaa-  
rios por temporada, con la consiguiente economía. Esta ne-  
cesidad se aplica en general a las amidas de ácidos N-3,4-  
25 -diclorofenilgrasos o N-3-cloro-4-metilfenilgrasos. Uno -  
de los resultados conseguidos por este invento es un me--  
dio de prolongar la acción de los rociados herbicidas que  
contienen cloroanilidas, en particular 3',4'-dicloropro--  
pionanilida.

30 Existen casos en los que sería conveniente moderar



la fitotoxicidad de la 3',4'-dicloropropionanilida para -  
cosechas clásicas establecidas y, no obstante, combatir -  
la maleza que crece entre las mismas. En tales casos, la  
diferencia entre la dosificación tolerada por la cosecha  
5 y la necesaria para conseguir un control adecuado de la -  
maleza en la cosecha, es pequeña. Por consiguiente, este  
margen de seguridad está en un equilibrio bastante delica  
do y puede alterarse fácilmente por cambios insignifican  
tes en el clima, el suelo y otros factores, resultando de  
10 aquí un mayor daño para las cosechas que lo conveniente.  
Así, pues, se aspira a encontrar preparaciones herbicidas  
en las que se mejore este margen de seguridad, es decir,  
que se disminuya la fitotoxicidad para las cosechas mien  
tras se aumenta la acción herbicida. Esto se logra mezclan  
15 do 3',4'-dicloropropionanilida con un tiolcarbamato, por  
lo menos, en una proporción tal que se consiga el control  
deseado de la maleza con una dosificación reducida de es  
ta anilida y la fitotoxicidad para la cosecha siga siendo  
no mayor que para esta dosificación reducida de 3',4'-di  
20 cloropropionanilida si se aplica sola. Dicho de otro modo,  
en mezclas de 3',4'-dicloropropionanilida y un tiolcarbama  
to, el componente dominante, en cuanto se refiere a la to  
lerancia de la cosecha, es la anilida. Además, mediante -  
el uso de tales mezclas se puede conseguir un control prác  
25 tico y económico de la maleza a dosis de tratamiento meno  
res y en tiempos de aplicación menos críticos de 3',4'-di  
cloropropionanilida que cuando se usa ésta sola.

La solicitante ha tropezado con varias dificulta--  
des al intentar combinar 3',4'-dicloropropionanilida con  
30 otros herbicidas, y sólo pueden usarse unos pocos ti

280264



pos escogidos de estos últimos para dar las composiciones herbicidas mejoradas que se desean. Al intentar la combinación de 3',4'-dicloropropionanilida con otros agentes - que presentan acción herbicida, se encontró que una gran parte de los mismos eran incompatibles. La incompatibilidad se manifestó por lo menos de una de varias maneras; - muchas veces, uno de los componentes, por lo menos, quedaba como precipitado insoluble sin que pudiera encontrarse ningún disolvente mutuo que diera una formulación homogénea; en otros casos, se separan alguna parte o partes de la formulación terminada, dando lugar, por ejemplo, a la formación de un sólido precipitado, o un gel, o una separación en capas líquidas; en algunos casos, una incompatibilidad química daría como resultado la descomposición -- por lo menos de uno de los componentes; o una incompatibilidad biológica se manifestaría por que un herbicida neutralizaría, al menos en parte, el efecto del otro. Igualmente, la 3',4'-dicloropropionanilida es un producto químico relativamente insoluble, cuya formulación es bastante exigente, siendo necesario elegir otro herbicida para combinar con ella, que no altere desfavorablemente sus características de solubilidad, y preferiblemente, que dé una solubilidad incrementada y acción copulante.

Las composiciones que cumplen las exigencias antes citadas se obtienen mezclando 3',4'-dicloropropionanilida y, por lo menos, un tiolcarbamato, tal como se describe - en las patentes americanas números 2,887,372, 2,901,498-9, 2,913,325-8, 2,916,369-70, y 2,992,091 y en las patentes británicas números 362.548.

Así, pues, las composiciones del presente invento

28 0264



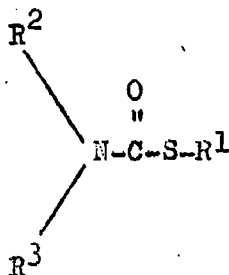
son muy ventajosas porque prolongan el control de la maleza en relación con el de cualquiera de sus dos componentes esenciales, permiten una reducción en el número de aplicaciones herbicidas necesarias por temporada, proporcionan mayor tolerancia de las cosechas a los tiolcarbamatos y -  
5 permiten mayor libertad en el tiempo de aplicación de los herbicidas.

En general, los tiolcarbamatos se usan para combatir la maleza herbácea y cierta maleza de hoja ancha, pero el tiempo de su aplicación resulta crítico. Entre la -  
10 maleza susceptible figura la hierba de patio de granja, la hierba "azul" (Poa), garrancuelo, "nut grass", carricera, alcandía, avena loca, "sandspur", ortiga "muerta" armuelle silvestre, tártago inclinado, y quenopodio, en tanto que  
15 las pamplinas, la mostaza silvestre, el llantén, la verdo laga, la bolsa de pastor, y la hoja de "terciopelo" son sólo moderadamente susceptible, y el rábano silvestre, el dondiego de día y el zuzón son resistentes. Entre las cosechas que han demostrado poseer resistencia están: legum  
20 bres forrajeras, frijoles, maíz, coles, tomates, berenjenas, cebollas, rábanos, fresas y trébol de pie de pájaro. Por otra parte, el algodón, las cucurbitáceas, las verduras hojosas, los guisantes y las coles (Matthiola) han resultado sólo moderadamente resistentes a los tiolcarbama-  
25 tos tal como hasta ahora se han aplicado, mientras que la cebada, el trigo, el frijol de lima, el trigo sarraceno, algunas especies de "fesque", pimienta, menta, "rye grass", hierba "bent" (Agrostis) hierba "Sudan", y varios sorgos, han resultado susceptibles. Así, pues, se ve que hay ma--  
30 las hierbas que no son susceptibles al control por tiol--



carbamatos y que hay cosechas que resultan perjudicadas -  
 por ellos. Igualmente, como, los tiolcarbamatos son éste-  
 res y, por tanto, fácilmente expuestos a hidrólisis o a --  
 otras formas de descomposición bajo las condiciones de uso,  
 5 su estabilidad química puede resultar deficiente y, enton-  
 ces, estos materiales, como tales, duran poco. Por otra --  
 parte, en muchos casos, se necesitan dosificaciones exce-  
 sivas de tiolcarbamatos para conseguir un grado de control  
 de la maleza incluso moderado. Para algunas aplicaciones,  
 10 se han recomendado dosificaciones que suben hasta varios -  
 cientos de kilogramos por 40 áreas.

Los tiolcarbamatos eficaces pueden representarse --  
 con la fórmula general



15

20

donde  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  tienen la significación dada arriba.

25

Los tiolcarbamatos que se elijan en cada caso par-  
 ticular dependerán de la cosecha de que se trate, de las  
 clases de malas hierbas que haya que combatir, del tipo -  
 de suelo, y de otros factores ambientales. Para los fines  
 de este invento, se prefieren los tiolcarbamatos que son  
 líquidos a temperatura ambiente, ya que, en estas condi-  
 ciones, el tiolcarbamato funciona fácilmente como funden-  
 te o disolvente para la 3',4'-dicloropropionanilida.

30

Son representativos de la fórmula estructural ante-  
 rior:





Para uso directo en aplicaciones herbicidas, es --  
conveniente mezclar 3',4'-dicloropropionanilida y por lo  
menos un tiolcarbamato en formulaciones tales como concen-  
trados en emulsión, polvos mojables, granulados o polvos  
5 para espolvorear. En estas formulaciones, la relación de  
3',4'-dicloropropionanilida a tiolcarbamato es 5:1 a 1:10,  
en peso, pero las relaciones preferidas están compendi--  
das entre 1:1 y 1:3.

Se prepara un concentrado en emulsión disolviendo  
10 3',4'-dicloropropionanilida y el tiolcarbamato o mezcla -  
de tiolcarbamatos en un disolvente mutuo al que se añade  
un emulsificador o emulsificadores. Pueden encontrarse di-  
solventes adecuados para uso en la preparación de estos -  
concentrados en emulsión en los disolventes orgánicos de  
15 las clases hidrocarburo, hidrocarburo clorado, cetona y -  
éster, tal como xileno, naftas, dicloruro de etileno, ace-  
tona, ciclohexanona, isoforona, y ftalato de dimetilo, y  
mezclas de éstos. Son disolventes preferidos las cetonas  
o las mezclas cetona-hidrocarburo. Los agentes emulsifican-  
20 tes empleados son surfactantes de los tipos aniónico, ca-  
tiónico o no iónico, o mezclas de los mismos. Como típi--  
cos de los surfactantes aniónicos, están los sulfatos de  
sodio y alcohol graso, los alcohilbencenosulfonatos de --  
clacio, y los dialcohilsulfosuccinatos de sodio; como tí-  
picos de los catiónicos, los cloruros de (alcohilo alto)  
25 dimetilbencilamonio; y como típicos de los no iónicos, --  
los productos de condensación de óxido de etileno con al-  
coholes grasos, alcohilfenoles, mercaptanos, o ácidos gra-  
sos, tal como octilfenoxipodlietoxietanol, donde hay de 8  
30 a 100 grupos éter, y polietoxi-compuestos análogos prepa-

28 0264



rados con otros grupos hidrófilos, incluyendo ésteres de ácidos grasos de cadena larga y manitan o sorbitan, que se hacen reaccionar con óxido de etileno.

5           Para los tiolcarbamatos que son líquidos, puede -- prepararse una solución de 3',4'-dicloropropionanilida en el tiolcarbamato, en la que no es necesario disolvente -- auxiliar y se añade emulsificador a dicha solución. Esto constituye el envasado más económico que puede prepararse.

10           Pueden prepararse concentrados en emulsión que con tengan de 0,453 kg a 2,721 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida y aproximadamente de 2,721 kg. a 0,453 kg. del tiolcarbamato por cada 3,785 litros.

15           Las composiciones siguientes son típicas de formulaciones de concentrado en emulsión cuando se usan disolventes.

Partes /100 partes total

Mezcla de :

3',4'-dicloropropionanilida-tiolcarbamato	20 a 75
20   Disolvente	23 a 78
Agente emulsificante	2 a 10

25           Las formulaciones en polvo mojable comprenden 3',4'-dicloropropionanilida y un tiolcarbamato, según se ha definido, en mezcla con un vehículo sólido, junto con agentes tensoactivos que dan a este tipo de formulación su mojabilidad, disperseabilidad, y esparcibilidad. Son vehículos sólidos adecuados para la preparación de estas formulaciones de polvo mojable los que se han hecho agrónomicamente adecuados mediante dispositivos de pulverización, -

30

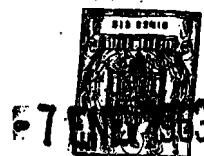
28 0264



5 pudiendo ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Son ve-  
hículos orgánicos adecuados: la harina de madera, nuez o  
soja, o el polvo de tabaco, y, entre los inorgánicos figu-  
ran: las arcillas de los tipos de la mont-morillonita ( ben-  
tonita ), caolinita, o tierras decolorantes; sílices, tal  
como tierras de diatomeas; silicatos, como, por ejemplo, -  
talco, pirofilita, o silicatos alcalinotérreos y carbona-  
tos de calcio y magnesio. Se añade un surfactante o mez-  
cla de surfactantes en una cantidad de 1 a 10 por ciento  
10 en peso de la formulación en polvo mojable. Como agentes  
dispersantes están: formaldehidonaftalenosulfonato sódico,  
ligninasulfonato sódico, o N-metil-Nalcohol(alto)-taura--  
tos de sodio. Entre los agentes humectantes útiles para --  
este fin se incluyen: alcohil(alto)-arilsulfonatos, tal co-  
15 mo dodecilibencenosulfonato cálcico, sulfatos de alcoholes  
de cadena larga, alcohilfenoxietoxietoxietilsulfonato só-  
dico, dioctilsulfosuccinato sódico, y aductos de óxido de  
etileno con alcoholes grasos o con alcohilfenoles (altos),  
tal como octilfenoxipolietoxietanol en que hay de 8 a 80  
20 grupos éter, y polietoxicompuestos análogos obtenidos a -  
partir de alcohol estearílico. Entre los agentes adhesi--  
vos o de esparcimiento que dan buen resultado figuran ma-  
nitan-laurato de glicerol, o un condensado de poliglice--  
rol y ácido oleico modificado con anhídrido ftálico. El -  
25 contenido de ingrediente activo de los polvos mojables --  
puede estar comprendido entre los límites de 20 y 80%; -  
pero los límites preferidos de concentraciones son de 50  
a 80%.

30 Las siguientes composiciones son típicas para for-  
mulaciones en polvo mojables:

28 0264



Partes /100 partes total

	Ingredientes activos	20 a 80
	Vehículo	10 a 79
5	Surfactante (o surfactantes)	1 a 10

10 Se preparan concentrados en polvo incorporando la mezcla de 3', 4'-dicloropropionanilida y un tiolcarbamato, por lo menos, en un vehículo sólido, tal como arcillas finamente divididas, talco, sílice, y silicatos sintéticos, carbonatos alcalinotérreos, y diluyentes de origen natural, tal como polvo de tabaco o harina de cáscara de nuez. Se preparan formulaciones granulares a partir de vehículos sólidos de tipo análogo, a excepción de que el tamaño de partícula es mayor, es decir, entre los límites

15 de malla 15 a 60. Puede incorporarse una pequeña cantidad de agente dispersante en estas formulaciones sólidas. La concentración de ingredientes activos en estas formulaciones granulares o en polvo puede estar entre 2 y 15%.

20 Como tipo de vehículo, pueden usarse fertilizantes tales como sulfato amónico, u otras sales amónicas, urea, fosfatos de calcio, cloruro potásico, sangre seca, y harina de carne. Los materiales fertilizantes pueden rebajarse con diluyentes sólidos corrientes o con vehículos granulares.

25

30 Se verá, por lo dicho anteriormente, que las composiciones de este invento pueden contener de 10% a 98% de vehículo basado sobre el peso total de la composición, dependiendo de que esté en forma de un concentrado en emulsión, un polvo mojable, un polvo para espolvorear o una



formulación granular.

Un método particularmente conveniente para la preparación de formulaciones sólidas consiste en disolver la 3',4'-dicloropropionanilida y el tiolcarbamato (se prefieren tiolcarbamatos sólidos) en un disolvente volátil, tal como acetona, aplicar esta solución sobre el vehículo sólido con mezclado intenso, y luego separar el disolvente dejándolo evaporar a presión normal o a presión reducida. Otro método consiste en aplicar la mezcla de ingredientes activos en estado fundido, por ejemplo, por rociado.

En los ejemplos que siguen, se dan detalles de formulaciones típicas que se presentan con fines ilustrativos pero no limitativos. Las partes se refieren a peso, mientras no se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1

Se agitaron 45 partes de 3',4'-dicloropropionanilida con 45 partes de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo hasta que se disolvieron. Sobre la solución resultante de color pardo, se añadieron 10 partes de un emulsificador - que contenía 30% de octilfenoxipolietoxietanol, con unos 70 grupos etoxi; 30 % de dodecibencenosulfonato cálcico; 20% de metanol, y 20% de xileno. Esto dió un concentrado de emulsión que contenía aproximadamente 1,567 kg. de cada uno de los dos ingredientes activos por cada 3,785 litros.

#### Ejemplo 2

Se preparó un concentrado en emulsión de 3',4'-di-

28 0264



5 cloropropionanilida disolviendo 25 partes de esta anilida en una solución de 53 partes de xileno, 14 partes de isoforona, 2 partes de metanol, 3 partes de octilfenoxipolietoxietanol que contenía 70 grupos etoxi, y 3 partes de dodecibencenosulfonato cálcico. Esto dió una solución de color pardo oscuro, sobre la que se añadieron 37,5 partes de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo. El concentrado en emulsión resultante contenía los dos agentes activos en la relación de 2:3

10 Se prepararon de la misma manera concentrados en emulsión empleando, en lugar de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo, el mismo peso de cada uno de los siguientes tiolcarbamatos: N,N-dibutiltiolcarbamato de etilo, N-etil-N-butiltiolcarbamato de propilo, N,N-dietiltiolcarbamato de isobutilo, N,-dipropiltiolcarbamato de amilo, 15 N,N-pentametilenotiolcarbamato de isopropilo, N-propil-N-alil-tiolcarbamato de etilo, N-butil-N-beta-cianoetiltiolcarbamato de metilo, N,N-dialiltiolcarbamato de etilo o N,N-bis-beta-hidroxiethyltiolcarbamato de etilo.

20

### Ejemplo 3

Se preparó un concentrado en emulsión disolviendo 50 partes de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de metoximetilo en 45 partes de xileno y añadiendo sobre esto una mezcla emulsificante constituida por 3,25 partes de octilfenoxipolietoxietanol conteniendo de 9 a 10 grupos etoxi, 0,9 partes de dodecibencenosulfonato cálcico 0,6 partes de metanol, y 0,25 partes de una mezcla de naftaleno metilado comercial. Sobre el producto anterior se añadieron lue 30

28 0264

-7E



5 go 33,3 partes de 3',4'-dicloropropionanilida y la mezcla se agitó hasta que resultó una solución homogénea. Cada - 3,624 kg. de esta emulsión concentrada contenían 0,906 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida y 1,359 kg. de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de metoximetilo.

Ejemplo 4

10 Una mezcla de 45 partes de 3',4'-dicloropropionanilida, 45 partes de N,N-diisopropiltiolcarbamato de 2,3-dicloroalilo, 23 partes de isoforona, 20 partes de xileno, 3 partes de metanol, 4,5 partes de octilfenoxipoli-etoxietanoI conteniendo 70 grupos etoxi, y 4,5 partes de dodecibencenosulfonato cálcico, se agitó a temperatura ambiente dando un concentrado en emulsión de color pardo.

Ejemplo 5

20 Se preparó un concentrado en emulsión mezclando 75 partes de N,N-diethyltioloarbamato de metiltiomethyl, 50 partes de 3',4'-dicloropropionanilida, 45 partes de xileno, 1 parte de metanol, 2 partes de dodecibencenosulfonato cálcico, y 2 partes de octilfenoxipoli-etoxietanoI conteniendo aproximadamente, 20 grupos etoxi.

Ejemplo 6

30 Se preparó un concentrado en emulsión añadiendo 18 partes de N- $\gamma$ -metoxipropiltiolcarbamato de propilo y 18 partes de N-aliltiolcarbamato de fenilo sobre 28 partes -

28 0264



de xileno, 28 partes de isoforona, 2 partes de metanol, 3 partes de octilfenoxipolietoxietanol con unas 80 unidades etoxi, y 3 partes de dodecibencenosulfonato cálcico, agitando. Esto dió una solución sobre la cual se añadieron -  
5 36 partes de 3',4'-dicloropropionanilida y se continuó -- agitando hasta que se disolvió este sólido. El concentra- do en emulsión resultante, tenía un peso específico de -- 1,03, aproximadamente, a 25° C., y contenía, aproxima- mente, 0,679 kg; de cada uno de los dos tiolcarbamatos, y  
10 aproximadamente, 1,350 kg. de la propionanilida por cada 3,785 litros.

#### Ejemplo 7

15 Se preparó una solución acetónica disolviendo 25 - partes de 3',4'-dicloropropionanilida y 25 partes de tiol carbamato de alilo en 50 partes de acetona y 3 partes de lingninasulfonato sódico muy purificado y 2 partes de oc- tilfenoxipolietoxietanol que tenía 12 grupos éter. Esta -  
20 solución se roció lentamente sobre 47 partes de un silica to de aluminio hidratado refinado en un mezclador de cin- ta. Mientras el mezclador estaba mezclando íntimamente la masa sólida, se dejaban evaporar los vapores de acetona y se eliminaban por la vitrina. La mezcla sólida se micro--  
25 pulverizó luego para dar el tamaño de partícula fina con- veniente para una formulación herbicida de polvo mojable.

#### Ejemplo 8

30 Una mezcla de 25 partes de 3',4'-dicloropropionani

280264



5 lida, 12,5 partes de N-furfuriltiolcarbamato de etilo, --  
12,5 partes de N-3-cloroalil-N-aliltiolcarbamato de buti-  
lo, 47 partes de caolín natural, 3 partes de formaldehído  
naftalenosulfonato sódico, y 5 partes de una mezcla de 40  
partes de octilpolietoxietanol que tenía 10 grupos de éter  
absorbidos sobre 60 partes de carbonato magnésico, se mo-  
lió en un molino de bolas durante cuatro horas. Esta mez-  
cla se micronizó en un molino de frotamiento de aire. El  
producto sólido de color pardo claro, era un polvo moja-  
10 ble que contenía 50% de ingredientes activos.

#### Ejemplo 9

15 Se disolvieron 5 partes de 3',4'-dicloropropionani-  
lida en 5 partes de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo.  
Esta solución parda se atomizó sobre 90 partes de talco -  
en partículas finas mientras se estaba mezclando en un --  
mezclador de cinta durante un período de dos horas. El só-  
lido mezclado se micropulverizó y finalmente se tamizó pa-  
20 ra dar una formulación de polvo activo al 10% que tenía -  
un tamaño de partícula promedio de dos micrones.

25 Estas composiciones herbicidas pueden aplicarse al  
vuelo sobre áreas que se quieren proteger o aplicarse en  
los alrededores de una cosecha en desarrollo, por ejemplo  
en forma de una banda estrecha. Estas composiciones pue--  
den aplicarse en un rociado dirigido sobre una cosecha en  
desarrollo. Preferiblemente, estas composiciones se apli-  
can después de que han aparecido las malas hierbas. En ge-  
neral, las dosis de aplicación están comprendidas entre -  
30 0,453 kg; y 5,436 kg, de los ingredientes activos por ca-

28 0264



-7E

da 0,4047 Ha., pero los límites preferidos son entre 0,906 kg; y 3,624 Kg. por cada 0,4047 Ha. Los polvos mojables y los concentrados en emulsión se aplican como rociados acuos; es decir, las formulaciones concentradas se mezclan con agua en un tanque antes de rociar sobre el área en -- que se quiere combatir la maleza. Si la máquina de rociao trabaja sobre el terreno, la dosis usual de vehículo es de 37,85 litros a 757 litros por cada 0,4047 Ha., siendo los límites preferidos los de 75,7 litros y 189,25 litros por cada 0,4047 Ha., mientras que, en equipo de rociado aéreo, el volumen de vehículo más usual es de 7,570 litros a 37,85 litros por cada 0,4047 Ha.

Se ha realizado un cierto número de ensayos en campos sobre las composiciones de este invento para demostrar sus ventajas herbicidas. La Tabla I da una lista de materiales ensayados y de los cuales se ha hablado aquí.

TABLA I

Lista de materiales ensayados

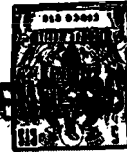
<u>Material</u>	<u>COMPUESTOS</u>
A	3',4'-dicloropropionanilida
B	N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo
25 C	N,N-diisopropiltiolcarbamato de 2,3-dicloroalilo
D	N,N-di-n-propiltiolcarbamato de metoximetilo
E	A + B en la relación 2:3
F	A + C en la relación 1:1
30 G	A + D en la relación 2:3



Los compuestos señalados arriba se formularon como concentrados en emulsión que se extendieron con agua y se aplicaron a volúmenes de vehículo de, aproximadamente, -- 189,25 litros por cada 0,4047 Ha.

5            Como se ha indicado anteriormente, hay varias cosechas que no son tolerantes a los tiolcarbamatos. Un descubrimiento particular de este invento es que, bajo condiciones de uso adecuadas, las combinaciones de la 3',4'-dicloropropionanilida con tiolcarbamatos presentan únicamente la fitotoxicidad para las cosechas que podría predecirse por las propiedades de la 3',4'-dicloropropionanilida y ninguna derivada de los tiolcarbamatos. Hasta ahora, -- los tiolcarbamatos se tenían que aplicar en el momento en que se plantaba la cosecha y, en estas condiciones, los cereales, por ejemplo, no son tolerantes y presentan un elevado grado de fitotoxicidad. Por consiguiente, no ha resultado práctico aplicar tiolcarbamatos a cereales tales como cebada y trigo. Cuando se aplicaron formulaciones de este invento al trigo de primavera en la fase de una a tres hojas a una dosis que proporcionaba 0,453 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida (Material A) y 0,906 kg. de N,N-dipropiltiolcarbamato de etilo (Material B) por cada 0,4047 Ha., se consiguió un control práctico de la maleza sin dañar al trigo. Este mismo resultado se observó sobre arroz y las otras plantas agronómicas anteriormente mencionadas que son tolerantes a la 3',4'-dicloropropionanilida.

25            Otra ventaja digna de citarse de las composiciones de este invento es que la acción herbicida o control de la maleza se extiende durante un período de tiempo prolongado, mayor que el que normalmente se obtiene con los componentes



separadamente, y, por tanto, se elimina la necesidad de -  
 aplicaciones de rociados repetidas. Para demostrar ésto,  
 se realizó un ensayo en campo, que se resume en la Tabla  
 II, utilizando los cereales trigo, avena, cebada y cente-  
 5 no. Estos se plantaron en primavera en hileras de 7,62 m.  
 dos hileras por cosecha, y separaciones de hileras de --  
 20,32 cm. El material A se aplicó 27 días después de plan-  
 tar; los materiales B y C un día después de plantar, y --  
 los materiales E y F, 37 días después de plantar.

10 En la Tabla II se registran los resultados del por-  
 centaje de control de la maleza conseguido en el número -  
 de días que se indica después de haber plantado los cerea-  
 les. Los datos se registran por separado para el control  
 de maleza de dicotiledóneas (Dicots) y monocotiledóneas -  
 15 (Monocots).

TABLA II

Compo- sición	Kg./ Ha.	56 días †		77 días †		93 días †	
		Mono- cots	Dicots	Mono- cots	Dicots	Mono- cots	Dicots
A	0,906	96	92	68	62	70	65
B	1,359	80	55	35	15	15	5
C	0,906	75	0	22	0	5	0
25 E	2,265	99	93	100	97	96	96
	(2A + 3E)						
F	1,812	98	94	99	99	95	93
	(2A + 20)						

† Días después de plantar

% = Por ciento de control  
de maleza en cereales



Se vé que, 3 meses después de plantar los cereales, sigue habiendo control esencialmente perfecto de toda la maleza con las composiciones E y F, no hay control esencialmente con los tiolcarbamatos B y C, y es moderado, pero insuficiente, con 3',4'-dicloropropionanilida. Además las preparaciones A, E y F no produjeron prácticamente ningún daño a los cereales, mientras que B y C ocasionaron un daño entre moderado y severo a plantas germinadas.

Se realizó un segundo ensayo en campo con cereales de manera exactamente igual que la descrita arriba, excepto que todos los tratamientos se aplicaron 37 días después de haber plantado los cereales, y los datos se tomaron en los tiempos que se indican. Los resultados se resumen en la Tabla III.

TABLA III

Compo sición	Kg./ Ha.	56 días †		77 días †		93 días †	
		Mono cots	Dicots	Mono cots	Dicots	Mono cots	Dicots
A	0,906	94	90	55	65	25	35
B	1,359	0	85	0	43	0	18
C	0,906	0	0	0	0	0	0
E	2,265	99	93	100	97	96	96
(2A + 3B)							
F	1,812	98	94	99	99	95	93
(2A + 2C)							

† Días después de plantar

% = por ciento de control de maleza en cereales



También en este caso se consiguió control casi completo de la maleza con las composiciones E y F tres meses después de plantar, mientras que todos los tratamientos con compuestos individuales A, B y C fallaron esencialmente en este tiempo. Igualmente, no se consiguió fitotoxicidad para los cereales con E y F.

Bajo condiciones de empleo que se recomiendan, la 3',4'-dicloropropionanilida, aplicada a razón de 0,906 kg. por cada 0,4047 Ha., dará 80 a 90% de control de maleza durante un período de 3 semanas, y los tiolcarbamatos más activos, a razón de 1,359 kg. a 2,718 kg. por cada 0,4047 Ha. darán control práctico de la maleza hasta unas seis semanas; sin embargo, una combinación de estas dosificaciones de esta propionanilida y un tiolcarbamato dará un control excelente de la maleza durante 3 a 4 meses o sea, prácticamente, durante una temporada completa.

Se realizó un ensayo en campo sobre tomates transplantados con materiales A, B, D, E y G; Los resultados se dan en la Tabla IV.

TABLE IV

Por ciento de control de la maleza en tomates

Compo- sición	kg./ 0,4047 Ha.	<u>Control de la maleza de</u>			
		Monocots	Dicots	Monocots	Dicots
		<u>37 días +</u>		<u>92 días +</u>	

I. Las composiciones A, E y G se aplicaron 29 días después de haber transplantado los tomates, y B y D se aplicaron un día después del transplante.

A	0,906	83	88	30	87
---	-------	----	----	----	----



28 0264



TABLA IV (Continuación)

Por ciento de control de la maleza en tomates

Compo- sición	kg./ Ha.	Control de la maleza de				
		Monocots	Dicots	Monocots	Dicots	
5	0,4047	<u>37 días +</u>		<u>92 días +</u>		
	G	2,265	99	99	80	83
		(2A + 3D)				

10

+ Días después de transplantar

También en este caso, la actividad mucho más pro--  
longada de la combinación de 3',4'-dicloropropionanilida  
con tiolcarbamatos sobre los componentes individuales que  
15 da demostrada. En las Partes I y III de la Tabla IV se de  
muestra ésto, en particular con maleza de tipo de monocotiledóneas, pero con maleza de ambos tipos en la Parte II.  
En todos los casos no hubo daño visible para las plantas  
de tomate.

20

El valor de los tratamiento combinados sobre pata-  
tas se demostró en un ensayo en campo en que se usaron --  
las composiciones A, B, D, E y G. Todos los tratamientos  
se aplicaron como rociados acuosos a una dosis de vehícu-  
lo de 189,25 litros por cada 0,4047 Ha. 32 días después -  
25 de plantadas las patatas. Los datos se registraron 35 días  
después de la fecha de tratamiento. Se resumen en la Tabla  
V.



TABLA V

Por ciento de control de maleza en patatas

Compo- sición	kg./ 0,4047 Ha.	control de maleza	
		Monocots	Dicots
5			
A	0,906	40	75
B	1,359	0	0
D	1,359	0	0
E	2,265	70	90
10	(2A + 3B)		
G	2,265	75	80
	(2A + 3D)		

Se continuó el ensayo y, después de tres meses de la fecha de tratamiento, se seguía todavía obteniendo control práctico de la maleza con el tratamiento combinado E y G, mientras que los tratamientos A, B y D estaban recubiertos con maleza, particularmente la herbácea.

Las combinaciones de 3',4'-dicloropropionanilida y tiolcarbamatos han sido particularmente valiosas en casos en que la maleza grave, tal como "nut grass" ha constituido un problema. La "nut grass" no se combate adecuadamente aplicando a la planta en desarrollo 3',4'-dicloropropionanilida sola (Material A) o aplicando a la planta en desarrollo N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo (Material B) solo, pero una combinación de los dos da un control excelente. En una parcela de ensayo en que la "nut grass" era un problema grave en patatas, se roció tres semanas después de plantar la parcela de ensayo con una composición que suministró 1,359 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida y 2,265 kg. de N,N-di-n-propiltiolcarbamato de -

28 0264



etilo por cada 0,4047 Ha. a un volumen de vehículo de 169,25 litros por cada 0,4047 Ha. Se consiguió un control de "nut grass" durante toda la temporada.

5 Se ha establecido que hay una necesidad definida de nuevos herbicidas que manifiesten alta actividad sobre maleza a dosis bajas de aplicación al mismo tiempo que -- presentan tolerancia mejorada a las cosechas, y que ejercen actividad prolongada, evitando así la necesidad de -- aplicaciones frecuentes.

10 Aunque los tiolcarbamatos son herbicidas útiles, -- tal como se han venido usando hasta ahora requieren un -- tiempo crítico de aplicación, que tiene que ser entre tiempo en que se planta la semilla y antes de la emergencia de la planta joven. Así, pues, el período durante el cual --  
15 los tiolcarbamatos se aplican eficazmente es cuestión de muy pocos días. Cuando se mezcla 3',4'-dicloropropionanilida con tiolcarbamatos, hay una libertad mucho mayor de tiempo de aplicación. Estas composiciones se aplican normalmente a plantas establecidas y el criterio principal --  
20 es que los herbicidas tienen que usarse antes de que las malas hierbas resulten diferenciadas; es decir, lignificadas. En estas condiciones, la aplicación de las composiciones de este invento puede demorarse hasta un mes, por ejemplo, después de plantar y sigue consiguiéndose todavía un  
25 control excelente y prolongado de la maleza.

Otra ventaja es que se pueden usar mezclas de 3', 4'-dicloropropionanilida con tiolcarbamatos sobre cosechas en las que los tiolcarbamatos no podían usarse solos. En las condiciones preferidas de aplicación, es decir, para  
30 las plantas establecidas, el componente dominante de las



mezclas de este invento en cuanto se refiere a la tolerancia de la cosecha, es la 3',4'-dicloropropionanilida. Por consiguiente, es posible usar estas mezclas sobre cosechas tan valiosas y variadas como granos cereales, hierbas forrajeras y césped, pimientos y mentas, y sacar partido de las propiedades herbicidas de los tiolcarbamatos sin daño para las mismas, cosa que hasta ahora no había sido posible.

Cuando se usa 3',4'-dicloropropionanilida sola como herbicida, presenta control de maleza inicial excelente en aquellas cosechas que son tolerantes para la misma a dosis pequeñas económicas, pero, en muchos casos, carece de persistencia, habiendo sido necesarias las reaplicaciones a intervalos cortos, tan pequeños como de tres semanas. Como es natural, por razones económicas, cuanto menor es el número de tratamientos herbicidas necesarios, - tanto mejor. Igualmente, hay casos en que, como sucede en campos de tomates y patatas, los hábitos de crecimiento de la planta son de tal naturaleza que las plantas se extienden sobre el terreno y hacen imposible el trabajo del equipo de campo para aplicar herbicidas o para arrancar la maleza.

Así, pues, ahora se puede prescindir del cultivo a mano y de la eliminación a mano de la maleza.

Las composiciones herbicidas de este invento son - particularmente útiles, puesto que se consigue el control práctico de la maleza con la primera aplicación y dura toda la temporada de crecimiento: hasta cuatro meses. Aparte de por la esterilización del suelo, es poco corriente conseguir una actividad herbicida tan prolongada.

30264  
280264



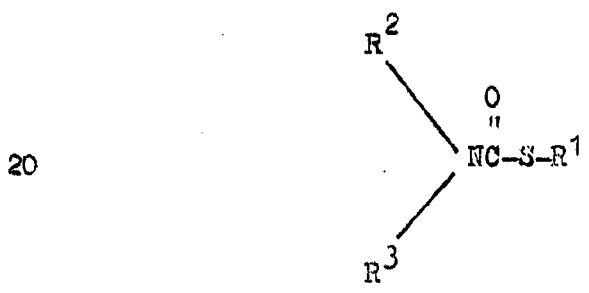
Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 31 de Agosto de 1961, bajo el número 135.132, - se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

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 siguientes:

1.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones herbicidas, caracterizadas porque las mismas comprenden, como sus componentes esenciales, una mezcla de 3',4'-dicloropropionanilida y por lo menos un tiolcarbamato de la fórmula



donde R<sup>1</sup> es un grupo alcoholo, alqueno, cianoalcoholo, alcoxialcoholo o un grupo alcoholtiolcoholo, teniendo cada uno no más de 5 átomos de carbono, un grupo cicloalcoholo de 5 ó 6 átomos de carbono, un grupo bencilo o fenilo, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, considerados individualmente, son cada uno un grupo alcoholo, haloalcoholo, cianoalcoholo, hidroxialcoholo, alqueno, haloalqueno o un grupo alcoxialcoholo,

30

28 02647



lo, no teniendo cada uno más de 5 átomos de carbono, un átomo de hidrogeno o un grupo cicloalcoholo de 5 ó 6 átomos de carbono, y  $R^2$  puede ser adicionalmente un grupo -- bencilo o fenilo, mientras que  $R^3$  puede ser adicionalmente un grupo furfurilo o el grupo  $-C_{nH_{2n}}(R^2)NO(O)SR^1$  donde  $n$  tiene un valor de 2 ó 3 y  $R^1$  y  $R^2$  se definen como antes, y  $R^2$  y  $R^3$ , consideradas juntas, forman un radical alifático divalente que, junto con el átomo de nitrógeno constituyen un anillo morfolino, pirrolidino o piperidino, estando presentes dicha 3',4'-dicloropropionanilida y dicho tiolcarbamato en la composición en cantidades y proporciones suficientes para dar, uno en presencia de otro, el control del desarrollo de semillas de malas hierbas, brotes germinantes de malas hierbas, brotes de malas hierbas y maleza.

2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas por que la relación ponderal de 3',4'-dicloropropionanilida a tiolcarbamato es de 5:1 a 1:10.

3.- Mejoras según los puntos 1 ó 2, caracterizadas porque las composiciones comprenden un vehículo en una cantidad que corresponde a 10%-98% del peso de la composición.

4.- Mejoras según los puntos 1 ó 2, caracterizadas porque la composición tiene la forma de un concentrado de emulsión, un polvo humectable, un polvo de espolvorear o una formulación granular.

5.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas por que cuando la composición tiene la forma de un concentrado de emulsión comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida (2) por lo menos un tiol carbamato, (3) por lo menos un -



agente emulsificante, y (4) un disolvente orgánico, estando la relación ponderal de 3',4'-dicloropropionanilida y tiol carbamato dentro de 5:1 a 1:10, constituyendo la 3',4'-dicloropropionanilida y dicho tiol carbamato, juntos, de 20 a 75% de la composición en peso, constituyendo el agente emulsificante de 2 a 10% de la composición en peso, y constituyendo el disolvente orgánico de 23% a 78% de la composición en peso.

6.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque el agente emulsificante es una mezcla de octilfenoxipolietoxietanol y dodecilbencenosulfonato de calcio.

7.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas porque, cuando la composición tiene la forma de un polvo humectable, comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida, (2) al menos un tiol carbamato, (3) por lo menos un agente tensioactivo y (4) un vehículo, siendo la relación ponderal de 3',4'-dicloropropionanilida y tiol carbamato de 5:1 a 1:10, constituyendo la 3',4'-dicloropropionanilida y dicho tiol carbamato, juntos, de 20% a 80% de la composición en peso, constituyendo el agente tensioactivo de 1 a 10% de la composición en peso, y constituyendo el vehículo de 10% a 79% de la composición en peso.

8.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas porque, cuando la composición está en forma de polvo de espolvorear o granulada, comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida, (2) por lo menos un tiol carbamato y (3) un vehículo sólido.

9.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizadas porque dicho tiol carbamato es N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo, N,N-diisopropiltiolcarbama

28 0264



7 ENE 1963

to de 2,3-dicloroalilo, o N,N-di-n-propiltiolcarbamato de metoximetilo.

5 10.- Un método para reprimir la vegetación indesea  
da en cosechas agronómicas, que comprende aplicar a las -  
semillas de maleza, brotes germinantes de maleza, brotes  
de maleza o plantas de maleza situadas entre dichas cose-  
chas, una cantidad de una composición que es citozida pa-  
ra dichas hierbas y que no es herbicida para dichas cose-  
chas, caracterizado por usar una composición herbicida se  
10 gún se define en cualquiera de los puntos 1 a 9.

15 11.- Un método según el punto 10, caracterizado --  
porque dicha composición se aplica en una proporción entre  
aproximadamente 0,90 y aproximadamente 3,60 kg. por 40,47  
áreas del peso combinado de dicha 3',4'-dicloropropionani-  
lida y dicho tiolcarbamato.

12.- Mejoras introducidas en la preparación de com  
posiciones herbicidas.

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

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

Madrid, 7 ENE 1963

P. A.

Alfredo de Echeburu  
P. A.