



2 FNE

lico de la fórmula:

28 0265

5

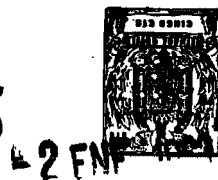


(1)

10

Desde que el hombre viene cultivando las diferentes cosechas que necesita para su alimento, su alojamiento, su vestido, etc., se ha enfrentado con la necesidad de eliminar las plantas indeseables que crecen junto a sus cosechas, ya que, estas malas hierbas retiran una gran parte de la humedad y de los elementos nutritivos del suelo necesarios para dichas cosechas y afectan de otros varios modos a su desarrollo adecuado. Durante mucho tiempo, el control de la maleza puede decirse que fué solo un arte y, únicamente en este siglo ha llegado a alcanzar el estado de una ciencia. El descubrimiento, por parte de los especialistas en fisiología vegetal y los bioquímicos, de la existencia de las auxinas como sustancias reguladoras del crecimiento vegetal vitales, proporcionó estímulo para investigaciones más concertadas y científicas en busca de nuevos herbicidas y sustancias reguladoras del crecimiento vegetal. Como consecuencia, durante los últimos 25 años, ha ido apareciendo un número cada vez mayor de nuevos herbicidas y sustancias afines. Los compuestos herbicidas hasta ahora descubiertos pertenecían a los grupos químicos de los ácidos ali-

28 0265

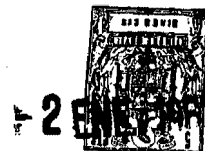


fáticos, aromáticos y arilóxi, y sus derivados sencillos, tal como sales y ésteres, varias amidas, incluyendo ureas, carbamatos, tiocarbamatos y anilidas, varios compuestos heterocíclicos, particularmente triazoles y triezinas, compuestos fenólicos y una diversidad de estructuras, tales como arsenicales, mercuriales, compuesto de fósforo orgánicos, nitrilos y compuestos cuaternarios.

Por otra parte, se comprende que, con los centenares de cosechas diferentes que se cultivan bajo todos los tipos de condiciones climáticas más diversos y en los más variados tipos de suelos existentes, se presentan casos muy variados que requieren combatir la vegetación indeseable, existiendo una necesidad real de una variedad casi infinita de herbicidas que se adapten a los distintos casos específicos. Así, pues, parece que la búsqueda de nuevos herbicidas continuará mientras se sigan cultivando cosechas.

Un herbicida ideal sería aquel que diera un control selectivo de la maleza durante toda la temporada con una única aplicación. Tendría que ser capaz de combatir todas las malas hierbas corrientes, matarlas en forma de semilla, de semilla en germinación, de planta recién nacida o de planta ya crecida y, al mismo tiempo, tendría que ser inofensivo para cosechas seleccionadas. Lo mismo que sucede con todas las metas ideales en general, no puede esperarse que llegue a conseguirse un herbicida ideal de este tipo, si es que se consigue. Desde luego, en la actualidad no existe ningún herbicida que llegue siquiera a acercarse a esta meta. Se necesitan perfeccionamientos generales primordiales, entre otros, en un control más selectivo de plantas indeseables entre las cosechas útiles, en una acción residual más prolongada, y en aplicacio-

28 0265



nes herbicidas más económicas. De modo insospechado, hemos encontrado un camino para llegar a estos objetivos mediante mezclado de dos tipos de materiales herbicidas. Las nuevas y mejoradas propiedades herbicidas de la composición resultante no podían predecirse a juzgar por las propiedades que se conocían para los componentes individuales.

La preparación y uso como herbicida de la 3',4'-dicloropropionanilida se encuentran descritos en las patentes españolas nº 246.858 y 275.564. La reacción de la 3,4-dicloroanilina con haluros de propionilo, anhídrido propiónico o ácido propiónico, produce 3',4'-dicloropropionanilida, compuesto que es extraordinariamente eficaz como agente herbicida selectivo. En el comercio se encuentra disponible una fórmula de 3',4'-dicloropropionanilida, con el nombre comercial registrado de STAM/F-54. Esta composición se emplea como herbicida selectivo para combatir la maleza que crece con granos cereales, incluyendo arroz, varias cosechas de solanáceas, algunas legumbres perennes, maíz, lino, césped, fresas, caña de azúcar, piña y otras cosechas. El control de malas hierbas y de maleza de dicotiledóneas se consigue por aplicaciones sobre dicha maleza poco antes de su aparición. Se ha encontrado que es necesario matar la maleza antes de que se lignifique. Esto puede exigir aplicaciones repetidas y a veces frecuentes a lo largo de todo el periodo de crecimiento.

Con la mayoría de los tipos de herbicidas, se ha encontrado difícil, si no imposible, conseguir un control de la maleza con una simple aplicación durante toda la temporada. No todas las semillas de la maleza germinan al mismo tiempo y, según sea el contenido de humedad del suelo, la competencia con las cosechas establecidas y otros factores, habrá siempre

28 0265

2 ENE



nueva maleza que apareciera como plantas jóvenes germinando. Por consiguiente, se comprende que exista una verdadera necesidad de prolongar la acción herbicida e incrementar el control residual de la maleza, ya que de este modo, se reduciría el número de rociados necesario por cada temporada, con la consiguiente economía. Esta necesidad es válida, en general, para el caso de las sales de ácidos N-3,4-diclorofenil- o N-3-cloro-4-metilfenil-grasos. Uno de los objetivos alcanzados por este invento es un medio de prolongar la acción de los rocios herbicidas que contienen cloroanilidas, particularmente 3',4'-dicloropropionanilida.

Hay casos en los que convendría moderar la fitotoxicidad de la 3',4'-dicloropropionanilida para las 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 y la necesaria para conseguir un control adecuado de la maleza aneja a la cosecha es pequeña. Por tanto, este margen de seguridad está en equilibrio bastante delicado, y puede alterarse fácilmente por cambios insignificantes en el clima, el suelo, y otros factores, resultando un mayor daño del conveniente para las cosechas. Por consiguiente, lo que se pretende es encontrar preparaciones herbicidas en las que el margen de seguridad mencionado se mejore, es decir, que disminuya la fitotoxicidad para las cosechas mientras aumenta la acción herbicida. Mediante las composiciones de este invento se consigue tolerancia mejorada de las cosechas.

Los mejoramientos que se han señalado arriba como convenientes se logran mediante mezclado de 3',4'-dicloropropionanilida con un éter de 4-nitrofenilo, por lo menos, seleccionando

280265



de la fórmula (I) según se ha definido arriba. Los compuestos incluidos dentro de esta fórmula y que son útiles en el invento son: 3-bromofenil 4-nitrofenil éter (A), 3-clorofenil 4-nitrofenil éter (B), 3-etilfenil 4-nitrofenil éter (C), 3-metilfenil 4-nitrofenil éter (D), 3-trifluorometilfenil 4-nitrofenil éter (E), 2,4-dibromofenil 4-nitrofenil éter (F), y 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter (G). En las líneas que siguen se denominarán estos compuestos 4-nitrodifenil éteres.

Por considerarse más conveniente en la presentación de los datos que se darán a continuación, estos compuestos se designan con letras mayúsculas.

Los compuestos de este tipo pueden prepararse convenientemente por el método corriente que consiste en hacer reaccionar un fenol con p-nitroclorobenceno en presencia de un álcali, tal como hidroxido potásico, por ejemplo, según se describe en la patente americana nº 2.134.536.

Conviene advertir que, de entre las clases generales de estructuras químicas que hasta ahora han alcanzado el grado de herbicidas comerciales, los nitrocompuestos están representados únicamente por dinitrofenoles, y los éteres únicamente por aril-oxi-ácidos, y, en este sentido, los 4-nitrofenil éteres son únicos.

Las composiciones del presente invento son muy convenientes, porque prolongan el control de la maleza con relación al de cualquiera de sus dos componentes esenciales, permiten una reducción en el número de aplicaciones herbicidas por temporada, proporcionan mayor tolerancia de las cosechas a los 4-nitrofenil éteres, y permiten mayor margen de tiempo de aplicación de los herbicidas.

Las composiciones de este invento comprenden una mezcla

28 0265



de 3',4'-dicloropropionanilida y, por lo menos, uno de los 4-nitrodifenil éteres, según se ha indicado arriba en un vehículo agronómicamente aceptable. Con la expresión "un vehículo agronómicamente aceptable" se elude a toda sustancia que puede usarse para disolver, dispersar, o difundir el producto químico dentro de ella sin rebajar la eficacia del agente tóxico, que no es permanentemente perjudicial para el suelo por acción física o química, y usualmente es no fitocida para las cosechas agronómicas que se quieren proteger. La relación de 3', 4'-dicloropropionanilida a 4-nitrodifenil éter puede ser de, aproximadamente, 12 : 1 a 1 : 10; pero los límites preferidos de relaciones son 3 : 1 y 1 : 3. Las composiciones en cuestión pueden estar en forma de concentrados de emulsión, polvos mojables, polvos granulares o polvos simplemente.

Un concentrado en emulsión se prepara disolviendo 3',4'-dicloropropionanilida y el 4-nitrodifenil éter, o la mezcla de 4-nitrodifenil éteres, en un disolvente mutuo al cual se añade un emulsificador, como un tipo de agente tensoactivo. Se encuentran disolventes adecuados, por ejemplo, entre las clases de disolventes orgánicos de tipo hidrocarburo, hidrocarburo clorado, cetona, éter, y éster, tal como por ejemplo, tolueno, xileno, naftas, dicloruro de etileno, acetona, ciclohexanona, isoforona, dioxano, oleato de metilo, y ftalato de dimetilo, y mezclas de éstos. Son disolventes preferidos las cetonas o las mezclas cetona-hidrocarburo. Los disolventes especificados son inertes con respecto a la 3',4'-dicloropropionanilida, los 4-nitrodifenil éteres, y el agente o agentes emulsificantes.

Los emulsificadores solubles en disolventes útiles para



Los fines a que se alude son surfactantes de los tipos ani-
 ónico, catiónico o no iónico, solos o en mezcla. Entre estos
 figuran los derivados de óxido de etileno de alcoholfenoles,
 o alcoholes de cadena larga, mercaptanos, ácidos carboxíli-
 5 cos o aminas reactivas, tal como octilfenoxipolietoxietano-
 les que tienen de 8 a 100 grupos éter, cloruros de (alcoholo
 alto) dimetilbencilamonio y varios sulfatos y sulfonatos cono-
 cidos ya por sus propiedades como agentes tensoactivos, tal
 como dodecilsulfato sódico, octilfenoxietoxietil sulfonato
 10 sódico, dodecilsulfonatos, dioctilsulfosuccinato sódico,
 y aciltauratos de cadena larga. Pueden prepararse concen-
 trados en emulsión que contienen desde, aproximadamente, 0,453
 kg. de 3,4'-dicloropropionanilida y, aproximadamente, 2,721
 kg. a 0,453 kg. del 4-nitrodifenil éter en 5,785 litros.

15 Las composiciones siguientes son típicas de formula-
 ciones de concentrado en emulsión.

		<u>Partes / 100 partes total</u>
	mezcla de:	
	3,4'-dicloropropionanilida y	
20	4-nitrodifenil éter	20 a 75
	Disolvente	25 a 75
	Agente emulsificante	2 a 10

Las formulaciones en polvo mojable comprenden 3,4'-di-
 cloropropionanilida y, por lo menos, un 4-nitrodifenil éter
 25 según se ha definido, mezclados con un vehículo sólido junto
 con agentes tensoactivos que dan a este tipo de formulación
 su mojabilidad, dispersabilidad y repartición. Son vehículos
 sólidos adecuados para la preparación de estas formulaciones
 de polvo mojable, los que se han hecho apropiados mediante
 30 dispositivos de pulverización, y pueden ser de naturaleza

28 0265



2 ENL

orgánica o inorgánica. Entre los vehículos orgánicos convenientes figuran la harina de maderas, nuez y soja, o el polvo de tabaco y, entre los inorgánicos, arcillas de los tipos de la bentonitas caolinita, o tierras decolorantes, sílices, como
5 la tierra de diatomeas; silicatos, tal como talco, pirofilita o silicatos alcalinoterreos y carbonatos de calcio y magnesio. El vehículo puede ser una sustancia simple o una mezcla de sólidos finamente divididos; Se añade un surfactante o mezcla de surfactantes en una cantidad de 1 a 10 por ciento en peso
10 de la formulación en polvo mojable. Como agentes dispersantes adecuados están; formaldehído -naftalenosulfonato sólido ligninasulfonato sódico, o N-metil-E-alcohol(altos)-tauratos de sodio. Como humectantes figuran: alcohol(alto)ail-sulfonatos, tal como dodecibencenosulfonato cálcico, sulfatos de
15 alcoholes de cadena larga, alcoholfenoxietoxietilsulfonatos de sodio, dioctilsulfosuccinato sódico, y aductos de óxido de etileno con alcoholes grasos, ácidos grasos, mercaptanos de cadena larga, o con alcoholfenoles altos, tal como octilfenoxipolietoxietanol en que hay 8 a 100 grupos éter
20 y polietoxicompuestos análogos obtenidos a partir de alcohol esteárilico. Entre los agentes adhesivos o de repartición convenientes figuran manitan-laurato de glicerol o un condensado de poliglicerol y ácido oleico modificado con anhídrido ftálico. El contenido de ingrediente activo del polvo mojable
25 puede estar comprendido entre los límites de 20% y 80%, pero, los límites preferidos de concentraciones son 50% y 80%.

Las composiciones siguientes son típicas de formulaciones en polvo mojables

280265



- 2 EN -

Partes /100 partes total.

Ingrediente activos	20 a 80
vehículo	10 a 79
Surfactante (o sulfactantes)	1 a 10

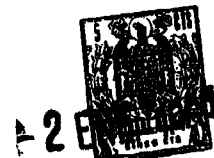
5 Los concentrados en polvo pueden prepararse incorporando la mezcla de 3',4'-dicloropropionanilida y, por lo menos, un 4-nitrodifenil eter en un vehículo sólido, tal como arcillas finamente divididas, talco, sílice y silicatos sintéticos, carbonatos alcalinoterreos y diluyentes de origen
10 natural, 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, comprendido entre los límites de malla 15 a 60. Puede incorporarse en estas formulaciones sólidas
15 una pequeña cantidad de agente dispersante. La concentración de ingredientes activos en estas formulaciones granulares o en polvo puede estar comprendida entre 2 y 10%.

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

Un método particularmente conveniente para preparar formulaciones sólidas consiste en tratar el vehículo sólido
25 con los ingredientes activos disueltos en un disolvente volátil, por ejemplo, acetona, y dejar evaporar el disolvente. Otro método consiste en aplicar la mezcla de ingredientes activos en estado fundido, por ejemplo, por rociado.

Por lo dicho anteriormente, se verá que las composiciones de este invento pueden contener de 10% a 98% de vehi-
30

28 0265



culo basado en el peso total de la composición, dependiendo de que esté en forma de un concentrado en emulsión, un polvo mojable, un polvo corriente o una formulación granular.

En los siguientes ejemplos, que tienen caracter ilustrativo pero no limitativo, se dan detalles de formulaciones típicas. Mientras no se indique otra cosa, se entiende que las partes son en peso.

Ejemplo 1

Se preparó un concentrado en emulsión de 3', 4'-dicloropropionanilida disolviendo 25 partes de esta anilida en una solución de 53 partes de xilono, 14 partes de isoforona, 2 partes de metanol, 3 partes del octilfenoxi-polietoxi-etanol conteniendo 70 grupos etoxi, y 3 partes de dodecibencenosulfonato cálcico, Se produjo así una solución de color pardo oscuro, 3,785 litros de la cual pesaban 3,628 kg. y contenían 0,907 kg de la propionanilida. Sobre 3,785 litros de esta solución, se añadieron 0,453 de 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter y la mezcla se agitó hasta que la solución completa dió 4,163 litros de un concentrado en emulsión conteniendo 3',4'-dicloropropionanilida y Compuesto G en la relación ponderal de 2:1. Se añadieron por separado en cada caso a 3,785 litros de la solución de 3',4'-dicloropropión-anilida, respectivamente, 0,113 kg. 0,226 kg. y 0,907 kg. de Compuesto G, lo cual dió como resultado soluciones que contenían relaciones ponderales de la propionanilida al 4-nitrodifenil éter de 8:1, 4:1 y 1:1, respectivamente.

Pueden prepararse de manera análoga composiciones en las cuales se mezcla 3',4'-dicloropropionanilida con 3-bromofenil 4-nitrofenil éter, 3-clorofenil 4-nitrofenil éter, 3-etilfenil 4-nitrofenil éter, 3-metilfenil 4-nitrofenil éter, 3-

28 0265

A-2 EN



trifluorometilfenil 4-nitrofenil éter, y 2,4-dibromofenil 4-nitrofenil éter. Todas estas composiciones proporcionan protección prolongada contra la maleza en cosechas seleccionadas.

5

Ejemplo 2

Sobre una solución de 3 partes de octilfenoxipolietoxietanol conteniendo 70 grupos etoxi y 3 partes de dodecilsulfonato cálcico en una mezcla de 28 partes de isoforona y otras tantas de xileno y 2 partes de metanol, se añadieron 36 partes de 3',4'-dicloropropionanilida. Resultó así un concentrado en emulsión que contenía 1,360 kg de la propionanilida por cada 3,785 litros. Sobre volúmenes separados de 3,785 litros de esta solución, se añadieron, respectivamente, 0,113 kg. 0,226, 0,453 y 0,906 kg. de Compuesto G para producir combinaciones de 3',4'-dicloropropionanilida y 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter en las relaciones de 12:1, 6:1, 3:1 y 1,5:1, respectivamente.

15

15

Ejemplo 3

Se preparó un concentrado en emulsión al 20% disolviendo 100 partes de Compuesto G en una solución de 10 partes de dodecilsulfonato cálcico y 9 partes de octilfenoxipolietoxietanol conteniendo 20 grupos etoxi en un disolvente constituido por 276 partes de xileno y 5 partes de una mezcla 25:75 de una nafta de petróleo aromática con límites de destilación entre 175°C . y 278°C. y metanol. Resultó así una solución de color pardo claro con un peso específico de 0,970 a 25°C. Sobre 8 partes de esta solución, se añadieron 6 partes de 3',4'-dicloropropionanilida, y la mezcla se agitó dando un concentrado en emulsión que contenía Compuesto G y 3',4'-dicloropropionanilida en la relación ponderal de 1:3. Se obtienen

25

30

28 0265

-2E



preparaciones análogas con los Compuestos A, B, C, D, E, y F empleándolos individualmente en sustitución del Compuesto G en este Ejemplo. Análogamente, pueden emplearse mezclas de estos compuestos en la formulación anterior. Por ejemplo,
5 es particularmente conveniente una mezcla de 20 a 60 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter y 30 a 20 partes de 3-metilfenil 4-nitrofenil éter.

Ejemplo 4

Parte A. Se preparó un concentrado en emulsión disol-
10 viendo 45 partes de Compuesto D en 48 partes de xileno, y añadiendo luego 7 partes de un emulsificador preparado a partir de 38% en peso de octilfenoxipolietoxietanol conteniendo 20 grupos etoxi, 42% de dodecibencenosulfonato cálcico, 15% de metanol, y 1% de la misma nafta de petróleo aromática empleada
15 da anteriormente.

Parte B. Se preparó un concentrado en emulsión disol-
viendo 45 partes de 3', 4'-dicloropropionanilida en 23 partes de isoforona y 17 parte de xileno, y añadiendo luego 15 partes de un emulsificador obtenido a partir de 30% en peso de
20 octilfenoxipolietoxietanol conteniendo 70 grupos etoxi, 30 % de dodecibencenosulfonato cálcico, 20 % de metanol y 20 % de xileno.

Las partes A y B contienen iguales cantidades de los 2 ingredientes activos, siendo ambas formulaciones de 1,814
25 Kg. por cada 3,785 l., y, por tanto, resulta fácil, mezclando la Parte A y la Parte B en cualquier relación ponderal que se desee, obtener composiciones que poseen cualquier relación ponderal conveniente de Compuesto D y 3', 4'-dicloropropionanilida. Por ejemplo, pueden mezclarse 11,336 l. de la Parte
30 A con 3,785 l. de la Parte B para dar una relación de 3 : 1

280265-2



de 4-nitrodifenil éter de 3', 4'-dicloropropionanilida, o
3,785 l. de la Parte A pueden mezclarse con 11,586 l. de la
Parte B para dar una relación de 1 : 3. Dichas composiciones
pueden prepararse en cualquier momento para dar un concentra-
5 dc en emulsión único o pueden obtenerse en el tanque de rocía-
do justamente antes de la aplicación herbicida.

En lugar del Compuesto D indicado en la Parte A de este
Ejemplo, puede emplearse cualquier otro de los 4-nitrodifenil
ésteres definidos en este invento.

10

Ejemplo 5

Una mezcla de 25 partes de 3', 4'-dicloropropionanilida,
12,5 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter, 12,5 partes
de 3-clorofenil 4-nitrofenil éter, 47 partes de caolín natural
15 y 3 partes de formaldehido-naftalenosulfonato sódico se molió
en un molino de bolas durante cuatro horas, después de lo cual
la mezcla se micronizó en un molino de frotamiento de aire. El
producto, sólido de color pardo claro, contenía 50 % de ingre-
dientes activos y era adecuado para aplicación como polvo.

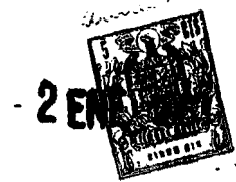
20

Se mezclaron 95 partes de la composición anterior y 5
partes de un producto comercial constituido por 40 % de octilfeno-
xipolietanol que tenía 10 grupos éter adsorbido sobre 60 %
de carbonato magnésico para dar un polvo mojable adecuado para
aplicación en rociados acuosos.

25

De manera análoga, se preparó una composición de 25 par-
tes de 3', 4'-dicloropropionanilida, 12,5 partes de 2,4-dicloro-
fenil 4-nitrofenil éter, 12,5 partes de 3-metilfenil 4-nitrofe-
nil éter, 47 partes de caolín, 3 partes de formaldehido naftale-
no sulfonato sódico, y 5 partes de una mezcla de 40 % de octil-
30 fenoxipolietanol de 10 grupos éter adsorbido sobre 60 % de car-

280265



bonato magnésico.

La composición herbicida de este invento puede aplicarse al vuelo sobre un área en desarrollo o en forma de una banda estrecha sobre una cosecha en hilera en desarrollo, o en forma de un rociado dirigido sobre una cosecha en desarrollo, o de cualquier otra de las maneras en que se aplican los agentes herbicidas. En general, las dosis de aplicación están comprendidas, aproximadamente, entre 0,226 Kg. y 5,443 Kg. de los ingredientes activos por cada 0,4047 Ha., pero los límites preferidos son de 0,453 a 2,266 Kg. por cada 0,4047 Ha. Los polvos mojables y los concentrados en emulsión se aplican como rociados acuosos, 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 rociado opera desde el suelo, la dosis de vehículo usual es de 37,853 l. a 737,066 l., siendo los límites preferidos los de 75,706 l. a 189,266 l., por cada 0,4047 Ha., mientras que, en el caso de equipo de rociado aéreo, el volumen de vehículo más usual está comprendido entre 7,570 l. y 37,855 l., por cada 0,4047 Ha.

En circunstancias especiales, se puede conseguir el control prolongado de la maleza, que es una de las ventajas no previsibles de este invento, aplicando al área que se quiere proteger contra la maleza, rociados individuales de uno o más de los 4-nitrofenil éteres de este invento y de 3', 4'-dihloropropionanilida. Esto se realiza proporcionando mezclas de rociado separadas a concentraciones de dilución usuales del 4-nitrofenil éter que se quiere aplicar, y de la propionanilida, aplicando preferiblemente estos materiales de rociado separados simultáneamente. En efecto, esto equivale a mezclar

28 0265 - 2



Los ingredientes activos de este invento a concentraciones de dilución de uso desde tanques de rociado separados en el lugar que se quiere proteger contra la maleza.

La actividad herbicida práctica de los 4-nitrodifenil éteres se ha establecido mediante ensayos en invernadero en los que intervenían monocotiledóneas típicas (Monocots) y dicotiledóneas (Dicots) plantadas en tiestos de 10,16 cm., bien como semillas (ensayos de tipo de pre-emergencia) o bien como plantas establecidas (ensayos de tipo de post-emergencia). El 4-nitrodifenil éter se disolvió en acetona, se añadió un agente emulsificante no iónico, y la composición resultante se extendió con agua hasta concentración de rociado. Los 4-nitrodifeniléteres se aplicaron luego a la dosis de 2,268 Kg. por cada 0,4047 Ha. en ensayos duplicados, en los tiestos de semillas o plantas. Al cabo de dos semanas, se examinaban los tiestos anotando el control de maleza por ciento. La Tabla I da los resultados.

TABLA 1

Actividad herbicida de 4-nitrodifenil éteres.

Control de maleza por ciento a 2,268 Kg/0,4047 Ha.

Ensayos de pre-emergencia Ensayos de post-emergencia

<u>Composición</u>	<u>Monocots</u>	<u>Dicots</u>	<u>Monocots</u>	<u>Dicots</u>
A	73	32	79	85
B	80	86	58	85
C	57	58	61	76
D	60	86	17	78
E	66	50	58	70
F	59	51	66	82
G	76	53	86	85

28 0265 - 2 EN



Puede verse que estos 4-nitrofenil éteres son fitotóxicos de modo completamente general para la semilla o la planta emergente o para la planta establecida, tanto para plantas de tipo de hierba como de tipo de hoja ancha. Existen variaciones entre los siete compuestos con respecto a las tolerancias específicas de las cosechas o de la maleza. Se ha demostrado, en ensayos análogos, que un cierto número de difenil éteres afines tal como 2,4-diclorofenil 2-nitrofenil éter, 2,4-diclorofenil 3-nitrofenil éter, 4-nitrodifenil éter, 3,4'-dinitrodifenil éter, 3-metilfenil 2-nitrofenil éter, y 3-clorofenil 2-metoxi -4-nitrofenil éter eran casi completamente inactivos; es decir, para todos los fines prácticos, todas las plantas de ensayo resultaron tolerantes. Esto ilustra y recalca la imposibilidad de predecir la actividad herbicida entre la clase nitrodifenil éter de compuestos orgánicos. Hay un cierto número de cosechas que son tolerantes para los 4-nitrodifenil éteres de este invento como semillas o plantas jóvenes emergentes. Pero, unas pocas menos tolerarán las aplicaciones de pots-emergencia: algunos granos cereales son moderadamente tolerantes; cosechas tales como alfalfa, trébol, y lino resultan temporalmente dañadas, pero se recuperan rápidamente, y otras cosechas, tales como maíz, sorgo, caña de azúcar, y tomates resultan dañadas cuando son muy jóvenes pero, después de que se han diferenciado o se han lignificado, tolerarán un rociado dirigido. Por consiguiente, es en estas clases de cosechas donde se usan las composiciones de este invento, y no sobre cosechas en desarrollo, que resultan excesivamente dañadas por dosis controladas de maleza de los componentes individuales.

Se realizó un ensayo en invernadero sobre el control de la hierba de patio de granja, que constituye un problema de ma-

28 0265



leza importante en los campos de arroz de todo el mundo. Se
plántó semilla de hierba de patio de granja en semilleros de
cajón de tierra mezclando la semilla en los 2,54 cm. de la
parte superior de la tierra. Se siguió este procedimiento con
5 el fin de conseguir una emergencia demorada de algunas de las
plantas de hierbas de patio de granja y medir el control resi-
dual de la hierba de patio de granja. A los doce días de plan-
tar, se trataron los semilleros de cajón con un rociado acuoso
obtenido a partir de un concentrado en emulsión al 25 % de
10 3',4'-dicloropropionanilida y de Compuesto G en las cantida-
des siguientes:

	3',4'-dicloropropionanilida sola a 0,907 y 1,360 kg/0,4047 Ha,
	Compuesto G solo a 0,113, 0,226 y 0,453 kg/0,4047 Ha., y
	3',4'-dicloropropionanilida a 0,907 kg más G a 0,113 kg/0,4047 Ha
15	" " " " 0,226 kg/ "
	" " " " 0,453 kg/ "
	" 1,360 kg " " 0,113 kg/ "
	" " " " 0,226 kg/ "
	" " " " 0,453 kg/ "

20 El control por ciento de hierba de patio de granja se
determinó a los 13,36 y 28 días después del tratamiento. Los
datos se dan en la Table II.

28 0265



A-2 EN 2803

TABLA II

Control de hierba de patio de granja con 3',4'-dicloropropionanilida y 2,4-diclorofenil 4-nitrofenil éter solos y en combinación.

5 Dosis de aplicación de Compuesto G % Control de hierba de patio de granja: Dosis de aplicación de 3',4'-dicloropropionanilida (kg/ 0,4047 Ha)

10		0	0,907	1,360
----	--	---	-------	-------

Parte I.- Datos tomados 15 días después del tratamiento

	0	0	90	100
	0,113	30	90	90
15	0,226	30	90	90
	0,453	90	100	100

Parte II.- Datos tomados 36 días después del tratamiento

	0	0	0	0
	0,113	10	98	98
20	0,226	20	99	99
	0,453	100	100	100

Parte III.- Datos tomados 55 días después del tratamiento.

	0	0	0	0
	0,113	10	95	98
25	0,226	20	98	99
	0,453	40	99	100

30 Se verá que los resultados registrados a los 15 días después de la aplicación miden la actividad de post-emergencia de las preparaciones. Es con las evaluaciones subsiguientes con las que se pone de manifiesto las ventajas de los tratamientos

28 0265

-2 ENC



combinados. Después de los 15 días que siguieron al tratamiento, germinaron nuevas plantas de hierba de patio de granja y, por tanto, el efecto de los herbicidas combinados sobre las plantas jóvenes emergentes se mide por los datos tomados 36 y 5 36 días después de aplicación. Se ve que, al cabo de estos tiempos, la 3',4'-dicloropropionanilida sola no ejerce actividad sobre la hierba de patio de granja y, el 4-nitrodifenil éter no consigue esencialmente control hasta dosificaciones de 0,326 kg., y que, incluso para 0,433 kg., el control es totalmente 10 inadecuado. Por otra parte, la combinación de incluso 0,907 kg. de la propionanilida y 0,113 kg. de Compuesto G da control esencialmente completo para unos dos meses después del tratamiento, e incluso por más tiempo.

Los datos anteriores ilustran que una ventaja primordial 15 de las composiciones de este invento es que la acción herbicida o control de la maleza se extiende a lo largo de un gran periodo de tiempo, mucho mayor que el que normalmente se consigue cuando se emplean los componentes solos. Las composiciones de este invento proporcionarán normalmente control herbicida para 20 toda la temporada de crecimiento de una cosecha con una sola aplicación, y, por tanto, se elimina la necesidad de aplicaciones repetidas de rocíos. Igualmente, son innecesarias las operaciones de eliminación de maleza a mano y de cultivo a mano.

25 Las composiciones herbicidas de este invento han sido particularmente valiosas en los casos en que se trataba de combatir malas hierbas tales como la hierba de patio de granja, hierba "Bermuda", garranchuelo, hierba "Johnson", hierba de los huertos, rye grass, carricera, mijo, corregüela, hierba "alfombra" (Mollugo verticillata), hidrolápata menor (lengua de va-

28 0265



ca), malva de la India (*Abutilon theophrasti*), amuelle silvestre, quenopodios, llantén, verdolaga, pampina escarlata, *Persicaria urente*, y acedera. Se sobreentenderá que las diferentes malas hierbas presentan especificidad un tanto diferente frente a composiciones obtenidas con los diferentes 4-nitrodifenil éteres de este invento. Por consiguiente, pueden elegirse combinaciones de 4-nitrodifenil éteres diferentes con 3',4'-dicloropropionanilida para cualquier problema determinado de lucha contra la maleza.

10 Se realizó otro ensayo de invernadero sobre variedades de arroz Blue Bonnet y Century Patna plantadas en semilleros de cajón de invernadero. Se hicieron tratamientos, 12 días después de plantar, con 3',4'-dicloropropionanilida a dosis de 0,907 kg. y 1,360 kg. por cada 0,4047 Ha., con Compuesto
15 G a 0,113 kg., 0,226 kg. y 0,453 kg. por cada 0,4047 Ha., y con todas las combinaciones posibles de estos dos herbicidas de las dosificaciones arriba señaladas. A los 10 días después del tratamiento, se valoró el daño de las plantas de arroz en una
20 escala de 0 a 10, dándose el valor 0 para el caso de ausencia de daño, y siendo 10 igual a muerte completa, representando los valores intermedios grados proporcionales de daño de tipo de quemadura e inhibición del crecimiento de las plantas de arroz. La Tabla III da los resultados.

28 0265

2 EN



TABLA III

Fitotoxicidad de la 3',4'-dicloropropionanilida y 2,4-dicloro-
fenil 4-nitrofenil éter solos y en combinación, sobre arroz.

5	Variedad de arroz	Dosis de apli- cación de Com- puesto G (kg/ 0,4047 Ha)	Graduación del daño		
			Dosis de aplicación de 3', 4'-dicloropropionanilida (kg./ 0,4047 Ha)		
		0	0,907	1,360	
	Blue Bonnet	0,	0	0	0
10		0,113	0,5	0	0
		0,226	2,5	0	0,5
		0,453	3,5	0,5	1,0
	Century Patna	0,	0	0	0
		0,113	0,5	0	0
15		0,226	2,0	0	0
		0,453	3,0	0	0,5

Al valor de 0,453 kg., el Compuesto G, solo se encontró
que dañaba moderadamente a ambas variedades de arroz por quema-
do y por inhibición temporal del crecimiento. Combinando esta
20 cantidad de Compuesto G con 0,907 kg. o 1,360 kg. de 3',4'-di-
cloropropionanilida, la cantidad de daño se redujo a cero o fué
muy pequeña. Se obtuvieron analogos resultados con el Compuesto
G y sus combinaciones a la concentración de 0,226 kg. Esta re-
25 ducción en la fitotoxicidad es completamente imposible de pre-
decir.

Por medio de las composiciones de este invento y por vez
primera, es posible aplicar, a dosis controladoras de la maleza,
4-nitrodifenil éteres con actividad herbicida, sobre cosechas
que son moderadamente susceptibles a los misaos y dejar las
30 cosechas esencialmente inalteradas.

28 0265



Para el control de la hierba de patio de granja en arroz bajo condiciones usuales conviene usar composiciones de 0,907 a 1,814 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida con 0,286-0,906 kg. de un 4-nitrodifenil éter efectivo por cada 0,4047 Ha. Las dosis preferidas de aplicación son de 0,907 kg a 1,300 kg. de 3',4'-dicloropropionanilida junto con 0,486 kg. a 0,907 kg. de un 4-nitrodifenil éter por cada 0,4047 Ha.

Los datos experimentales establecen que se satisface la necesidad de herbicidas con elevada actividad frente a maleza, a dosis de aplicación bajas, que tienen tolerancia mejorada para las cosechas y que ejercen actividad prolongada, evitando así la necesidad de aplicaciones frecuentes. Otra ventaja de las composiciones herbicidas de este invento es que se pueden usar las mezclas de 3',4'-dicloropropionanilida con un 4-nitrodifenil éter sobre cosechas en las que este último no puede usarse solo. Estas mezclas se pueden emplear sobre cosechas tan valiosas y diversas como granos cereales, legumbres perennes, cosechas de solanáceas, maíz, lino y caña de azúcar, y sacar partido de las propiedades herbicidas de los 4-nitrodifenil éteres activos sin el daño severo que frecuentemente se observa cuando se usan los éteres solos.

Cuando se usa 3',4'-dicloropropionanilida sola como herbicida presenta un control inicial excelente contra la maleza en aquellas cosechas tolerantes a la misma, pero, en muchos casos, como carece de persistencia, han sido necesarias aplicaciones repetidas a intervalos cortos, tan breves como de tres semanas. Como es natural, por razones económicas, cuanto menor sea el número de tratamientos herbicidas precisos tanto mejor. Igualmente, hay casos, tales como el de los campos de patatas y granos, en que los hábitos del crecien-

28 0265



to de la planta o el método de plantación hacen imposible, a
estados avanzados de crecimiento emplear equipo en el terreno
para aplicar los herbicidas o para eliminar la maleza. Las
composiciones herbicidas de este invento son particularmente
5 útiles, puesto que se consigue un control práctico de la male-
za en etapas tempranas de crecimiento y persiste durante toda
la temporada de crecimiento. Este resultado es muy ventajoso.

La presente solicitud que corresponde a la presentada
en E. U. A. el 31 de Agosto de 1.961 con el número 135.133
10 (parcial) se acoge a los beneficios del artículo 31 del vigen-
te Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

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:

12.- Mejoras introducidas en la preparación de compo-
siciones herbicidas, caracterizadas porque las mismas compren-
den , como sus componentes esenciales, una mezcla de 3',4'-
20 dicloropropionanilida y por lo menos un eter de 4-nitrodifeni-
lo de la fórmula

280265



(I)

5

lo donde X es bromo, cloro, el grupo metilo, trifluoro metilo o etilo e Y y Z son cada uno hidrogeno, o X es hidrogeno e Y y Z son cada uno cloro o bromo, en un portador o vehiculo agronomicamente aceptable.

2^a.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque dicho eter de 4-nitrodifenilo es eter de 3-bromofenil 4-nitrofenilo, eter de 3-clorofenil 4-nitrofenilo, eter de 3-etilfenil 4-nitrofenilo, eter de 3-metilfenil 4-nitrofenilo, eter de 3-trifluorometilfenil 4-nitrofenilo, eter de 2,4-dibromofenil 4-nitrofenilo o eter de 2,4-diclorofenil 4-nitrofenilo.

20 3^a.- Mejoras según los puntos 1 ó 2, caracterizadas porque la relación ponderal de 3',4'-dicloropropion anilida a eter de 4-nitrodifenilo es de 12 : 1 a 1 : 10.

4^a.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizadas porque la composición tiene la forma de un concentrado de emulsión, un polvo humectable, un polvo de espolvorear o una formulación granular.

5^a.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas porque, cuando la composición tiene la forma de un concentrado de emulsión, comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida, (2) por lo menos un eter de 4-nitrodifenilo de fórmula (1), (3) un disolvente mutuo

30

28 0265

2 ENE 1963



para los componentes (1) y (2), y (4) un emulsificante tal como un tipo de agente tensioactivo.

62.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas porque cuando la composición tiene la forma de un polvo humectable comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida, (2) por lo menos un ester de -nitrodifenilo de fórmula (I), (3) por lo menos un agente tensioactivo, y (4) un vehículo sólido.

72.- Mejoras según el punto 4, caracterizadas porque, cuando la composición tiene la forma de un polvo de espolvorear, comprende (1) 3',4'-dicloropropionanilida, (2) por lo menos un ester de 4-nitrodifenilo de fórmula (I), y (3) un vehículo sólido.

82.- Un método de reprimir las malas hierbas en cosechas agronomicas, caracterizado por aplicar a las malas hierbas, antes de que se hagan leñosas, una cantidad suficiente para controlar el desarrollo de dichas malas hierbas de una composición herbicida según se define en cualquiera de los puntos 1 a 7.

92.- Un método según el punto 8, caracterizado porque dicha composición se aplica a las malas hierbas en una fase de desarrollo tierno o a los brotes de las malas hierbas.

102.- Un método según los puntos 8 o 9, caracterizado porque dicha composición se aplica en una proporción entre 0,227 y 5,5 Kg. por 0,4047 hectareas del peso combinado de dicha 3',4'-dicloropropión anilida y dicho ester de 4-nitrodifenilo de fórmula (I).

112.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones herbicidas.

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

28 0265



Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 ENE. 1963

P. A.

Alberto de Elorza
Por Poder.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Alberto de Elorza', written over the typed name.