

27 FEB



285536

PATENTE DE INVENCION

Ref. B.994

Memoria Descriptiva

sobre:

"Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas".

==.==.==.==.==.==

Solicitante:

PECHINEY-PROGIL, Société pour le Développement et la Vente de Spécialités Chimiques, entidad francesa. residente en 7, rue Lamennais, PARIS 8^a, Francia.

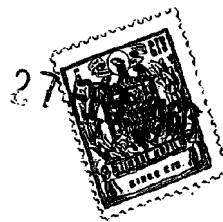
==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a mezclas herbicidas utilizables, además, como reguladores de crecimiento.

Actualmente es clásico el aplicar, en la lucha contra las hierbas perjudiciales, que invaden determinadas plantas cultivadas y, en especial, los ce -

5.

285536



- 2 -

5. reales, deshierbantes derivados de un ácido fenoxi-
alkil-carboxílico substituido, tal como los ácidos
2,4-diclorofenoxiacético, 2-metil-4-clorofenoxiacético,
2-(2-metil-4-clorofenoxi) propiónico, 4-(2,4-dicloro-
fenoxi) butírico, 4-(2-metil-4-clorofenoxi) butírico,
bien directamente en estado de ácido, o bien, más ge-
neralmente, en forma de sales alcalinas, de sales de
aminas, de esterés, o también de amidas.

10. Es bien sabido que ninguno de estos ácidos
o de sus derivados utilizados en las formas de apli-
cación más convenientes, es capaz de destruir o de
limitar eficazmente todas las especies de hierbas per-
judiciales susceptibles de crecer en un cereal, sin
perjudicar el rendimiento de éste.

15. En efecto, en las dosis máximas toleradas
por los cereales y variables según las especies y su
reacción al tratamiento, la naturaleza, la forma de
presentación del herbicida y la época de empleo, ca-
da uno de los deshierbantes posee un espectro de ac-
20. tividad insuficiente para combatir el conjunto de
las especies adventicias que pueden presentarse.

25. Por ejemplos, los ácidos 2-metil-4-cloro-
y 2,4-dicloro-fenoxiacéticos, y sus derivados, a
dosis selectivas en el trigo, cebada y avena, care-
cen prácticamente de efecto sobre hierbas perjudi-
ciales, tales como "crisantemo de las mieses" (chry-
santemum segetum), galio o cuajaleche (galium aparine),
"ortiga real" (galeopsis tetrahit), álsine o pica-
gallina (stellaria media), trinitaria (viola tricolor),
30. matricaria o magarza (matricaria sp.), bistorta

2855367



- 3 -

(polygomum convulvulus), correhuela (polygomum aviculare), campanilla (polygomum persicaria), tusílago o uña de caballo (tussilago farfara) y verónica (verónica sp.).

- Asímismo, el ácido 2-(2-metil-4-cloro-fenoxi) propiónico, con todo y ser eficaz en especies tales como el galio o cuajaleche y el álsime, insensibles a los fenoxiacéticos anteriores, carece casi de efecto sobre el "crisantemo de las mieses", matricarias, trinitaria, tusílago y verónicas, por ejemplo.
- 5.
10. Es también menos activo que los ácidos 2-metil-4-cloro- y 2,4-dicloro-fenoxiacéticos para las amapolas (papaver sp.), y acianos (centaurea cyanus), y prácticamente inactivo para las corregüelas (convulvulus arvensis y C. sepium).
15. Además, los ácidos 4-(2-metil-4-cloro-fenoxi)- y 4-(2,4-diclorofenoxi) butíricos y sus derivados, son muy poco activos para el alhelí amarillo o rábano silvestre (raphanus raphanistrum) especie "mesícola" común, sensible por el contrario a los derivados fenoxiacético y propiónico anteriormente indicados.
20. Otros ácidos fenoxi alkil carboxílicos substituidos o sus derivados, tales como, por ejemplo, ácido 4-clorofenoxiacético, 2,4,5-triclorofenoxiacético, 2-(2,4,5-triclorofenoxiacético), no se utilizan general
25. mente para el deshierbado selectivo de los cereales, bien por el hecho de una selectividad insuficiente con respecto a ésta, o bien a causa de una falta de polivalencia de la acción herbicida, habida cuenta de la flora infestante a combatir.
30. Además, aunque la agricultura dispone actual

285536

- 4 -



- mente de distintos deshierbantes selectivos aplicables a un gran número de cultivos, parece que cada uno de los deshierbantes a base de ácidos fenoxi alquil carboxílicos substituidos pertenecientes a las series acética, propiónica y butírica, es insuficiente para destruir o limitar eficazmente el conjunto de la flora adventicia de los cereales. De ello resulta que las especies poco sensibles o resistentes, se desarrollan con más intensidad, creando con ello una grave perturbación en el equilibrio biológico, y consecuencias muy molestas para la producción de los cultivos y sus rendimientos.
- 5.
- 10.

- Este invento se refiere a productos deshierbantes selectivos, dotados de una gran eficacia con respecto a la mayor parte de las plantas adventicias en los cereales, a dosis suficientemente reducidas para no causar daño alguno a los cultivos.
- 15.

- Se funda en la comprobación imprevista de que la presencia simultánea de uno o más ácidos fenoxi acéticos substituidos, con uno o varios ácidos 2-(fenoxi) propiónicos substituidos, se traduce por un aumento considerable de la actividad y de la polivalencia, a causa de la sinergia entre los componentes.
- 20.

- En la descripción, la denominación "ácido" se emplea para designar no solamente el verdadero ácido fenoxicarboxílico, sino también sus derivados tales como sales alcalinas, sales de alkanolaminas, los ésteres alquílicos, arílicos, arilalquílicos y alcoxialquílicos, solos y substituidos.
- 25.

- Los deshierbantes que forman parte de este
- 30.

285536^c

- 5 -



5. invento son mezclas de un derivado del ácido 2-4-dicloro-fenoxiacético, con un derivado de ácido 2-(2,4-dicloro-fenoxi) propiónico, o de ácido 2-(2,4,5-tricloro-fenoxi) propiónico, o con una mezcla de derivados de estos dos ácidos cloro-fenoxi propiónicos.

10. El efecto de sinergia de la mezcla es ya evidente para composiciones que contengan de 1 a 10 partes en peso de ácidos clorofenoxiacéticos, para 10 partes de ácidos clorofenoxipropiónicos, pero las composiciones preferidas, que corresponden al máximo de eficacia, son las que contienen de 2 a 7 partes de ácidos clorofenoxiacéticos, para 10 partes de ácidos clorofenoxipropiónicos.

15. En muchos casos, las mezclas binarias tales como la de ácido 2,4-diclorofenoxiacético y de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, proporcionan resultados suficientes, pero puede ser ventajoso, en ciertos casos, utilizar mezclas de tres elementos o más.

20. Las mezclas de ácidos fenoxiacéticos sustituidos, y de ácidos 2-(fenoxi) propiónicos sustituidos, pueden introducirse en las fórmulas en una cualquiera de las formas físicas en las que se emplean los verdaderos ácidos fenoxialkilcarboxílicos y sus derivados.

25. Las mezclas de acuerdo con este invento, pueden aplicarse en forma de soluciones acuosas u oleaginosas, de emulsiones, de suspensiones, de polvos o de granulados; los tipos de formulación, dependen del fin pretendido.

30. Las mezclas pueden contener, además, produc

285536²⁷

- 6 -



tos auxiliares neutros en relación con los vegetales, o dotados de una acción tóxica para los mismos.

5. Es el caso, por ejemplo, de los derivados del alquitrán de hulla, de los fenoles simples y substituidos, de los derivados del petróleo (keroseno, combustibles, gas-oil, etc.). Estos últimos poseen un poder de penetración en los órganos de los vegetales, que aumenta las cualidades intrínsecas de las mezclas herbicidas objeto de este invento.

10. Los auxiliares pueden estar también constituidos por materias fertilizantes especialmente útiles como soportes en el caso de polvos y de granulados, y eventualmente con soluciones, emulsiones y suspensiones. Según las necesidades, puede utilizarse un solo elemento fertilizante o una mezcla fertilizante eventualmente constituida además de los macroelementos (nitrógeno, potasa, y ácido fosfórico), por oligoelementos tales como zinc, hierro, manganeso, cobre, cobalto, magnesio, etc.

15. 20. Los ácidos, sales alcalinas, sales de alquilaminas y ésteres de las composiciones herbicidas de esta patente, pueden mezclarse ventajosamente con abonos nitrogenados solubles (urea, nitrato amónico, etc.) para permitir, con una operación única, el deshierbado y el abonado del cultivo.

25. 30. Las mezclas de acuerdo con este invento, son aplicables al deshierbado selectivo de los cultivos y, según la naturaleza de estos, pueden emplearse antes del semillero o la plantación, o antes de levantar los cultivos (tratamiento de pre-emergencia), o después

285536²⁷
- 7 -



de levantarlos (tratamiento de post-emergencia) y en el periodo de crecimiento y de desarrollo más conveniente, según el problema a resolver y la naturaleza de la planta o plantas cultivadas.

5. Se adaptan también perfectamente a la lucha contra distintas especies de hierbas perjudiciales dicotiledóneas vivaces, antes del nuevo cultivo de barbechos y rastrojos, por ejemplo.

10. Las fórmulas a base de ácido 2-(2,4-dicloro fenoxi) propiónico, o de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico, en mezcla con ácido 2,4-diclorofenoxiacético, poseen, en dosis notablemente inferiores a las que han de emplearse con los componentes utilizados solos, una eficacia muy grande sobre especies tales como la cerraja (sonchus arvensis) y el tusílago (tussilago farfara).

20. Una mezcla de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, permite luchar más eficazmente, con dosis más reducidas que con cada uno de los componentes utilizados separadamente, contra los rumex en los pastos.

25. Las composiciones de acuerdo con este invento, pueden utilizarse como inhibidores de germinación, inhibidores de crecimiento, deshierbantes o reguladores de crecimiento, en el sentido amplio de la denominación. Según el objeto buscado, puede ser ventajoso aplicarla antes de la aparición o nacimiento de las hierbas perjudiciales, durante su germinación y los primeros períodos de las mismas o en una fase más tardía de su crecimiento o de su desarrollo.
- 30.

225536

- 8 -



Los ejemplos siguientes están destinados a aclarar este invento, debiendo tenerse muy presente que las condiciones especiales en ellos descritas, na da tienen de limitativo.

5. EJEMPLO 1 - Se trata un trigo de invierno, variedad "cappelle", invadido de galio o cuajaleche, con una mezcla constituida por 750 g. de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 750 g. de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ambos en forma de éster de alquilciclohexilo, en solución orgánica emulsionable en el agua.
10. El tratamiento se ha realizado en forma de pulverización acuosa, distribuyendo 400 litros de lechada por hectárea, mientras el cereal empezaba a
15. brotar y el cuajaleches tenía una altura media de 20 cm. Esta mezcla ha permitido destruir más del 80% de los galios, inhibiéndose y deformándose el resto. A la dosis de 750 g/ha, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético no ha producido efecto alguno de destrucción ni de inhibición de los galios y, a esta misma dosis, el ácido
20. 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, no es tampoco eficaz. El trigo nada ha sufrido por la aplicación de la mezcla, que ha asegurado una excelente eficacia sobre dicha hierba perjudicial. Mediante el empleo de la mezcla
25. indicada, se han destruido o limitado eficazmente un cierto número de otras especies de hierbas perjudiciales.
30. EJEMPLO 2 - Se han aplicado las mezclas siguientes en dos parcelas de un campo de avena, variedad "flor del Norte", en curso de aparición, invadido

285536

27 FEB



- 9 -

por "crisantemo de las mieses", (plantas en "roseta" de 10 a 15 cm.):

5. a) ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico a razón de 1,400 g/ha, en mezcla con ácido 2,4-diclorofenoxi acética, a razón de 700 g/ha;
- b) ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico a razón de 795 g/ha, en mezcla con ácido 2,4-diclorofenoxi-acético a la dosis de 795 g/ha.

10. Los ácidos estaban esterificados con glicol butílico y se utilizaron en forma de solución emulsio nable en el agua.

15. Cada una de las fórmulas ha permitido des truir entre 80 y 90% de los "crisantemos de las mie ses" e impedir que el porcentaje restante floreciera. Durante los días siguientes al tratamiento, los "cri santemos de las mieses" detienen su crecimiento y, más tarde, aparecen un cierto número de alteraciones morfológicas en la parte aérea de las plantas. En el tronco que aumenta y se deforma, se observan un gran número de raíces neoformadas. Las plantas amarillean en seguida, se desecan y mueren.

20. El ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, utilizado sólo en la proporción de 2,100 g/ha, es prácticamente inactivo. El ácido 2,4-diclorofenoxi-acético, en la dosis de 800 g/ha inhibe pasajera mente el crecimiento de los "crisantemos de las mieses", pero no los destruye ni los limita eficazmente.

25. EJEMPLO 3 - Se ensayaron distintas mezclas, para su comparación, en barbechos invadidos por las especies dominantes siguientes: tusílag, corre-

30.

285536

27



- 10 -

giela, cerraja, bistorta, conchuela, cardencha, trinitaria y álsine.

Se consiguió una destrucción excelente, prácticamente total, con cada una de las mezclas siguientes:

5. - una mezcla que, por hectárea, distribuía 300 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico, 900 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 300 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético; incluso a dosis 30% menores de cada uno de los tres componentes, la eficacia herbicida es todavía excelente.
10. - una mezcla que, por hectárea, distribuía 900 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico, y 600 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.
15. - una mezcla que, por hectárea, distribuía 525 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico, 525 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 450 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

20. Todos los componentes de estas mezclas se hallaban presentes en forma de éster de alquilciclohexilo en solución orgánica y emulsionable en el agua.

Cada uno de los ácidos utilizados solos, siempre en forma de éster y en las mismas condiciones de aplicación, ha dado una eficacia muy insuficiente y, para ciertas especies, completamente nula.

25. EJEMPLO 4 - Se aplica sobre una superficie de 1 ha., una mezcla constituida por 860 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 580 g. de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, pulverizando 700 litros de una emulsión acuosa de sus ésteres de glicol butílico. El tratamiento se aplica sobre un cultivo de avena, compuesta de dos
- 30.

285536

- 11 -



5. variedades "kenia y pyroline" en el mismo principio de la aparición, infestada especialmente por "crisantemo de las mieses" de 7 a 8 cm. en su desarrollo. La eficacia con respecto a esta planta, obtenida con la mezcla indicada, es prácticamente completa, mientras que cada uno de los dos componentes, utilizado sólo en dosis de comparación iguales a las de la mezcla, son inactivos.

10. EJEMPLO 5 - Una mezcla constituida por 1,680 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 420 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, en forma de sales de potasa, se aplica sobre 1 ha. de un trigo "sweno" en curso de nacimiento e invadido, especialmente, por matricaria, bistorta y trinitaria. El tratamiento por pulverización, se realiza a razón de 300 l. de lechada.

20. Las tres especies de hierbas perjudiciales citadas, se destruyen por la mezcla, mientras que los componentes solos son poco o nada activos sobre las matricarias en especial.

25. EJEMPLO 6 - Las mezclas siguientes, aplicadas en la lucha contra los rumex, han proporcionado resultados excelentes, mientras que los componentes, aislados, son mucho menos activos:

- una mezcla constituida, para tratar 1 ha. por 450 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, 450 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico y 300 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, en forma de sales mixtas de dietanolamina y de isopropilamina.

30. EJEMPLO 7 - Una mezcla constituida por 450 g de ácido

285536

27 FEB.



- 12 -

5. 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, 450 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico y 300 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, en forma de sales de trietanolamina, se aplica por pulverización con 600 litros de lechada en 1 ha. de cebada "rika" en el período de nacimiento e invadida por las especies adventicias siguientes: cardencha, matricarias, quenopodios y alhelí amarillo.

10. Después del tratamiento, los quenopodios y alhelíes quedan destruídos; las cardenchas y matricarias, se limitan eficazmente.

15. Cuando la mezcla de estos tres herbicidas se utiliza en la misma relación, pero en proporciones, por ha. de 600 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, 600 g de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico y 400 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, la eficacia herbicida es más acentuada todavía, y los resultados obtenidos sobre las cardenchas y las matricarias, son excelentes.

20. La cebada no ha experimentado efecto depresivo alguno como consecuencia de este tratamiento y se obtiene incluso la impresión visual de que el cultivo se estimula.

25. Por el contrario, los ácidos fenoxipropiónicos substituidos y el 2-4-diclorofenoxiacético, utilizados solos en dosis iguales a las empleadas en las mezclas, no han demostrado actividad alguna sobre las matricarias, y el efecto sobre las cardenchas, de los derivados fenoxipropiónicos es acusadamente inferior al de las mezclas.

30.

285536

- 13 -



EJEMPLO 8 - Se ha emprendido un gran número de ensayos de deshierbado selectivo de los cereales, con las mezclas siguientes:

5. a) 1,440 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 360 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, por hectárea;
- b) 1,680 g de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico y 420 g de ácido 2,4-diclorofenoxiacético, por hectárea;

10. Estas dos mezclas se han ensayado en las formas siguientes:

- sales de óxido, sales de potasa, sales sódico-potásicas, diversas sales de alkanolamina; la trietanolamina, la dietanolamina, y mezclas de isopropilamina y de dietanolamina y/o de trietanolamina.

15. La eficacia de estas distintas sales alcalinas y de aminas, es muy afin, y las pequeñas variaciones comprobadas, no modifican las conclusiones siguientes:

20. - estas mezclas son selectivas sobre cereales tratados a partir del final de la macolla y durante el período de la aparición.

25. - un gran número de especies adventicias, se destruyen o limitan eficazmente mientras que la eficacia de cada uno de los componentes, utilizado solo, en dosis iguales a las de las mezclas, es evidentemente más débil, o prácticamente nula; la sinergia comprobada en estas mezclas se aplica, en especial, a las especies de hierbas perjudiciales siguientes: galio, "estelaria", y matricarias.

30. Las mezclas de este Ejemplo 8, pueden des-

285536

- 14 -



5. truir o limitar eficazmente, las especies siguientes, sin que esta enumeración sea limitativa: armuelles, acianos, "capselle bourse a pasteur", cardenchas, quenopodios, amapolas, galios, cerrajas, corregüelas, ál-sime, solano, mostazas, "hortiga real", acedera, bistortas y alhelies amarillos.

10. Debe observarse que estas mezclas son mucho más polivalentes que los ácidos siguientes o sus derivados, utilizados solos: ácidos 2,4-diclorofenoxiacético, 2-,metil-4-clorofenoxiacético, 2-(2-metil-4-clorofenoxi) propiónico, 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
20. se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 28 de febrero de 1.962, nº PV.889.471, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
25. que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "METODO DE OBTENCION DE NUEVAS MEZCLAS HERBICIDAS SELECTIVAS"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas, caracterizado por mezclarse de 2 a 10 partes de, como mínimo, un derivado del ácido

285536



- 15 -

2-4-diclorofenoxiacético y 10 partes de un derivado de ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, o de ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico o de la mezcla de derivados de estos dos ácidos clorofenoxi propiónicos.

5. 2ª.- Método, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los derivados de ácidos clorofenoxi carboxílicos, son los ácidos mismos o sus sales alcalinas, o sales de alcanolaminas, o ésteres.

10. 3ª.- Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas, caracterizado por mezclarse de 2 a 10 partes de un derivado del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, para 10 partes de un derivado del ácido 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico.

15. 4ª.- Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas, caracterizado por mezclarse de 2 a 10 partes de un derivado del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, para 15 partes de la mezcla de los dos derivados de ácidos 2-(2,4-diclorofenoxi) propiónico, y 2-(2,4,5-triclorofenoxi) propiónico.

20. 5ª.- Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas, caracterizado por mezclarse en emulsión acuosa diluída, el principio activo descrito en las anteriores reivindicaciones, de 500 a 2500 g. por Ha.

25. 6ª.- "Método de obtención de nuevas mezclas herbicidas selectivas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

285536

- 16 -

27 FEB



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

Madrid,

27 FEB 1963
PECHINEY-PROGIL, Société
pour le Développement et
la Vente de Spécialités
Chimiques.-

J. GOMEZ ACEBO Y MOYER
e. s.