

C-42132-Z-4

286.699

286.699

17 JUN 1963



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 3 de Abril de 1963, con el Núm. 286.699

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 270 Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE INFLUIR EN EL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS"

El presente invento se refiere a métodos y composiciones para modificar y regular el crecimiento de plantas mediante el empleo de ciertos compuestos 3-haloacrílicos.

Los compuestos de cuyo empleo se trata en este invento se ha encontrado que presentan propiedades modificadoras del crecimiento vegetal extraordinarias y de amplios límites y son capaces de inducir una variedad de respuestas fitotóxicas en plantas y semillas vegetales. En un aspecto del invento, se consigue la extirpación total de la planta tratada, mientras que en otros aspectos, se ha observado una sorprendente selectividad en la actividad de los com-

5

10

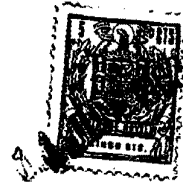
285059



puestos en cuanto se refiere a su efecto sobre varios tejidos vege-  
tales. Por ejemplo, los compuestos usados en este invento pueden -  
emplearse para conseguir la defoliación de plantas, en la que la  
selectividad química favorece la formación de células de abscisión  
5 en los peciolos de las hojas de la planta, originando la caída de  
la hoja mientras el resto de la planta queda intacta. En otras apli-  
caciones, los compuestos presentan acción desecante, en la que la  
totalidad de la hoja de la planta se deshidrata y se adhiere al -  
tallo y de este modo no es separada, mientras que el resto de la -  
10 planta queda inalterada. En otras aplicaciones adicionales, como -  
se ha mencionado arriba, puede conseguirse una extirpación o muer-  
te no selectiva de la totalidad de la planta, bien sea por aplica-  
ción de pre emergencia o bien de post emergencia, exigiendo normal-  
mente la primera técnica mayor cantidad de producto químico. Aun -  
15 cuando las diversas actividades de estos compuestos caen dentro del  
epígrafe general de acción reguladora del crecimiento vegetal, hay  
que advertir que una de las actividades no puede predecirse de nin-  
gún modo a base de la otra y que cada actividad de valor a los com-  
puestos de diferentes aplicaciones. Entre las variedades de plan-  
20 tas que pueden tratarse figuran el algodón; plantas leguminosas, ta-  
les como judías, guisantes, cacahuetes y soja; y plantas perennes  
leñosas, tales como alheña o plantas de vivero, tales como azaleas  
o rosas, que pueden desfoliarse o desecarse, y maleza, tal como -  
por ejemplo garranchuelo, que pueden destruirse selectivamente.

25 Cuando se quiere destruir una planta completamente, por ejem-  
plo matar la maleza, combatir el garranchuelo, etc., la cantidad y  
la forma de aplicación del producto químico será, como es lógico,  
de tal naturaleza que determinen la acción destructora indiscrimi-  
nada de los compuestos. Por otra parte, frecuentemente suele ser -  
30 conveniente una acción más selectiva. Por ejemplo, cuando hay que

286699



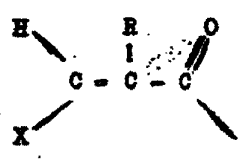
almacenar durante largos períodos al maíz recolectado, es muy conveniente secarlo para que sea menos susceptible al ataque por los hongos. Cuando se recolecta algodón "stripper" en el que se separan del tallo tanto las hojas como las cápsulas, la desecación de las plantas antes de la recolección facilita el tratamiento de la cosecha recogida y evita las manchas de clorofila en la misma. En otras aplicaciones, conviene una defoliación pura, es decir, separación de hoja, particularmente en la recolección mecanizada de cosechas, en la que se ha hecho esencial el encontrar productos químicos capaces de defoliar plantas tales como algodón, y leguminosas, por ejemplo, guisantes, judías y cacahuets, de manera que las plantas no interfieran con la recolección eficaz. Cuando se transportan capas de viveros, suele ser conveniente hacer el manejo de las plantas menos dificultoso defolando las plantas antes del transporte. Al hacer un trasplante, conviene también eliminar las hojas sin matar la planta, reduciendo así la transpiración o la pérdida de agua. Esto, a su vez, reduce el choque normal por trasplante.

Los compuestos capaces de producir uno o más de las variedades de efectos arriba descritos de acuerdo con nuestro descubrimiento son ciertos compuestos 3-haloacrílicos.

Mediante el término "compuesto 3-haloacrílico" según se emplea en toda esta Memoria descriptiva, se alude a un compuesto carboxílico alfa-beta-insaturado que tiene un átomo de cloro, bromo, yodo o fluor en el átomo de carbono terminal de enlace doble, y capaz de formar el correspondiente anión 3-haloacrilato por hidrólisis. En general, los compuestos utilizados en este invento comprenden, pues, la estructura,



280000



5 donde X es cloro, bromo, yodo o fluor, y R es hidrógeno o alcoholo bajo, por ejemplo alcoholo desde 1 a 4 átomos de carbono, cuya estructura puede proporcionarse en forma del ácido 3-haloacrílico libre o de otros compuestos carboxílicos tales como los que son capaces de formar el correspondiente anión 3-haloacrilato,  $\text{HC}=\text{C}(\text{R})\text{COO}^-$ ,  
 10 habiéndose encontrado que los derivados del grupo ácido carboxílico retienen la actividad asociada con la estructura característica de nuestros compuestos, aunque pueden alterarse propiedades secundarias que hacen a ciertos materiales más prácticos para el uso.

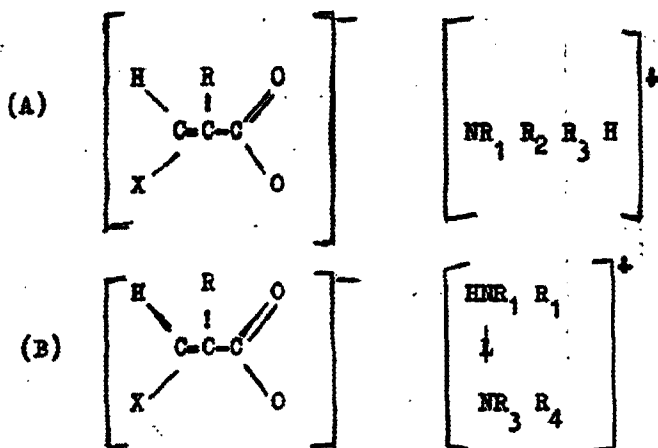
Como ilustrativos de los compuestos 3-haloacrílicos utilizables en este invento pueden mencionarse, además de los ácidos libres, por ejemplo, ácido 3-cloroacrílico, ácido 3-bromoacrílico, ácido 3-fluoroacrílico, y ácido 3-yodoacrílico, ácido 2-metil-3-cloroacrílico, ácido 2-etil-3-cloroacrílico, ácido 2-propil-3-cloroacrílico, ácido 2-isopropil-3-cloroacrílico, ácido 2-butil-3-cloroacrílico, ácido 2-metil (o etil o propil o butil)-3-bromoacrílico, etc.; sales inorgánicas de dichos ácidos, por ejemplo las sales de metal alcalino tales como las de litio, sodio y potasio, que dan derivados de gran solubilidad en agua, y las sales de los metales alcalinotérreos, por ejemplo, magnesio, calcio, estroncio y bario. Análogamente, para ciertas aplicaciones preferimos las sales de metal pesado, tal como, por ejemplo, las sales de níquel, cromo, cobre, cinc, plata, mercurio, molibdeno, antimonio, bismuto, estaño, aluminio, manganeso, hierro y plomo.

Otras sales de nuestros materiales que pueden también formarse con, por ejemplo, las sales amónicas, las sales de hidrazonio y



otras sales que contienen nitrógeno, por ejemplo, las formadas con bases nitrogenadas sustituidas con radicales alcoholo, arilo y otros radicales orgánicos, y sales amónicas formadas con compuestos orgánicos que tienen un grupo  $\text{NH}_2$ . Entre los ejemplos de tales grupos conteniendo nitrógeno que forman sales con nuestros compuestos están: las sales trimetilamónico, trietilamónico, fenilamónico, monoetanol-, dietanol-, y trietanol-amónico; sales de dimetilpropilamónico y tribencilamónico y amino-heterocíclicos. Además, la formación de sales amónicas con radicales orgánicos de alto peso molecular, tal como por ejemplo, el grupo metil-etil-octadecil-amónico, pueden proporcionar materiales que tienen relaciones importantes de solubilidad y actividad superficial.

En general, las sales nitrogenadas de nuestros reguladores del crecimiento contienen los grupos



donde X y R tienen la misma significación dada arriba y  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  abarcan hidrógeno, alcoholo, cicloalcoholo, aralcoholo, arilo o combinaciones de los mismo en las que el número total de átomos de carbono en  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  es menor de 30, aproximadamente, así como sus productos de sustitución. Así, pues, -

286699



dichos grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, sobutilo, butilo terciario, los grupos isómeros amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo, y análogos, incluyendo grupos alcoholico más altos como estearilo, laurilo, oleilo, octadecilo y análogos; cicloalcoholico tal como ciclobutilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, y análogos y cicloalcoholico sustituido, tal como metilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, isopropilciclohexilo y análogos; aralcoholico tal como bencilo,  $\alpha$ -fenetilo  $\beta$ -fenetilo,  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -cloroetilo, ar.-clorobencilo, ar.-nitrobencilo; grupos arilo, tal como fenilo,  $\alpha$ -naftilo,  $\beta$ -naftilo, p-difenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, o-xililo, 4-etilfenilo,  $\alpha$ -(2-metilnaftilo), o-clorofenilo, p-cloro-fenilo, 2,4-diclorofenilo, nitrofenilo, acetofenilo y análogos. En general, los grupos tales como  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  pueden contener sustituyentes negativos tales como halógeno, hidroxilo, hidrocarboxi, carbonilo, nitro, nitroso, nitramino, amino, amino--sustituido, hidroxilamino sulhidrilo, sulfuro, imino y grupos análogos para modificar adicionalmente las características de respuesta primaria al crecimiento en lo que se refiere a toxicidad, volatilidad, facilidad de formulación, o para producir efectos secundarios, tales como penetración y análogos. En las sales amínicas representadas por el grupo (A) arriba citado, donde  $R_1$  y  $R_2$  son hidrógeno,  $R_3$  puede representar también un heterocíclico tal como radicales oxadiazol y triazol, como sucede, por ejemplo con la sal de ácido 3-haloacrílico y 3-amino-1,2,4-triazol.

Otros derivados de nuestros nuevos reguladores del crecimiento comprenden las sales de tiouronio de los ácidos 3-haloacrílicos.

Una clase análoga de derivados de nuestros reguladores del



286699



arseno, difenilarseno, metilfenilarseno, dimetilaluminio, dietil aluminio, metilfenilaluminio, etilcino, isopropilcino y metilcino, y análogos y retienen las características reguladoras del crecimiento.

5            Además de los derivados de tipo salino de nuestros compues-  
tos, podemos emplearlos en forma de ésteres. Entre los ésteres -  
orgánicos que podemos emplear están los ésteres alcohólicos, tal  
por ejemplo, los ésteres metílico, etílico, n-propílico, isopro-  
pílico, butílico y butílico isómero, amílico, hexílico, heptíli-  
10           co, octílico, nonílico y decílico, así como los ésteres alifáti-  
cos superiores tales como los ésteres estearílico, laurílico y -  
oleílico; ésteres cicloalcohólicos, tales como los ésteres ciclo-  
butílico, ciclopentílico y ciclohexílico de los poliéteres y po-  
lialcoholes, tal como por ejemplo, ésteres de pentaeritritol, -  
15           etilenglicol, metoxietanol, etoxietanol, butoxietanol, butoxie-  
tossipropanol, polietileno glicoles y polipropileno glicoles y --  
los diversos carbitoles y Cellosolves, tal como butilcellosolve y  
análogos. Del mismo modo, pueden emplearse ésteres arílicos y, en  
algunos casos, éstos son los preferidos. Como ejemplos de tales  
20           ésteres están los ésteres de fenilo, toliilo, xililo, p-difenilo,  
ter-fenilo, o-difenilo,  $\alpha$ -naftilo,  $\beta$ -naftilo y análogos. Hemos  
encontrado también que sustituyendo otros grupos o radicales en  
dichos ésteres orgánicos, pueden conseguirse mejoramientos impor-  
tantes en la aplicabilidad de nuestros materiales. Así, por ejem-  
25           plo, en los ésteres alcohólico y arílicos de nuestros compuestos  
arriba enumerados, podemos proporcionar los correspondientes é-  
steres donde se incorporan grupos negativos, tales como un halóge-  
no, incluyendo cloro, bromo, fluor y yodo, o varios radicales --  
que contienen nitrógeno, por ejemplo, grupos nitrógeno, por ejem-  
30           plo, grupos nitro, nitroso, amino, amino sustituido, o radicales

286699 A1



conteniendo azufre, tal como, por ejemplo, radicales mercaptilo, mercaptilo sustituido, sulfuro, sulfónico, sulfonilo y sulfonamida, y las mezclas de los mismos. Así, por ejemplo, podemos formar los  $\beta$ -haloacrilatos de  $\beta$ -cloroetilo,  $\beta$ -bromoetilo, 2-fluoropropilo, 2-hidroxiciclohexilo,  $\beta$ -tiocianoetilo,  $\beta$ -mercaptoetilo, 4-aminobutilo, dietilaminoetilo,  $\beta$ -dimetilaminoetilo,  $\beta$ -sulfoetilo, y análogos. Del mismo modo, los  $\beta$ -haloacrilatos de p-tolilo, p-anisilo, 2-nitrofenilo, 2,4-dicloro fenilo, pentaclorofenilo, 2,4,5-triclorofenilo, p-aminofenilo, o-(N,N-dimetilaminofenil) d-(4-nitronaftilo) y análogos producen nuevos efectos de respuesta vegetal. Análogamente, algunos ésteres araloohílicos y araloalcoohílicos típicos proporcionan estos efectos, por ejemplo, los ésteres  $\beta$ -fenetílico, d-fenetílico, d-( $\beta$ -naftiletílico), benofílico, p-nitrobenfílico, p-clorobenfílico, 2,4-diclorobenfílico, 2,4-diclorofenoxietílico, 2,4,5-triclorobenfílico, 2,4,5-triclorofenoxietílico, 2,4,5-triclorobenfílico, 2,4,5-triclorofenoxietílico y análogos, son efectivos, lo mismo que los ésteres heteroohílicos, tales como los ésteres furfurílico, tiofenílico, quinolítico y morfolinílico. Otros ésteres adicionales que se puedan utilizar en nuestro invento comprenden los ésteres fosfato tales como los ésteres trialcoohilfosfato, trialcoohiltiofosfato, por ejemplo, tritilfosfato, tri-p-butiltiofosfato, de ácido  $\beta$ -haloacrílico, donde el átomo de fósforo está unido al átomo de carbono carbonílico del ácido  $\beta$ -haloacrílico y donde los grupos alcohol de la procién fosfato pueden estar sustituidos por otros grupos como se ha señalado arriba, para los ésteres alcohólicos y arílicos de ácido  $\beta$ -haloacrílico.

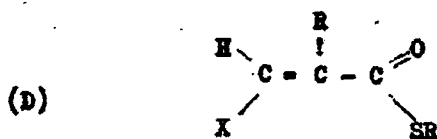
Otros derivados de la función carboxílica de las composiciones reguladoras del crecimiento de nuestro invento comprenden aquellos en que grupos conteniendo nitrógeno reemplazan al hidroxilo-

28399



del ácido carboxílico. Como ejemplos típicos de tales realizaciones de los compuestos de nuestro invento figuran los grupos amida y amida sustituida. Así, por ejemplo, podemos proporcionar las 3  
 5 -haloacrilamidas de N-metilo, N-etilo, N,N-dimetilo, N,N-di-  
 N-metil-N-propilo, N-arilo, N,N-dialilo, N-fenilo, N-p-tolilo, N-  
 -xililo, N-metil-N-fenilo, N-etil-N-fenilo, N-bencilo, N-butilo,  
 N-hexilo, N-p-clorofenilo, N-2,4-diclorofenilo, N-2,4,5-tricloro-  
 fenilo, N-pentaclorofenilo, N-p-difenilo, N-o-difenilo, N-o-ni-  
 trofenilo, N-p-aminofenilo, N-o-dimetilaminofenilo, N-p-tolil-  
 10 sulfonilo, N-p-dimetilaminoetilfenilo, N-p-anisili, N- $\alpha$ -naftilo,  
 N- $\beta$ -naftilo, N- $\alpha$  (2-aminonaftilo), N-(p-clorobencilo), N-( $\beta$ -  
 fenetilo), N,N-dibencilo, N-metil-N-bencilo, N-( $\beta$ -hidroxietil)-  
 N-bencilo, N-(2,4,5-triclorofenoxietilo), N,N-di(2,4-diclorofeno-  
 xietilo) y análogos, así como las acrilamidas no sustituidas y -  
 15 N-(3-haloacrilil) morfolina y amidas heterocíclicas análogas, así  
 como las acrilamidas de N-( $\alpha$ -piridilo), N-( $\beta$ -piridilo), N-( $\gamma$ -  
 piridilo), N-( $\alpha$ -tiofenilo), N-( $\beta$ -quinolino), N-( $\alpha$ -piridi)-N-  
 bencilo y acrilamidas análogas de nuestro invento.

Además, los compuestos de nuestro invento comprende los de-  
 20 rivados tiolácido de ácido 3-haloacrílico, tal como



25 donde R' es hidrógeno, como en los tiolácidos de alcohol, ci-  
 cloalcoholo, arilo, alcoholarilo, aralcoholo, y análogos como en  
 los tiolésteres. Así, pues, nuestros compuestos comprenden ácido  
 3-halotiolaacrílico, tal como por ejemplo, sus esteres de metilo,  
 30 etilo, propilo, isopropilo, butilo, butilo secundario, isobutilo,

286599



butilo terciario, amilo isómero, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, estearilo, laurilo, oleilo, octadecilo, diclobutilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, metilciclo-pentilo, metilciclohexilo, di-metilciclohexilo, isopropilciclohexilo, bencilo,  $\beta$ -fenetilo,  $\alpha$ -fenetilo,  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -cloroetilo, ar-clorobencilo, ar-nitroben-cilo, fenilo,  $\alpha$ -naftilo,  $\beta$ -naftilo, p-difenilo, o-tolilo, m-tolilo, p-tolilo, o-xililo, 4-etilfenilo,  $\alpha$  ( $\beta$ -metilnaftilo), o-clorofenilo, p-clorofenilo, 2,4-diclorofenilo, nitrofenilo, ace-tofenilo y análogos. Por otra parte, otro derivados tiolácido de  
5 nuestros compuesto poseen características de respuesta al creci-miento, tales como por ejemplo, la sales metálicas, de amonio, de hidrazonio y organometálicas.

Otros derivados más de la estructura de respuesta al creci-miento  $\beta$ -haloacrílica de nuestro invento que son útiles para pro-  
15 porcionar respuestas fitotóxicas y puede servir como productos in-termedios en una nueva modificación química incluyen los haluros de ácido, entre los cuales los más útiles son los cloruros y los bromuros.

Como se observará fácilmente, los compuestos de que se tra-  
20 ta en este invento son capaces de existir en dos formas isómeras, es decir, la forma cis y la forma trans. En general, los compues-tos cis presentan una actividad más pronunciada y un mayor grado de selectividad y, por tanto, se prefieren para el uso en nuestro invento, particularmente en la desfoliación.

Los compuestos empleados en este invento son conocidos, e  
25 relacionados con compuestos conocidos, y pueden fabricarse por -procedimientos conocidos en esta técnica, por ejemplo, según des-criben Backer y col. en "Les Acides  $\beta$ -Chloroacryliques", Rec. Trav. Chem. 54 167 (1935), por la adición de un haluro-ácido a ácido pro-piónico en presencia de agua y separación subsiguiente de los isó  
30



meros cis y trans por cristalización fraccionada.

Una característica notable de este invento reside en el hecho de que, mientras el ácido 3-haloacrílico libre y sus sales, por ejemplo, el 3-haloacrilato de sodio, potasio o amonio, pueden aplicarse directamente a la superficie de la planta, sus derivados, tales como los ésteres y amidas, no son tan eficaces cuando se aplican de este modo, si no que se aplican preferiblemente al terreno en el que está desarrollándose la planta con el fin de producir los diversos efectos biológicos arriba mencionados. En general, las concentraciones efectivas aplicadas de los ésteres y amidas son sustancialmente mayores que las de los ácidos 3-cloroacrílicos, libres o de sus sales metálicas. Se ha encontrado que la defoliación, la desecación, o la acción mortífera puede inducirse en las plantas por dicha aplicación al terreno, según sea la cantidad de producto químico empleado.

Aunque no fundamos en ninguna teoría particular el éxito de nuestro invento puede postularse de modo convincente que la actividad de los compuestos usados en este invento es debida a su capacidad para dar aniones 3-haloacrilato en medio acuoso, cuyo anión puede hacerse disponible para la planta en el punto de aplicación en el caso de compuestos fácilmente hidrolizados, tales como el ácido libre o sus sales metálicas, formulando dichos compuestos en un medio acuoso, o aplicando los compuestos más difícilmente hidrolizados al suelo alrededor de la base de la planta, con lo cual se forma dicho anión, por degradación química en el suelo durante el transporte a través del suelo y/o en la absorción subsiguiente por el sistema vascular de la planta. Así, pues, los ésteres y amidas, que son más difícilmente hidrolizables que las sales de metal alcalino de ácido 3-haloacrílico, requieren usualmente la aplicación en el terreno donde dicho éster o amida pue-

286590



de escindirse por hidrólisis, por la acción del agua del terreno o por los jugos acuosos de las plantas, y pueden suministrar los aniones 3-halocacrilato con los efectos biológicos concomitantes.

5 Aunque la actividad biológica de los compuestos empleados en este invento no es, pues, atribuible a la presencia de ningún cation, o porción éster o amida particular, es evidente que hay formas preferidas de manejo que dictarán o indicarán como preferible el empleo de ciertas formas de los compuestos.

10 En una realización del invento particularmente preferida, se emplean formulaciones acuosas de ácido cis-3-clorocacrilico o sus sales, por ejemplo cis-3-clorocacrilato sódico, cis-3-clorocacrilato potásico, cis-clorocacrilato amónico, etc., en cantidades eficaces para la defoliación, para conseguir la defoliación de plantas, particularmente algodón. Estos compuestos, además de ser  
15 extraordinariamente eficaces como defoliantes de algodón, poseen varias características convenientes que no tenían los defoliantes conocidos hasta ahora, incluyendo los que se emplean comercialmente. Los compuestos empleados en este invento no son inflamables, y por tanto no presentan peligro de incendio; su toxicidad para  
20 los mamíferos puede compararse favorablemente con la de compuestos comerciales conocidos; no poseen olor desagradable y se formulan fácilmente en composiciones para defoliación. Además, la eficacia de los presente compuestos en la defoliación no depende tanto de temperaturas ambientales relativamente altas como la de los  
25 defoliantes conocidos. Mientras los materiales comerciales, tales como S,S,S-tributilfosfototricato, por ejemplo, pueden emplearse eficazmente sólo a temperaturas de 60°C o más, los compuestos presentes son eficaces a temperaturas de 50°C., o incluso menores.

30 En la práctica de los varios aspectos de este invento, los compuestos activos se mezclarán en general con un vehículo inerte,

2866991



que puede ser líquido o sólido. Además, pueden incorporarse también ciertos agentes acondicionadores bien conocidos en la formulación para dar, por ejemplo, un efecto mojante o dispersante. Como agentes de acondicionamiento adecuados conocidos pueden citarse éteres de alquil-fenil-poli-etilenglicol; jabones corrientes, tal como las sales acuosolubles de ácidos carboxílicos de cadena larga; los jabones amínicos, tal como las sales amínicas de ácidos carboxílicos de cadena larga; alcohol-aril-sulfonatos de sodio; los aceites animales, vegetales y minerales sulfonados; sales cuaternarias de ácidos de peso molecular elevado; jabones resínicos, tal como las sales de ácido abiótico; sales del ácido sulfúrico de compuestos orgánicos de alto peso molecular; jabones de alga, óxido de etileno condensado con ácidos grasos; alcohol fenoles y mercaptanos, y otras composiciones simples y polímeros que tienen a la vez funciones hidrófilas e hidrófobas de forma que permite el mezclado de ingredientes que, en otro caso, serían inmiscibles: Generalmente, los agentes tensoactivos representan sólo una proporción secundaria de la formulación tal como se usa, por ejemplo, menos de 10; y frecuentemente será tan baja como de 0,05%. En general, las concentraciones óptimas serán las comprendidas entre 0,5 y 5,0%. Pueden añadirse también agentes esparcidores y adhesivos, tal como glicerina o polietilenglicoles sólidos no volátiles para asegurar la adherencia de la formulación a la planta después del rociado.

Como vehículos líquidos adecuados pueden citarse el agua y disolventes orgánicos tales como acetona, éter y análogos. Como la mayoría de los compuestos activos de que aquí se trata son suficientemente acuosolubles para poder obtener formulaciones acuosolubles para que lleven disuelto bastante compuesto para producir la variedad de efectos biológicos arriba mencionados, las so

286699



luciones acuosas con o sin agentes de acondicionamiento, proporcionan el modo más ventajoso de formulación. Generalmente, la concentración de compuesto  $\beta$ -haloacrilico activo en la formulación final estará comprendida entre 0,1% aproximadamente, y 25%, aproximadamente, y, con más frecuencia estará comprendida entre 0,2 % y 10,0 %.

En una práctica preferida de este invento, se preparan soluciones acuosas de compuesto activo fácilmente hidrolizado y se rocían sobre la planta que se quiere tratar. Se ha encontrado que la cantidad de compuesto activo aplicado a la planta puede variar en cierto grado, según sea el área de la hoja y la movilidad de la superficie de la hoja. En general, esta cantidad será de aproximadamente 0,045 kg. a 9,071 kg. por 0,4047 Ha., y preferiblemente 0,226 kg. a 2,268 kg. por 0,4047 Ha. Son soluciones y formulaciones útiles las que contienen entre 0,05 y 5% del ingrediente activo, pero pueden emplearse concentraciones mayores o más diluidas, según sea la capacidad del follaje para retener la formulación. Se comprenderá evidentemente que las concentraciones que dan el resultado óptimo para coste mínimo son aquellas que alcanzan el punto de goteo cuando la cantidad depositada sobre la hoja es la cantidad conocida requerida para producir el grado de defoliación deseada.

En algunos casos, la naturaleza física de la superficie de la hoja o la naturaleza del compuesto particular empleado es tal que las operaciones de rociado líquido no resultan factibles o son inconvenientes. En tales casos, pueden emplearse formulaciones sólidas pulverulentas secas. Este tipo de aplicación requiere generalmente la formulación con vehículos sólidos, que incluyen las arcillas naturales, por ejemplo, caolines, las bentonitas y las attapulgitas; otros minerales en estado natural,

200000



5 por ejemplo, talco, pirofilita, cuarzo, tierra de diatomeas, -  
tierra decolorante, creta, fosfato mineral y azufre; y los ming  
rales químicamente modificados, tal como la bentonita lavada -  
con ácido fosfato cálcico precipitado, carbonato cálcico preci  
10 pitado y sílice coloidal. Estos vehículos sólidos pueden repre  
sentar un porción sustancial, por ejemplo, 50 a 90%, en peso,  
de la formulación aplicada a la planta. También en este caso,  
la proporción exacta que haya de emplearse dependerán de la -  
cantidad de componente activo que será reterino en la superfie  
15 cis de la hoja, de manera que proporcione una cantidad que dé  
el resultado óptimo.

Se sobrentenderán que, en la aplicación al terreno, la c  
concentración exacta de compuesto activo en la formulación no  
es tan importante como en la aplicación en la hoja, en el senti  
15 do de que la cantidad total de producto químico aplicado por -  
unidad de superficie es más importante que el grado de dilución  
de la formulación aplicada. Se ha encontrado que las proporcio-  
nes comprendidas entre, aproximadamente, 5,44 kg. y 20,41 kg.  
por cada 0,4047 Ha., influyen en el desarrollo de la planta. Se  
20 consigue generalmente acción herbicida con proporciones de, apro  
ximadamente, 9,07 kg. por cada 0,4047 Ha., mientras que la acción  
desfoliante se efectúa a proporciones algo menores, por ejemplo  
a unos 5,44 kg. por cada 0,4047 Ha. Como es natural, estas pro-  
25 ciones pueden rebajarse si la formulación se dirige a la base  
de la planta en vez de esparcirse para cubrir de modo unifor-  
me todo el campo.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos.

A menos que se indiquen otra cosa, los compuestos de ensa-  
yo se formularon disolviendo 1 gramo de compuesto en 50 milili-  
30 tros de acetona en la que había disuelto 0,1 gramos (10% del pa

286699



so del compuesto) de "Triton K-155", que es un surfactante de alcohilfenoxipolietoxietanol, como agente emulsificante o dispersante. La solución resultante se mezcló en 200 mililitros de agua para dar aproximadamente 250 mililitros de una suspensión que contenía el compuesto en forma finamente dividida. La suspensión de reserva así preparada contenía 0,4% en peso de compuesto. Las concentraciones de ensayo que se describen más adelante se obtuvieron diluyendo la suspensión de reserva con agua, a menos que se indique otra cosa.

10

#### EJEMPLO I

Las plantas de ensayo empleadas fueron dos plantas de algodón jóvenes (Gossypium hirsutum L. var. Coker 100) con dos hojas secundarias completamente expandidas y las hojas tercera y cuarta próximas a aparecer.

15

Las plantas de ensayo se colocaron en una plataforma giratoria y se rociaron durante 30 segundos, empleando una pistola de rociado DeVilbiss fijada a 2,81 kg./cm<sup>2</sup> man.; con formulaciones de compuesto de ensayo que contenían 2.500, 1.250 y 625 partes de compuesto de ensayo que contenían 2.500, 1.250 y 625 partes de compuesto por millón de partes de formulaciones, respectivamente. Las plantas rociadas se llevaron luego al invernadero y se mantuvieron a 26° C. durante 10 días. Después del período de 10 días, se observaron los resultados, clasificando el grado de defoliación causada por cada compuesto de acuerdo con el siguiente esquema

20

25

286599 11



	<u>Desfoliación por ciento</u>	<u>Clasificación</u>
	91-100	5
	65- 78	4
	39-52	3
5	13-26	2
	0	1

La intensidad de la desecación o del quemado se clasificó de -  
acuerdo con las siguientes designaciones:

	<u>Efecto observado</u>	<u>Clasificación</u>
10	Desecación completa	5
	Desecación intensa	4
	Desecación moderada	3
	Quemado ligero	2
15	Sin daños	1

La tabla I que se da a continuación, describe los resultados de  
estos ensayos.

280099



TABLA I

	Compuesto	Concentración	Clasificación de defoliación	Clasificación de desecación
5	Ácido <u>cis</u> -3-cloroacrílico	2500	3	5
		1250	4	3
		625	5	-
10	<u>Cis</u> -3-cloroacrilato sódico	2500	3	4
		1250	3	3
		625	1	3
10	<u>Cis</u> -3-cloroacrilato amónico	2500	4	3
		1250	4	3
		625	1	3
15	<u>Cis</u> -3-cloroacrilato potásico	2500	4	5
		1250	4	4
		625	2	3

## EJEMPLO II

Se rociaron soluciones acuosas de ácido cis-3-cloroacrilato que contenían 0,1% de un surfactante comercial (Triton X-100) y conteniendo 1,2; 1,8; y 2,4% en peso de ácido, respectivamente, a las dosis que se indican, en kilogramos por cada 0,4047 Ha., sobre parcelas de soja de 0,65 m<sup>2</sup>. conteniendo garranchuelo. Las plantas de soja tenían una altura de 7,62 cm a 10,16 cm. y el garranchuelo tenía una altura comprendida entre 1,27 cm y 2,54 cm. La aplicación se hizo empleando rociadores de mano y la formulación de ensayo se dirigió sobre la base de las plantas de soja. La aplicación de ácido cis-3-cloroacrílico dió como resultado un control regular de la maleza, a razón de 2,26 kg. (solución al 1,2%) y 3,40 kg (solución al 1,8%) por cada 0,4047 Ha., y dió -

288699



buen control a razón de 4,53 kg. por oad 0,4047 Ha. (solución al 2,4%) son efectos fitotóxicos para la soja a ninguna de las tres dosis empleadas.

EJEMPLO III

5

Se realizaron los siguientes ensayos en campo para demostrar la actividad desfoliante de los compuesto empleados en este invento bajo condiciones de campo reales. Se rociaron plantas de algodón maduras, con más de 80% de sus cápsulas abiertas desarrollándose bajo condiciones de campo normales en el Sureste de los Estados Unidos, con soluciones acuosas de ácido cis-3- cloroacrílico y cis-3- cloroacrilato sódico, para dar las dosis indicadas en kilogramos por cada 0,4047 Ha. Se determinó la desfoliación por ciento mediante recuento real de hojas en los tiempos que se indican después de aplicación del compuesto. Los resultados de este ensayo se dan en la Tabla II a continuación:

10

15

TABLA II

Compuesto	Concentración de compuesto en solución (peso %)	Dosis de aplicación (kg/0,4047 Ha)	Desfoliación % §	
			9 días	14 días
Acido <u>cis-3-</u> cloroacrílico	0,91	0,68	88,7	90
	1,04	0,79	93,0	94
Cis-3-cloroacrilato sódico	1,21	0,90	91,3	91,3
	0,91	0,68	90	93
	1,21	0,90	89,7	92

20

25

§ Cada cifra representa un promedio de por lo menos 3 repeticiones, estando constituida cada repetición por una fila de 3 metros.

30



286699

EJEMPLO IV

Para ilustrar la acción herbicida sistémica de compuestos representativo de este invento, se trató de la manera siguiente una planta de crisantemo (Chrysanthemum sp) de 15,24 cm. de altura creciendo en un tiesto de barro de 10,16 cm. (una planta por cada producto químico ensayado). La tierra de cada tiesto se empapó con 50 mililitros de la formulación de compuesto de ensayo obtenida diluyendo la suspensión de reserva arriba descrita con agua hasta 2.500 partes por millón. Se llevaron los tiestos al invernadero y se cuidaron las plantas de la manera usual durante 7-9 días después de aplicación del producto químico, en cuyo momento se observaron los resultados fitotóxicos y se designaron como sigue:

- 5 = planta muerta
- 4 = daño intenso
- 3 = daño moderado
- 2 = daño ligero
- 1 = ningún daño (lo mismo que plantas de control sin tratar).

Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla II a continuación

TABLA III

<u>Compuesto</u>	<u>Clasificación</u>
Acido <u>cis</u> -3-cloroacrílico	5
Acido <u>trans</u> -3-cloroacrílico	5
<u>Cis</u> -3-cloroacrilamida	5
<u>Trans</u> -3-cloroacrilamida	3 §
<u>Trans</u> -3-cloroacrilato de metilo	4 §§
<u>Cis</u> -3-cloroacrilato de metilo	5

288-11



§ La planta se quemó

§§ La planta se marchitó

#### EJEMPLO V

5           Se ensayaron compuestos representativos de este invento en lo referente a la actividad herbicida de pre-emergencia, es decir, su capacidad para inhibir la germinación de semillas, por el siguiente ensayo.

10           Se prepararon dos mezclas de tierra-semillas, la primera - mezclando 53 centímetros cúbicos de semilla de rye grass perenne (Solium perenne) y 27 centímetros cúbicos de semilla de mostaza de hoja ancha de Florida (Brassica pincea var. foliosa) con 6.100 centímetros cúbicos de tierra bastante seca, tamizada, y la segunda mezclando 31 centímetros cúbicos de semillas de mijo dorado (Se  
15 taria italica var. stramineofructa) y 12 centímetros cúbicos de semillas de Amaranthus retroflexus con 6,100 centímetros cúbicos de tierra bastante seca, tamizada. Estas dos mezclas se voltearon separadamente en un molino de bolas durante media hora, aproximadamente, para asegurar el mezclado uniforme de arena y tierra, y,  
20 para cada compuesto químico a ensayar, se llenó un tiesto de 7,62 cm, con cada una de las mezclas, y los tiestos se llevaron al invernadero y se mejoran ligeramente,

25           Al cabo de unas dos horas después de dicha plantación, se añadieron 25 mililitros de solución de ensayo obtenida por dilución de la suspensión de reserva arriba mencionada 1.000 partes por millón con agua, sobre cada uno de dos tiestos que contenían las dos mezclas separadas. Se realizó también un ensayo de control, igual que se ha dicho anteriormente pero sin añadir compuesto de ensayo. Los tiestos se mantuvieron en el invernadero y se  
30 humedecieron ligeramente durante 3 semanas, en cuyo momento se -

286399



hicieron observaciones sobre la amplitud del daño de cada espacio vegetal y se clasificó cada compuesto de ensayo de acuerdo con las designaciones siguientes:

- 5 - No salieron plantas
- 4 - salieron pocas plantas
- 3 - reducción moderada en el follaje
- 2 - reducción ligera en el follaje
- 1 - sin daños; las plantas no se manifiestan diferentes, con respecto al follaje o al crecimiento que el control.

Los resultados de estos ensayos se dan en la Tabla IV a continuación:

TABLA IV

Compuestos	<u>Clasificación</u>			
	<u>Rye</u>	<u>Mijo</u>	<u>Amaranthus</u>	<u>Mostaza</u>
Acido <u>cis-3</u> -cloroacrilico	-	3m	3m	3m
Acido <u>trans-3</u> -cloroacrilico	3m	4m	5	4m
<u>Cis -3</u> -cloroacrilamida	-	3m	-	3m
<u>Trans-3</u> -cloroacrilamida	3	3m	3m	5
<u>N,N</u> ,-dialil- <u>cis-3</u> -cloroacrilamida	-	-	3	-
<u>Trans-3</u> -cloroacrilato de <u>mátilo</u>	-	-	3m	-

En estos ensayos, las plantas que salieron eran desmenuzadas.

EJEMPLO VI

Se colocaron plantas de albaña (Ligustrum vulgare) como representativas de madera dura, sobre una plataforma giratoria y se rociaron hasta gotear con una solución acuosa que contenía 5.000

286699



partes en peso de cis-3-cloroacrilato sódico por millón de partes de solución. Luego se llevaron las plantas al invernadero y se mantuvieron a 26°C. Al cabo de un mes, aproximadamente, de haber aplicado el producto químico, se examinaron las plantas, encontrándose que las hojas de las plantas estaban moderadamente desfoliadas y desecadas. Pero las plantas no murieron, según se puso de manifiesto por el hecho de que las yemas terminales permanecieron verdes y comenzaron a desarrollarse aproximadamente dos meses después del tratamiento.

10

#### EJEMPLO VII

Se aplicaron soluciones acuosas de ácido cis-3-cloroacrilico y cis-3-cloroacrilato de 2-butoxi etilo sobre el terreno en el que estaban creciendo plantas de algodón, variedad Coker 100, en la fase de 4 a 6 hojas (dos plantas por compuesto, por concentración empleada) para dar las dosis que se indican en kilogramos por oad 0,4047 Ha. Se examinaron las plantas dos semanas después del tratamiento en lo que se refiere a los efectos fitotóxicos de acuerdo con el esquema del Ejemplo IV. Los resultados se dan en la Tabla V, a continuación.

20



286399

TABLA V

<u>Compuesto</u>	<u>Dosis(kg./0,4047 Ha.)</u>	<u>Clasificación de fitotoxicidad</u>	
5	Acido <i>cis</i> -3-cloroacrilico	22,67 Kg	5
		11,33	5
		5,44	2
		2,72	1
10	<i>Cis</i> -3-cloroacrilato de 2-butoxietilo	22,67	5
		11,33	5
		5,44	2
		2,72	1

EJEMPLO VIII

15 Se rociaron soluciones acuosas de ácido 2-metil-*cis*-3-cloroacrilico para cubrir de modo uniforme un área de 0,83 metros cuadrados en el que estaban creciendo judías Tendergreen con su primer trifoliado comenzando justamente a expandirse, y plantas de algodón en la fase de 4-6 hojas, para cada una de las dosis indicadas en kilogramos por cada 0,4047 Ha. (tres plantas por tratamiento). A los 7 días después del tratamiento, se examinaron las plantas y se observó que, a las dosis de 0,22 kg. 0,90 kg. y 1,81 kg., por cada 0,4047 Ha., las plantas de algodón estaban moderadamente desecadas y desfoliadas, y que, a las dosis de 0,90 kg y

20

25 1,81 por cada 0,4047 Ha., las plantas de judía estaban moderadamente desfoliadas y desecadas. A los 13 días después de la aplicación se encontró que las plantas de algodón estaban desfoliadas en un 83%, a la dosis de 1,81 kg. por cada 0,4047 Ha.

EJEMPLO IX

30 Para demostrar la acción de nuestros materiales como herbi-

286699



oidas eficaces en las matas de patata, se realizaron los siguientes ensayos.

Se rociaron patatas Katahdin plantadas en 11 de Abril, con soluciones acuosas de cia -3-cloroacrilato sódico de varias concentraciones. Se hizo el tratamiento el 7 de Agosto y los resultados se observaron el 17 de Agosto. La aplicación de 0,45 kg. por cada 0,4047 Ha. del compuesto de ensayo dió por resultado 100 por cien de muertes de las hojas de patata, y la aplicación de 0,9 Kg. por por 40 áreas dió el 100% de muerte de las hojas a 50 por cien de muertes de los tallos. Las matas de plantas de control no tratadas no acusaron señales de ataque fitotóxico.

Otras cosechas que se desecan de manera análoga son las de frijol enano, soja, guisantes de campo y otras variedades de patata, tal como patatas irlandesas y moniato.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 18 de Abril de 1.962, bajo el Número 188.523, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### NOTA

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º.- El método de influir en el crecimiento de las plantas, que comprende poner en asociación con las plantas, en cantidad suficiente para influir en el crecimiento de éstas, aniones de 3-haloacrilato o un compuesto 3-haloacrilico capaz de formar por hidrólisis el anión de 3-haloacrilato correspondiente.

286699



2º.- El método del punto 1, que comprende aplicar a las -  
plantas en brote ácido 3-haloacrilico o una sal hidrolizable del  
mismo.

3º.- El método del punto 1, que comprende aplicar al suelo  
5 en el cual está creciendo la planta, ácido 3-haloacrilico o un éter o amida del mismo.

4º.- El método del punto 2, en el cual dicha sal es de un  
metal alcalino o sal amónica.

5º.- El método del punto 1, que comprende desfoliar las plan  
10 tas aplicándose ácido cis-3-haloacrilico o una sal hidrolizable  
del mismo.

6º.- El método del punto 5, que comprende la aplicación de  
ácido cis-3-cloroacrilico.

7º.- El método del punto 5, que comprende la aplicación de  
15 una sal de metal alcalino o la sal amónica del ácido cis-3-cloro-  
acrilico.

8º.- El método del punto 7, que comprende la desfoliación  
de plantas de algodón aplicándoles cis-3-cloroacrilato de sodio.

9º.- El método del punto 7, que comprende la desfoliación  
20 de plantas de algodón aplicándoles cis-3-cloroacrilato potásico.

10º.- El método del punto 2, que comprende la desecación  
de las plantas aplicándoles ácido 3-haloacrilico o una sal hidro-  
lizable del mismo.

11º.- El método del punto 10, que comprende la desecación  
25 de las plantas aplicándoles ácido 3-cloroacrilico o una sal del  
mismo con un metal alcalino.

12º.- El método del punto 11, que comprende la destrucción  
o desecación de hojas y tallos de las plantas de la patata por  
aplicación a estas plantas de cis-3-cloroacrilato de sodio.

286699

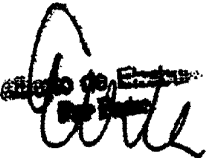


13º.- Un método de influir en el crecimiento de las plantas.

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

5 La presente Memoria consta de veintiocho hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

MADRID, 29 JUL 1963

P. A.   
~~Estado de España~~  
~~Ministerio de Fomento~~

MCR/. 