

P.- 24.576

A 66.560
U.S. 192.075-II(AMS)

179 MAR 1963



287304

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 23 de Abril de 1963, con el nº 287.304

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

• UN METODO DE HACER UN PREPARADO HERBICIDA •

Este invento se refiere a composiciones herbicidas y a un procedimiento para combatir los desarrollos vegetales indeseables. De un modo específico, se refiere al 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y a sus mezclas con el 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en composiciones herbicidas y a su uso para combatir la maleza o regular el desarrollo vegetal.

De modo más específico, se proporciona, de acuerdo con el presente invento, un método para la preparación de una composición contra la maleza, que se caracteriza por dispersar



3-metilfenil 4-nitrofeniléter solo o en mezcla con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en un vehículo para el mismo, agrónomicamente aceptable.

El invento se refiere también a un procedimiento para inhibir de modo selectivo el desarrollo de la maleza que crece entre cosechas agrónomicas, caracterizado por aplicar 3-metilfenil 4-nitrofeniléter solo o en mezcla con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en el lugar que se quiere proteger contra la maleza, en cantidad suficiente para que ejerza una acción destructiva de la maleza y a una dosis comprendida entre, aproximadamente 0,22 kg. y 4,50 kg. por cada 0,4047 Ha.

Continúa siendo cada vez más necesario el disponer de herbicidas selectivos capaces de combatir una gran variedad de las malas hierbas principales que infestan las cosechas agrónomicas en todo el mundo. Estos herbicidas tendrían que ser efectivos a dosis de aplicación bajas, sin producir ningún daño permanente en la cosecha que se quiere proteger contra la maleza, y tendrían que desaparecer del terreno por la acción de los agentes atmosféricos, por la acción de los organismos del terreno, por descomposición química, o por otros medios, de manera que no se contaminase el terreno hasta tal punto que quede incapacitado para poder seguir cultivando cosechas. Los herbicidas de pre-emergencia, es decir, los que se aplican al terreno aproximadamente al mismo tiempo que se ha plantado una cosecha, son especialmente ventajosos. Igualmente, existe una necesidad particular de disponer de un herbicida que pueda combatir las malas hierbas principales que infestan las cosechas de cereales.

287304



Se ha propuesto emplear como insecticidas ciertos nitrofeniléteres. Algunos de éstos tienen una fitotoxicidad suficientemente baja a concentraciones de 1 %, aproximadamente, en forma de rociado o de polvo, para permitir dicho empleo, y de modo específico, se ha propuesto para uso como insecticida el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter. Se ha encontrado ahora que cuando se aplica este nitrofeniléter al terreno principalmente como un herbicida de pre-emergencia, acusa una fitotoxicidad notable frente a una variedad de malas hierbas molestas y en particular frente a los miembros de las familias de las Cariofiláceas y las Compuestas. Al mismo tiempo, un gran número de cosechas agronómicas, tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, le toleran.

Se ha propuesto tratar el terreno con 4-cloro-2-nitrofenil-4-clorofenil-eter para el control selectivo de malas hierbas en plantas de cosechas de hoja ancha. Al emplear este compuesto, se mezcla con el terreno hasta una profundidad de 0,63 cm. Por lo menos. A dosis de aplicación para combatir la maleza, este compuesto es tóxico para la mayoría de las plantas comunes de tipo de hierba, incluyendo cosechas de cereales típicas.

Se ha realizado estudio cuidadoso sobre las propiedades herbicidas de varios nitrodifeniléteres. Se ha observado que no hay tipo general de actividad herbicida para éstos. No se puede predecir la acción herbicida selectiva de los miembros isómeros, homólogos y análogos de la serie del nitrodifeniléter. El encontrar un miembro determinado de esta serie, que interese para resolver un problema definido de herbicidas, solo puede conseguirse mediante investigación y experimentación.

287304



Un 4-nitrofeniléter que ha resultado particularmente útil para control de pre-emergencia de la mezcla es el 2,4-diclorofenil-4-nitrofeniléter; sin embargo, hay miembros indeseables de la familia de las Cariofiláceas, tal como especies de *Lychnis* y *Stellaria*, y de la familia de las Compuestas, tal como especies de *Matricaria*, *Senecio* y *Vernonia*, que no pueden combatirse de modo efectivo con este compuesto y que se combaten bien con el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter. Una combinación de este éter con 2,4-diclorofenil-4-nitrofeniléter proporciona los ingredientes activos para composiciones herbicidas excepcionalmente valiosas, que son excelentes para combatir una gran variedad de malas hierbas en cosechas de cereales.

A juzgar por los datos que se encuentran en la bibliografía sobre el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter, no era previsible que este compuesto tuviera suficiente fitotoxicidad para varias malas hierbas importantes hasta el punto que pudiera considerarse como un herbicida excelente y, al mismo tiempo, le tolerarían muchas cosechas agronómicas, haciéndole particularmente útil para control, selectivo de la maleza.

El 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y el 2,4-diclorofenil-4-nitrofeniléter pueden obtenerse por el método general que consiste en hacer reaccionar m-cresol o 2,4-diclorofenilo, respectivamente, con p-nitroclorobenceno en presencia de un agente alcalino, tal como hidroxido potásico o hidroxido sódico o una mezcla de alcalis para neutralizar el HCl escindido, con o sin el empleo de polvo de cobre como catalizador. Como ilustración de lo que antecede se dan los siguientes ejemplos de preparaciones.

2873U4



Preparación 1

Preparación de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter.

Un matraz de 2 litros provisto de agitador, termómetro, condensador y embudo para polvo se carga con 637 partes en peso (5,9 moles) de m-cresol. Sobre esto se añaden agitando 329 partes (5 moles) de hidróxido potásico al 85 %, al lo largo de un periodo de 15 minutos a medida que la temperatura sube desde 30° a 90° C. Mientras continua la agitación sube la temperatura hasta 110° C. y resulta una solución de color rojo obscuro. Después se añade por porciones p-nitroclorobenceno. La primera porción de 273 partes (1,74 moles) se añade en 15 minutos. Después de esto, se calienta la mezcla de reacción parda oscura hasta 125° C. a lo largo de un periodo de 45 minutos. Se añade después, a lo largo de un periodo de 15 minutos, una segunda porción de 273 partes (1,74 moles), a la cual se han añadido 3,5 partes de polvo de cobre. La mezcla de reacción de color pardo oscuro se calienta luego durante 3,5 horas hasta 120-130° C. Después se vierte la mezcla de reacción sobre una mezcla de 1.500 partes de agua de hielo y 1.250 partes de dicloruro de etileno, agitando. Se separa la fase orgánica y se lava un total de 5 veces, del modo siguiente: dos veces con 1.500 partes de agua caliente, una vez con 1.000 partes de hidróxido sódico acuoso al 10 %, luego dos veces con 1.500 partes de agua caliente. Se elimina el dicloruro de etileno de la capa orgánica lavada calentando a 100° C. y 20 mm. (Hg) de presión, dejando 766 partes de un residuo aceitoso de color pardo rojizo. El residuo se destilando como fracción principal un aceite amarillo que destila a 168-178° C. a 0,5 mm (Hg) de presión. Esta fracción representa 380 partes y, mediante cromatografía gas-líquido, se

2873-4



encuentra que es 3-metilfenil 4-nitrofeniléter con una pureza de 99,4%. Puede recrystalizarse de alcohol dando cristales amarillos que funden a unos 60° C. lo cual concuerda con las propiedades físicas registradas en Beilstein's Handbook, vol VI, primera edición, pág, 377.

Preparación 2

Preparación de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter.

Se calienta durante 8 horas a 200 °C. una mezcla de 86,5 partes en peso (0,53 moles) de 2,4-diclorofenol, 27 partes (0,41 moles) de solución acuosa de hidróxido potásico al 85 %, 50 partes (0,32 moles) de p-cloronitrobenceno, y 0,5 partes de polvo de cobre. La mezcla de reacción se vierte sobre agua de hielo y la mezcla resultante se extrae con dicloruro de etileno. Se forman capas que se separan. La capa disolvente se trata con carbón decolorante, se filtra y se lava con solución de hidróxido potásico para eliminar el 2,4-diclorofenol libre. Se elimina el disolvente por destilación y el producto se destila fraccionadamente. Después de una fracción de cabeza constituida principalmente por cloronitrobenceno, se recoge una fracción principal a 176 - 180° C./0,9 mm., que es 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter, con un rendimiento de 60 %. El producto destilado puede recrystalizarse de una mezcla de benceno-hexano, fundiendo entonces a 62 - 65° C. El análisis de este producto de 24,8 % de cloro y 5,18 % de nitrógeno (los valores teóricos para $C_{12}H_7Cl_2NO_2$ son, respectivamente, 25,0 % y 4,94 %). Este producto concuerda en sus propiedades con las registradas para 4-nitro-2',4'-diclorodifeniléter por Raiford y col. en Journal of the American Chemical Society 52, 1208 (1930).

En condiciones de uso, el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter,

287304



y tambien sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter, se aplican al terreno o a otro medio de crecimiento o a plantas en desarrollo, desde una dispersión acuosa o desde una formulación sólida.

5 Pueden prepararse dispersiones líquidas disolviendo el ingrediente activo 3-metilfenil 4-nitrofeniléter o la mezcla de 4-nitrofeniléteres en un disolvente orgánico miscible con agua, por ejemplo acetona o dioxano, y diluyendo después estas soluciones con agua. Pueden obtenerse otras dispersiones pre-
 10 parando primero concentrados de emulsión y diluyendolos después con agua. Se obtienen concentrados de emulsión disolviendo 3-metilfenil 4-nitrofeniléter o sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en un disolvente orgánico, agrónomicamente aceptable, inmiscible con agua, por ejemplo, tolueno,
 15 xileno, naftas aromáticas, ciclohexanona o mezclas de estas sustancias, e incorporando en las soluciones uno o más agentes emulsificantes solubles en el disolvente. Como emulsificantes adecuados están los polietoxiderivados de alcohilfenoles o de alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, alcohilaminas o mercaptanos. Otros agentes tensoactivos, por ejemplo otros
 20 tipos de humectantes, dispersantes o agentes de espaciamiento, que, en muchos casos, están representados por varios sulfatos o sulfonatos de alcohilario o alcohilo, pueden emplearse solos o en mezcla con los polietoxicompuestos. Pueden prepararse
 25 concentrados de emulsión típicos como sigue:

Ingrediente activo, 10-80 %, preferiblemente 25-50 %;

Agentes emulsificantes, etc, 1-10 %, preferiblemente 2-7- %;

Disolvente, cantidad suficiente para hacer 100 %.

30 A continuación se dan ejemplos de tales composiciones:

257304



Ejemplo 1

Se preparó una formulación disolviendo 580 partes en peso de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter, 44 partes de p-diisobutilfenoxipolietoxietanol conteniendo aproximadamente 20 grupos éter, y 49 partes de dodecilsulfonato cálcico en 1.630 partes de xileno y 17 partes de metanol. Esta composición es un líquido pardo homogéneo que se dispersa fácilmente en agua.

Se obtuvo una preparación análoga en la que se reemplazó aproximadamente la mitad del 3-metilfenil 4-nitrofeniléter en la formulación anterior por 290 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter para dar un concentrado de emulsión al 25 % conteniendo cantidades iguales de los dos 4-nitrofeniléteres como ingredientes activos.

Ejemplo 2

Se prepara una solución de 25 partes de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 25 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter agitando estos éteres con 105 partes de ciclohexanona y 35 partes de xileno. Se añaden después 5 partes de dinonilfenoxipolietoxietanol que tienen un promedio de 30 grupos etoxi, y 5 partes de dodecilsulfonato cálcico. Resulta un concentrado de emulsión en forma de solución parda clara, que puede usarse directamente.

Ejemplo 3

Se prepara una solución, que puede diluirse con agua, disolviendo 35 partes de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 65 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en 260 partes de



una nafta aromática pesada que tiene un punto de inflamación (copa cerrada Tag) de 57,7° C. junto con 10 partes de un producto de reacción de óxido de etileno con diamilfenol, acuoso-soluble, y 10 partes de dodecibencenosulfonato cálcico.

5 Se preparan emulsiones susceptibles de fluir, que son afines a los concentrados de emulsión, disolviendo 3-metilfenil 4-nitrofeniléter en un disolvente inmiscible con agua, tal como xileno, una nafta aromática pesada, aceite de pino, o un éster de ácido oléico, en el que se incorporan agentes
10 tensoactivos de los tipos empleados en los concentrados de emulsión anteriormente descritos, generalmente en cantidades de 10-20 % del peso de la solución, añadiendo luego agua mientras se agita para conseguir una emulsión agua en aceite, viscosa o espesa, que se pueda verter durante las condiciones de
15 empleo. Con este tipo de emulsión, el ingrediente activo está generalmente entre los límites de 40-80 %, preferiblemente 45-75 %, en peso de la formulación.

 Pueden obtenerse dispersiones sólidas formulando 3-metilfenil 4-nitrofeniléter o sus mezclas con 2,4-diclorofenil
20 4-nitrofeniléter como peivos mojables. Se preparan mezclando los ingredientes activos en vehículos sólidos agronómicamente aceptables, en los que pueden incorporarse humectantes, dispersantes y/u otros agentes tensoactivos. Pueden encontrarse vehículos o diluyentes adecuados para este fin entre los inorgánicos, por ejemplo, silices, calizas, carbonatos minerales,
25 silicatos y arcillas entre los cuales pueden considerarse como típicos magnesia, carbonato magnésico, creta, silicato cálcico, tierra de diatoméas, mica, talco, pirofilita, caolín, bentonita, tierra decolorante, o silicatos de aluminio, y entre los vehículos orgánicos, por ejemplo, harina de cascara
30

287324



de nuez, harina de soja, y aserrín finamente molido.

Pueden prepararse polvos mojables típicos como sigue:

Ingrediente activo, 10-80 %, preferiblemente 25-65 %;

Agente (o agentes) tensoactivo, 1-8 %, preferiblemente 2-5 %;

Vehículo sólido, cantidad suficiente para hacer 100 %.

Más adelante se indican ejemplos.

Ejemplo 4

10

Se molieron íntimamente 50 partes de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 47 partes de una arcilla sílicea hidratada. Se añadieron 2,5 partes de lignosulfonato sódico y 0,5 partes de octilfenoxipolietoxietanol que tenía un promedio de unos 10 grupos éter, y se continuó mezclando hasta obtener una mezcla uniforme .

15

Si, en el ejemplo anterior, se reemplaza la mitad del 3-metilfenil 4-nitrofeniléter por 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter, resulta un polvo mojable a 50 % que contiene cantidades iguales de los dos 4-nitrofeniléteres como ingredientes activos.

20

Otras formulaciones que pueden emplearse abarcan preparaciones granulares y en polvo.

Se preparan polvos incorporando 3-metilfenil 4-nitrofeniléter en uno o más sólidos inertes finamente divididos, según se han mencionado arriba. Los 4-nitrofeniléteres pueden mezclarse mecánicamente con el diluyente sólido o pueden disolverse también en un disolvente, y mezclar esta solución con el diluyente sólido, eliminando posteriormente el disolvente. Pueden obtenerse concentrados de polvo y éstos corrientemente contienen de 20 a 60 % del ingrediente activo

30

287304



desde el punto de vista herbicida. Estos concentrados generalmente se diluyen después para el uso. Tal como se aplican, dichos polvos agrícolas pueden contener de 1 a 20 % del ingrediente activo. Como se indica arriba y en los ejemplos que siguen, pueden emplearse 3-metilfenil 4-nitrofeniléter junto con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter.

Ejemplo 5

Una solución de 75 partes en peso de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 25 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en 200 partes de acetona se añadió lentamente sobre 400 partes de una mezcla 50:50 de talco y carbonato magnésico finamente molido. La mezcla se mezcló nuevamente en un mezclador de cinta mientras se dejaba volatilizar la acetona para dar un polvo que contenía 20 % de los ingredientes activos. Resultó especialmente efectiva en campos y césped para combatir pamplinas y "galinsoga".

Pueden prepararse formulaciones granulares incorporando 3-metilfenil 4-nitrofeniléter o sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter en formas granulares de vehiculos agronomicamente aceptables, por ejemplo, los preparados a partir de arcillas granulares, vermiculita, carbón decolorante, tusa de maíz molido, o salvado en tamaños de límites comprendidos entre malla 16 y 64 (tamaño de tamiz standard U.S.).

Ejemplo 6

Se impregna vermiculita de malla 30 en una cantidad de 900 partes en peso con una mezcla de 25 partes de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 75 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter y se mezcla intimamente hasta dar una formula-

287304



ción granular homogénea. Esta formulación es especialmente eficaz para combatir la maleza de tipo de hierba.

5 Con la denominación de "disolvente o vehículo agrónómicamente aceptable" se alude a toda sustancia que pueda usarse para disolver, dispersar o difundir el agente activo en el mismo sin perjudicar la eficacia del agente tóxico, y que no produce ningún efecto nocivo duradero en el terreno o en las cosechas a que se aplica.

10 Las relaciones de mezclas de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter que pueden emplearse ventajosamente son 20:80 a 80:20 en peso, y preferiblemente de 30:70 a 70:30.

15 El agente herbicida activo, ya sea el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter o ya sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter, se aplica generalmente en forma de rociado o de polvo a una dosis de, aproximadamente 0,22 kg. a 4,53 kg. por cada 0,4047 Ha., preferiblemente a una dosis de aproximadamente 0,45 a 1,81 kg. por cada 0,4047 Ha. Los volúmenes de vehículo varían según sea el tipo de aplicación en cuestión. Para cierto tipo de equipo de terreno que aplica rociados de pre-emergencia al suelo o rociados directos sobre plantas, una dosis de vehículo tipo es la de aproximadamente 189 litros por cada 0,4047 Ha., aunque pueden usarse dosis de vehículo mayores y
20 menores. En otro tipo de equipo que disemina rociados muy dispersados, a presiones muy elevadas, lo más corriente es una dosis de vehículo de 37 a 75 litros por cada 0,4047 Ha. mientras que los rociados desde avión se aplican normalmente a dosis de vehículo de 19 a 37 l. por cada 0,4047 Ha.

25 El 3-metilfenil 4-nitrofeniléter es muy efectivo y selectivo cuando se emplea como herbicida de pre-emergencia y

287304



19

tambien es útil en aplicaciones de pos-emergencia en unión con cosechas agronomicas tolerantes. En uso de pre-emergencia, se plantan las semillas en el terreno o en otro medio de desarrollo, generalmente antes de la aplicación del 4-nitrofenil-
 5 éter. En estudios con 3-metilfenil 4-nitrofeniléter a dosis de 0,90 ; 1,81; y 2,72 kg./0,4047 Ha., se ha encontrado que muchas cosechas son tolerantes; por ejemplo, granos cereales y otras cosechas gramíneas, incluyendo cebada, maíz de campo, mijo, avena, arroz, centeno, sorgo, hierba Sudán, maíz dulce,
 10 hierbas de césped y trigo; cosechas leguminosas, tal como garbanzos, lespedeza, frijol de Lima, cacahuètes, guisantes, habas reventonas y soja, y cosechas diversas. tales como algodón, lino, patatas, rábanos, cártamo, remolacha azucarera, remolacha de mesa y nabos.

15 En ensayos de evaluación, se hicieron recuentos de maleza aproximadamente tres semanas después de haberse aplicado los tratamientos herbicidas de pre-emergencia. Se encontró que se habia controlado el 83 % de todas las malas hierbas dicotiledóneas y el 92 % de las monocotiledóneas en las zonas tratadas, a dosis de 0,90 kg./0,4047 Ha., y más del 97 %
 20 de todas las malas hierbas a dosis de 2,72 kg./0,4047 Ha., en comparación con zonas de control sin tratar. Entre las malas hierbas presentes figuraban: quenopodio, armuelle silvestre, nutgrass, mostaza, garranchuelo, verdelaga, pampinas, pimpinela escarlata, llantén, bardana, galinsoga, hierba de patio de granja, carricera y la hierba alfombrada (Kollugo verticillata).
 25

En aplicaciones de pos-emergencia en las que se aplicó 3-metilofenil 4-nitrofeniléter a cosechas en desarrollo, en dosis de 1,81 kg./0,4047 Ha., resultaron ~~telegrafos~~ cose-
 30

287304



chas tales como brécol, zanahorias, maíz de campo, lino, les-
pedeza, fríjol de Lima, sorgo, maíz dulce y trébol, y pudieron
controlarse malas hierbas, particularmente las dicotiledóneas,
por lo menos durante los 50 días en que se hicieron las obser-
vaciones.

Se realizó un ensayo en campo en el que se plantaron
en un día de Abril los cereales de primavera cebada, avena, cen-
teno y trigo. Al día siguiente, se trataron parcelas patrón en
aplicaciones de pre-emergencia, por triplicado, sobre la super-
ficie del terreno, con rociados acuosos obtenidos a partir de
formulaciones de concentrado en emulsión de 3-metilfenil 4-ni-
trofeniléter (Compuesto A) o 2,4-diclorofenil-4-nitrofeniléter
(Compuesto B) a dosis de 0,45; 0,90; 1,36 y 1,81 kg. del ingre-
diente activo por cada 0,4047 Ha. y combinaciones de los Com-
puestos A y B en las que se empleó 0,45 Kg. de cada compuesto;
0,68 kg. de cada compuesto y 0,90 de cada compuesto. Se dejaron
como controles parcelas sin tratar. Se dejó que crecieran libre-
mente las malas hierbas. Se hicieron evaluaciones de las malas
hierbas presentes y de la fitotoxicidad para los cereales a
los 48, 65 y 88 días después del tratamiento. Las malas hierbas
dominantes eran pamplinas, galisoga, garranchuelo y carricera.
En menos cantidad, se encontraban presentes hierbacana, armue-
lle silvestre, quenopodio y persicaria.

Se encontraron variaciones entre los dos 4-nitrofenil-
éteres en lo que se refiere a su acción sobre diferentes varie-
dades de malas hierbas. En general, las monocotiledóneas pudie-
ron combatirse algo mejor con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter
que con 3-metilfenil 4-nitrofeniléter; mientras que sucedió lo
contrario para las malas hierbas dicotiledóneas. Igualmente,
dentro de cada una de estas clases de malas hierbas, se obser-

287304



varon diferencias para las variedades de las mismas. El resultado fué que el efecto general de la combinación da-
ta un control muy elevado de las malas hierbas en general a
dosis de aplicación relativamente pequeñas para cada éter.
5 Las dosis de aplicación de una combinación de Compuestos A
y B, empleando sólomente 0,45 kg./0,4047 Ha de cada uno,
dieron un control de 90 % - 100 % de la población total de
maleza, mientras que el 3-metilfenil 4-nitrofeniléter, a
dosis de 0,45 kg./0,4047 Ha., por sí solo, dió menos de
10 50 % de control de maleza de monocotiledóneas, y el 2,4-di-
clorofenil 4-nitrofeniléter, por sí solo, a dosis de 0,45
kg./0,4047 Ha. dió menos de 75 % de control de maleza de
dicotiledóneas. Resultó sorprendente el hecho de que la
combinación de los dos éteres a esta pequeña dosis de cada
15 uno diera un control esencialmente completo de todos los
tipos de malas hierbas.

Al mismo tiempo, se consiguió un control efectivo
de la maleza con un mínimo grado de fitotoxicidad para las
cosechas cereales que crecían en áreas tratadas. A concen-
20 traciones de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter que son efec-
tivas para combatir las malas hierbas que crecen entre al-
gunos cereales, particularmente cebada y avena, hay una
cierta tendencia a que se produzca un daño temporal en las
cosechas de cereales. La combinación de los dos ha permiti-
25 do un control prácticamente completo de la maleza con fito-
toxicidades comprendidas entre 1/4 y 1/2 de la que se obten-
dría para el 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter si se aplica-
se solo a dosis controladoras de maleza. La sensibilidad de
los cereales frente al 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter se
30 modificó ventajosamente por la presencia de 3-metilfenil



4-nitrofeniléter.

Los resultados de ensayos en campo con 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y sus mezclas con 2,4 -diclorofenil 4-nitrofeniléter demuestran que las malas hierbas normalmente resistentes a muchos herbicidas de pre-emergencia, tal como pamplinas y gasinsoga, pueden controlarse ahora de modo eficaz.

Se realizaron otros ensayos en áreas plantadas de algodón, cacahuete, maíz de campo, maíz dulce, habas reventonas y soja. Las mezclas de 0,45 kg.; 0,68 kg. y 0,90 kg. de cada uno de los Compuestos A y B, y de 0,45 kg. de Compuesto A y 0,90 Kg. de Compuesto B dieron control casi completo de toda la maleza presente, tanto de la de tipo de hierba como de la de tipo de hoja ancha, en periodos de observaciones que se extendieron hasta 3 meses.

En otro ensayo en campo, se desarrollaron plantas de tomate en un armazón frío hasta una altura de aproximadamente 0,30 m. y luego se trasplantaron al campo en hileras separadas aproximadamente 1,52 m. Después de que se habían establecido los trasplantes, se hicieron las operaciones necesarias para eliminar malas hierbas en desarrollo. Inmediatamente después, se trató el área de alrededor de la base de las plantas de tomate con un rociado dirigido de una dispersión acuosa que contenía 3-metilfenil 4-nitrofeniléter en forma de una banda de 45,72 cm. y a una dosis de aproximadamente 1,81 kg./0,4047 Ha. Se sabía que este área estaba poblada de malas hierbas tales como pamplinas, cizaña del maíz, galinsoga, hierba-hierro (Vernonia), zuzón, grama, persicaria y falsa camomila. Se consiguió un control excelente de estas malas hierbas durante el periodo de crecimiento restante de las plantas de tomate y a lo largo del periodo de recolección

287304



del fruto de tomate. Este método de aplicación permite el cultivo entre hileras de plantas y al mismo tiempo evita el cultivo cerca de la base de las plantas con la consiguiente perturbación de las raíces. Se elimina la necesidad de cualquier sachado a mano.

En ensayos en campo se encontró que el 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter aplicado a la superficie del terreno en aplicaciones herbicidas de pre-emergencia se convierte en inactivo cuando se mezcla posteriormente en el terreno. Cuando se trata de modo análogo 3-metilfenil 4-nitrofeniléter, no queda inactivado de este modo. Por consiguiente, las mezclas de Compuestos A y B proporcionan composiciones herbicidas particularmente ventajosas para control de maleza de largo alcance en que, incluso si el Compuesto B resulta inactivo por alguna perturbación del terreno, el Compuesto A continúa protegiendo el área en cuestión contra el desarrollo de maleza.

El 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter son de particular interés cuando se mezclan con fertilizantes. Tales mezclas con fertilizantes pueden prepararse de diversas maneras. Por ejemplo, puede rociarse 3-metilfenil 4-nitrofeniléter fundido, o sus mezclas con 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter, sobre partículas de fertilizante mixto o de ingredientes fertilizantes, por ejemplo, sulfato amónico, nitrato amónico, fosfato amónico, cloruro o sulfato potásico, fosfato cálcico o urea, solos o mezclados. Igualmente, los 4-nitrofeniléteres sólidos y el material fertilizante sólido pueden mezclarse en un equipo de mezclado. Análogamente, puede aplicarse una solución de éteres en un disolvente volátil a partículas de



fertilizante o de ingredientes fertilizantes. Una forma particularmente útil en la que se incorporan los 4-nitrofeniléteres con fertilizantes es la de formulaciones granulares. Según se practica corrientemente, la cantidad de 4-nitrofeniléteres incorporada con el material fertilizante es de 5 % a 25 %. Este tipo de composición sólida cumple un doble objetivo al proporcionar material fertilizante para el rápido desarrollo de plantas que interesan y, al mismo tiempo, contribuye a combatir el desarrollo de plantas indeseables en una sola operación, sin necesidad de aplicaciones separadas. Esto es particularmente importante en el control de maleza acuática, por el que pueden controlarse no solamente plantas que se desarrollan en el terreno sino también las que se desarrollan en el agua (algas).

Como ejemplos específicos, se prepara una mezcla de 30 partes en peso de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 70 partes de 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter y la mezcla se calienta hasta que se encuentra en estado de fusión. Se aplica en forma de fundido sobre 400 partes de urea, en una forma que suele denominarse píldoras de urea, y el producto se hace esencialmente uniforme mezclando en un mezclador. Puede prepararse del mismo modo un producto análogo en el que la relación de 3-metilfenil 4-nitrofeniléter y 2,4-diclorofenil 4-nitrofeniléter es 70 : 30. En todo caso el producto es un sólido suelto, que se maneja fácilmente en el equipo designado para la distribución de fertilizantes.

Estas composiciones son particularmente útiles para aplicación a arrozales que han sido inundados antes de la salida de las malas hierbas. Este tratamiento previene el desarrollo futuro de malas hierbas dicotiledóneas o maleza de ti-

287304



po de hierba y el desarrollo de algas, controla tambien algunas formas de vida animal inferior, y estimula el desarrollo de las plantas de arroz.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A. el 3 de mayo de 1.962 con el número 192.075 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

15

1a.- Un método para hacer un preparado herbicida o destructor de hierbas dañosas o no deseadas, caracterizado por dispersarse éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, solo o en mezcla con el de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo, en un portador del mismo agrónomicamente aceptable.

20

2a.- El método del punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho portador agrónomicamente aceptable es un disolvente orgánico o un portador sólido finamente dividido.

25

3a.- El método del punto 2, caracterizado por el hecho de que dicho portador comprende una proporción secundaria o minoritaria de un agente tensioactivo.

4a.- El método del punto 1, caracterizado por el hecho de que el ingrediente activo se fija en partículas de un material portador fertilizante.

30

5a.- El método del punto 4, caracterizado por el hecho

287314



cho de que dicho material portador fertilizante es urea.

6^a.- El método de cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo y el éter de 2,4-diclorofenilo-4-nitrofenilo, se utilizan en una relación de pesos comprendida entre 20 : 80 y 80 : 20.

7^a.- El método de cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por el hecho de ponerse en dispersión de 10 a 80 partes en peso de una mezcla de éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo y éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo, en una relación de pesos comprendida entre 20 : 80 y 80 : 20, en un portador agrónómicamente aceptable que contiene un agente tensoactivo; utilizándose de 1 a 10 partes en peso de dicho agente tensoactivo, y empleándose dicho portador en cantidad suficiente para llevar el total de ingredientes a 100 partes en peso.

8^a.- Un procedimiento para inhibir selectivamente el crecimiento de hierbas dañosas o no deseadas entre cultivos agronómicos, caracterizado por aplicarse éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, solo o en mezcla con éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo, al lugar a proteger de las hierbas dañosas o no deseadas y en cantidad suficiente para ejercer una acción herbicida, a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha, aproximadamente.

9^a.- El procedimiento del punto 8, caracterizado por el hecho de que dicho éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, solo o en mezcla con dicho éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo, es aplicado al medio de crecimiento en el cual están plantados dichos cultivos, y antes de que salgan de aquél las hierbas dañosas o no deseadas.

237304



5

10^a.- El procedimiento del punto 9, caracterizado por aplicarse una mezcla de éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo y éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo en una relación de pesos comprendida entre 20 : 80 y 80 : 20.

5

11^a.- El procedimiento de los puntos 9 y 10, caracterizado por el hecho de que el desarrollo de plantas dañosas o no deseadas, tanto de tipo herbáceo como de hoja ancha, entre cultivos de cereales, se controla selectivamente aplicando una mezcla de éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo y de éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo en una relación de pesos de 20 : 80 a 80 : 20, al suelo, antes de que salgan de éste las plantas y en una cantidad de dicha mezcla suficiente para controlar el desarrollo de dichas hierbas no deseadas, y a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha, aproximadamente.

10

15

12^a.- El procedimiento del punto 8, caracterizado por el hecho de que el desarrollo de plantas dañosas o no deseadas, tanto de tipo herbáceo como de hoja ancha, entre cultivos de cereales, se controla selectivamente aplicando una mezcla de éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo y éter de 2,4-diclorofenil-4-nitrofenilo en una relación de pesos de 30 : 70 a 70 : 30, a la superficie del suelo en el cual están plantados dichos cultivos, en una cantidad de dicha mezcla suficiente para controlar el desarrollo de dichas hierbas no deseadas, y a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha, aproximadamente.

20

25

30

13^a.- El procedimiento del punto 8, caracterizado por el hecho de que el desarrollo de plantas de la familia Caryophyllaceae y de la familia Compositae entre cultivos agronómicos se controla selectivamente aplicando al suelo éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, en áreas que contienen semi-

287304



19

llas de estas familias, en cantidad suficiente para controlar el desarrollo de las mismas y a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha.

5

14º.- El procedimiento del punto 8, caracterizado por el hecho de que el desarrollo de pamplina y otras cariofiláceas entre cultivos agronómicos se controla selectivamente aplicando al suelo éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, en áreas que las contienen en al menos una de las etapas de semillas y brotes o plantas jóvenes, en cantidad suficiente para controlar el desarrollo de las mismas, y a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha.

10

15º.- El procedimiento del punto 8, caracterizado por el hecho de que el desarrollo de galinsoga entre cultivos agronómicos se controla selectivamente aplicando al suelo éter de 3-metilfenil-4-nitrofenilo, en áreas que contienen galinsoga en al menos una de las etapas de semilla y de brote o planta joven, en cantidad suficiente para controlar el desarrollo de la misma, y a razón de 0,56 a 11,2 kg/Ha.

15

16º.- Un método de hacer un preparado herbicida.

20

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

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 JUL 1969

P. A.

[Handwritten signature]
P. A.
Ministerio de Agricultura
y Pesca

287304

mtr/.