

327573



PATENTE DE INVENCION

=====  
O.Z. 23 694  
=====

327573

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA  
MEZCLA HERBICIDA".

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

Es conocido el hecho de que muchas ureas,  
por ejemplo, la N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoxi-  
urea, tienen propiedades herbicidas. En algunos  
respectos, sin embargo, estas ureas conocidas no  
5. reunen todas las propiedades deseadas.

327573

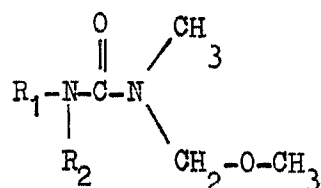
- 2 -

- 4 JUN. 1956



Conócense también las propiedades herbicidas de la N-p-clorofenil-N'metil-N'-metoximetilurea, pero este compuesto no ha adquirido importancia práctica alguna.

5. Encontróse, sin embargo, que son buenos herbicidas las ureas de la fórmula:



10.

en la que R<sub>1</sub> significa un radical cicloalifático, bicicloalifático o tricicloalifático o un radical fenilo substituído por grupos alquilo inferiores o átomos de flúor o bromo o grupos alcoxilo o un grupo trifluormetilo o un radical halogenfenoxilo o, simultáneamente, por átomos de halógenos, tales como flúor, cloro o bromo, y varios substituyentes del tipo arriba indicado, y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno

15.

o el grupo metilo; estos compuestos, además de tener

20.

una buena eficacia herbicida, se distinguen por la considerable rapidez con la que se manifiesta su acción.

Por radical cicloalifático con 6 hasta 10 átomos de carbono entendemos, por ejemplo, el radical ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonomilo, ciclodecilo, norbornilo, biciclooctilo, triciclodecilo, dicicloheptilo o un radical ciclohexilo eventualmente substituído por radicales alquilo inferiores de cadena ramificada o lineal.

25.

Por grupo alquilo inferior entendemos, por

30.

ejemplo, el radical metilo, etilo, propilo o i-propilo,



4 JUN 1966

- por grupo alcoxi, por ejemplo, el grupo metoxilo o etoxilo. Un radical halogenfenoxilo es, en el sentido de la presente invención, por ejemplo, el radical p-cloro-, p-bromo- o p-fluorfenoxilo; y por átomo de halógeno entendemos por ejemplo, un átomo de flúor, cloro o bromo.
- 5.

- Los nuevos derivados de urea pueden obtenerse por reacción de las correspondientes cicloalquilaminas o bien de las correspondientes anilinas debidamente substituídas, con un halogenuro de ácido N-metil-N-metoxi-metil-carbámico, reacción que se realiza en un disolvente o diluyente orgánico inerte, en presencia de agentes ligadores de ácidos.
- 10.

- Entre las aminas apropiadas para preparar las ureas de la presente invención figuran por ejemplo, las siguientes aminas aromáticas o cicloalifáticas:
- 15.

- Anilinas alquílicas con 1 hasta 3 grupos alquilo inferiores (pudiendo cada grupo alquilo contener de 1 hasta 3 átomos de carbono); anilinas fluoricas o brómicas con 1 hasta 3 átomos de flúor y/o bromo; halogen-alquilanilinas con 1 hasta 3 átomos de halógeno y 1 hasta 3 grupos alquilo inferiores; alcoxi- o bien alquilalcoxianilinas con 1 hasta 2 grupos alcoxilo; trifluóormetilanilinas, halogenalcoxianilinas, p-(p'-clorofenoxi)-anilina o bien p-(p'-bromofenoxi)-anilina; además aminas cicloalifáticas con 6 hasta 11 átomos de carbono, por ejemplo, ciclohexilamina, alquilciclohexilamina, cicloheptilamina, ciclooctilamina, ciclodecilamina, norbornilamina, diciticloheptilamina, triciclodecilamina o biciclo-
- 20.
- 25.
- 30.

327573

- 4 -



-(0.3.3.)-octil-1-amina, biciclo-(3.2.1)-octil-2-  
-amina, biciclo-(0.3.3)-octil-2-amina, triciclo-  
-(2.1.0.3)-decil-2-amina.

5. Los halogenuros de ácido N-metil-N-metoxi-  
metil-carbámico pueden obtenerse por reacción de un  
halogenuro de ácido N-metil-N-clorometilcarbámico con  
un metilato alcalino o metanol. La reacción de estos  
halogenuros de ácido carbámico con una amina primaria  
o secundaria, en un disolvente inerte y en presencia  
10. de un agente ligador de ácidos se realiza a tempera-  
turas ligeramente elevadas de manera que durante la  
reacción, el hidruro de halógeno disociado se enlace  
completamente con la sustancia ligadora de ácidos,  
por ejemplo, una amina terciaria. Después de lavar  
15. el producto de reacción, por ejemplo, con agua, se  
obtienen las ureas en forma cristalina, las cuales  
se purifican por recristalización o -sobre todo en  
el caso de ureas derivados de aminas cicloalifáticas-  
mediante destilación en vacío, aunque en muchos casos  
20. no hay tampoco inconveniente en emplear los productos  
directamente, sin previa purificación.

- Los derivados de urea pueden obtenerse tam-  
bién por reacción de los correspondientes derivados  
de N'-metilurea con formaldehído y metanol, en pre-  
25. sencia por ejemplo, de Ba(OH)<sub>2</sub> como catalizador, en  
cuyo caso se forman los derivados de N'-metil-N'-  
-metoximetil-urea.

- Los productos de la presente invención se  
obtienen, por ejemplo, de la siguiente manera:  
30. 70 partes en peso de cloruro N-metil-N-



- metoximetilcarbámico se añaden gota a gota, a una temperatura de 70 a 80°C, a una mezcla constituida por 71 partes en peso de 3-cloro-4-metil-anilina y 60 partes en peso de trietilamina en 150 partes en peso de ciclohexano. Transcurrido un período de 3 a 4 horas, durante el cual el conjunto experimenta reacción posterior, se descompone con 150 partes en peso de agua, se disuelve en éter, se seca y se elimina el éter mediante evaporación en vacío. Después de recristalizar en éter, se obtiene la N-(3-cloro-4-metilfenil)-N'-metil-N'-metoximetil-urea, cuyo punto de fusión está comprendido entre 71 y 73°C.

Entre los demás derivados de urea se citarán, a título de ejemplo, los siguientes:

15. 1) N-(p-etilfenil)-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
P.F. 46°C
- 2) N-(m-trifluórometilfenil)-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
Aceite
20. 3) N-ciclohexil-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
P.F. 42 a 43°C
- 4) N-biciclo-(0.3.3)-octil-2-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
Punto de ebullición<sub>0,4</sub> = 147 a 150°C
25. 5) N-p-metilfenil-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
P.F. 79 a 81°C
- 6) N-metil-N-fenil-N'-metil-N'-metoximetil-urea  
Punto de ebullición<sub>0,4</sub> = 100 a 103°C
- 7) N-[p-(p-clorofenoxi)-fenil]-N'-metil-N'-metoximetil-urea
- 30.

327573 - 6 -



P. F. 84 a 86°C

8) N-ciclooctil-N'-metil-N'-metoximetil-urea

Aceite

Los productos controladores del crecimiento de plantas de la presente invención pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones o en forma de polvo. La forma de aplicación depende en cada caso de la finalidad del empleo de los compuestos, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre una fina distribución de la substancia activa.

Con el objeto de preparar disoluciones directamente pulverizables, las substancias activas de la presente invención se añaden a fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo, kerosena o aceite Diesel, a aceites de alquitrán mineral o aceites de origen animal, además a tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas, empleándose eventualmente disolventes auxiliares apropiados, por ejemplo, xileno. Son menos indicadas para la aplicación directa las disoluciones en disolventes de bajo punto de ebullición, como alcoholes, por ejemplo, etanol o metilciclohexanol; cetonas, por ejemplo, acetona o ciclohexanona; éteres, por ejemplo, tetrahidrofurano o dioxano; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloroformo, tetracloruro de carbono, tetracloroetano, cloruro etilénico o tricloroetileno. En cambio, resulta ventajoso combinar estas disoluciones con emulsionantes



adecuados, con el objeto de obtener concentrados, a partir de los cuales es fácil preparar emulsiones acuosas.

5. Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos para pulverizar), a los que se añade agua.

10. Las emulsiones se obtienen por homogeneización en agua de las sustancias en su forma inicial o en forma disuelta en uno de los disolventes arriba indicados, con ayuda de emulsionantes o dispersantes apropiados. Entre los agentes emulsionantes y dispersantes indicados figuran tanto los emulsionantes catión-activos, por ejemplo, compuestos cuaternarios del amonio, como los anión-activos, por ejemplo, jabón, jabón blando, monoésteres sulfúricos alifáticos de cadena larga y ácidos sulfónicos alifático-aromáticos, sulfácidos de lignina, ácidos alcoxiacéticos de cadena larga, siendo igualmente apropiados los
15. emulsionantes no ionógenos, tales como poliéteres polietilénicos de alcoholes grasos y productos de condensación de óxido polietilénico.
- 20.

25. No hay tampoco inconveniente en preparar, a partir de la sustancia activa, un emulsionante y dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Los compuestos de suficiente basicidad pueden emplearse también en forma de sales en disoluciones acuosas, después de la formación de las sales con ácidos.

30. Para obtener los productos en forma de



- polvo, la substancia activa se mezcla o se muele junto con una carga sólida, siendo en este respecto adecuadas, por ejemplo, las siguientes substancias: talco, tierra de infusorios, caolín, bentonita, carbonato cálcico, fosfato cálcico, ácido bórico, polvo de madera y de corcho, carbón y otros minerales.
5. Empleando, por ejemplo, sulfato amónico como carga, se pueden obtener granulados espolvoreables. Existe además la posibilidad de impregnar las cargas con disoluciones de las substancias activas en disolventes líquidos. Añadiendo humectantes y coloides protectores, se pueden obtener preparados en forma de polvo o pastas capaces de formar suspensiones en agua y que pueden aplicarse por pulverización. Mediante adición
10. de substancias que mejoren la distribución, la adhesión, la resistencia a las lluvias y la capacidad de penetración, como son los ácidos grasos, las resinas, los humectantes, colas o alginatos, las diversas fórmulas de aplicación pueden adaptarse muy bien a la
15. finalidad específica del empleo. Además se puede amplificar el espectro de acción biológica añadiendo substancias de efecto bactericida, fungicida o controladoras del crecimiento de las plantas, o combinando los productos con abonos.
20. EJEMPLO 1 -
- En macetas de plástico de 8 cms. de diámetro, colocadas en el invernáculo, se sembraron semillas de:
30. cebada (*hordeum vulgare*), trigo (*triticum vulgare*), maiz (*zea mays*), mostaza silvestre (*sinapis arven-*



sis), pamplina de canarios (*stellaria media*), galinsoga (*galinsoga parviflora*), espiguilla (*poa annua*) y alopecuro (*alopecurus myosuroides*), las cuales se trataron, el mismo día, con:

5. N-(3-cloro-4-metilfenil)-N'-metil-N'-metoximetilurea (I), N-ciclohexil-N'-metil-N'-metoximetilurea (II), N-p-(etilfenil)-N'-metil-N'-metoximetilurea (III) y, a título de comparación, con N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoxiurea (IV) y N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoximetilurea (V),

en dosis de cada vez 2 kg/hectárea de sustancia activa dispersada en 500 l de agua por hectárea. Cuatro semanas después, se comprobó la superioridad de los compuestos I, II y III sobre IV y V, por lo que respecta a su más fuerte acción inicial y su mejor compatibilidad con las plantas. Los resultados obtenidos en este experimento están representados en la siguiente tabla:

20.		<u>Substancia activa</u>				
		I	II	III	IV	V
	Plantas útiles:					
	Gebada	0-10	0-10	10	20-30	30-40
	Trigo	0-10	10	10	20-30	30-40
	Maiz	0-10	10	10	30	30
25.	Malas hierbas:					
	Mostaza silv.	100	100	100	90	90
	Pamplina	100	100	90-100	80	80-90
	Galinsoga	100	100	90-100	90	90
	Espiguilla	80-90	80	80	60	60
30.	Alopecuro	80-90	80	80	60	50-60

327573

- 10 -



Tienen el mismo efecto biológico que I, II o III los compuestos 4, 5, 6, 7, 8 enumerados en las páginas 5 y 6.

EJEMPLO 2 -

5.

Las plantas:

cebada (*hordeum vulgare*), trigo (*triticum vulgare*), maiz (*zea mays*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), pamplina de canarios (*stellaria media*), galinsoga (*galinsoga parviflora*), cenizo (*chenopodium album*), espiguilla (*poa annua*) y alopecuro (*alopecurus myosuroides*)

10.

de 4 a 17 cms. de altura, se trataron con:

N-(3-cloro-4-metil-fenil)-N'-metil-N'-metoximetilurea (I), N-ciclohexil-N'-metil-N-metoximetilurea (II), N-p-etil-fenil-N'-metil-N'-metoximetilurea (III) y comparativamente, con N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoxiurea (IV) y N-p-clorofenil-N'-metil-N'-metoximetilurea (V),

15.

ascendiendo la cantidad de aplicación en cada caso a 2 kg/hectárea de substancia activa en 500 l de agua por hectárea. Tres semanas después, se constató que, en comparación con los compuestos IV y V, los productos I, II y III ejercían una acción herbicida inicial más fuerte y se mostraban más compatibles con las plantas.

20.

En cuanto a los resultados obtenidos en

este experimento, véase la siguiente Tabla:

25.



		<u>Substancia activa</u>				
		I	II	III	IV	V
Plantas útiles:						
	Cebada	10	10	10	30	30
5.	trigo	10	10	10	30	30-40
	Maiz	10	10	10	30	30-40
Malas hierbas:						
	Mostaza silv.	100	90-100	100	90	90-100
	Pamplina	100	100	100	80-90	90
10.	Galinsoga	100	100	90-100	90	90
	Cenizo	100	100	100	90	90
	Espiguilla	80	70-80	70-80	60-70	60
	Alopecuro	80	70	70	50-60	50-60

15. Tienen el mismo efecto biológico que I, II o III los compuestos 4, 5, 6, 7, 8 enumerados en las páginas 5 y 6 .

EJEMPLO 3 -

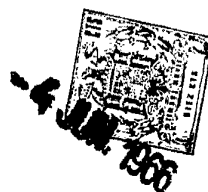
20. Un terreno agrícola útil en el que se había introducido semillas de:

mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), galinsoga (*galinsoga parviflora*), cenizo (*chenopodium album*), pamplina de canarios (*stellaria media*), acedera (*rumex sp.*), espiguilla (*poa annua*), alopecuro (*alopecurus myosuroides*),

25. se trató, el mismo día de la siembra, con:

30. N-(3-cloro-4-metilfenil)-N'-metil-N'-metoximetilurea (I), N-ciclohexil-N'-metil-N'-metoximetilurea (II), N-p-etilfenil-N'-metil-N'-metoximetilurea (III) y comparativamente, con 2-cloro-4,6-bis-

327573 - 12 -



(etilamino)-s-triazina (IV),

- ascendiendo la cantidad de aplicación en cada caso a 5 kg de substancia activa por hectárea y empleándose las substancias activas en forma dispersada en
5. 500 l de agua por hectárea. Después de brotadas las malas hierbas, se pudo constatar que las plantas tratadas con I, II y III mostraban señales mucho más marcadas de destrucción que las tratadas con el compuesto IV. Transcurrido un período de 3 a 4 semanas,
10. casi todas las plantas resultaron completamente muertas.

Producen el mismo efecto biológico que I, II o III:

- N-biciclo-2-octil-N'-metil-N'-metoximetilurea
15. N-p-metilfenil-N'-metil-N'-metoximetilurea
- N-metil-N-fenil-N'-metil-N'-metoxiurea
- N-[p-(clorofenoxi)-fenil]-N'-metil-N'-metoximetilurea
- N-ciclooctil-N'-metil-N'-metoximetilurea

EJEMPLO 4 -

20. Un terreno agrícola útil cubierto de: mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), galinsoga (*galinsoga parviflora*), cenizo (*chenopodium album*), pamplina de canarios (*stellaria media*), acedera (*rumex sp.*), espiguilla (*poa annua*) y alopecuro
25. (*alopecurus myosuroides*), se trató, en el momento de haber alcanzado las plantas una altura de crecimiento de entre 3 y 12 cms, con
- N-(3-cloro-4-metilfenil)-N'-metil-N'-metoximetilurea (I), N-ciclohexil-N'-metil-N'-metoximetilurea
30. (II), N-p-etilfenil-N'-metil-N'-metoximetilurea



- (III) y comparativamente, con 2-cloro-4,6-bis-(etilamino)-s-triazina (IV),  
ascendiendo la cantidad de aplicación en cada caso a 5 kg/hectárea de sustancia activa y empleándose ésta en forma dispersada en 500 l de agua por hectárea. Algunos días después, se mostró que los compuestos I, II y III habían ejercido una acción herbicida inicial más fuerte sobre las malas hierbas que el producto IV. Transcurrido un período de 3 semanas casi todas las plantas resultaron completamente muertas.

Tienen la misma eficacia biológica que I, II o III:

- N-biciclooctil-N'-metil-N'-metoximetilurea  
 15. N-p-metilfenil-N'-metil-N'-metoximetilurea  
 N-metil-N-fenil-N'-metil-N'-metoximetilurea  
 N-[p-(p-clorofenoxi)-fenil]-N'-metil-N'-metoximetilurea,  
 N-ciclooctil-N'-metil-N'-metoximetilurea.

20. - N O T A -

- 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 4 de Junio de 1965, bajo el Nº B 82 280, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en

30.

327573 - 14 -

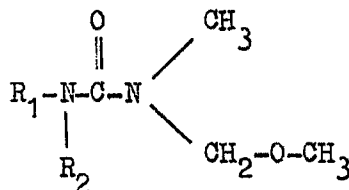


vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA MEZCLA HERBICIDA"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento para la obtención de una mezcla herbicida, caracterizado porque se mezcla una carga sólida o líquida con un derivado de urea de la fórmula:

10.



15.

en la que R<sub>1</sub> significa un radical cicloalifático, bi- o tricicloalifático o un radical fenilo sustituido por grupos alquilo inferiores o átomos de flúor o bromo o grupos alcoxilo o un grupo trifluormetilo o un radical halogenfenoxilo o, simultáneamente,

20.

por átomos de halógeno, tales como flúor, cloro o bromo, y varios substituyentes del tipo arriba indicado, y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o el grupo metilo.

25.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de una mezcla herbicida"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

327573 - 15 - -4



Esta Memoria consta de quince hojas,  
escritas a máquina por una sola casa **JUN. 1965**

Madrid,

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK

AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GONZALEZ RODRIGUEZ  
P. P. Firmado: A. GARCIA BRAVO