



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la colicitud

d e

1º CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 12 de Julio de 1.966, con el número 329.015

e n

E S P A Ñ A

a nombre de FISON'S PEST CONTROL LIMITED, entidad británica, establecida en Harston, Cambridgeshire, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 308.860", expedida el 29 de octubre de 1.965, por: "Mejoras introducidas en la preparación de composiciones fisiológicamente activas"

=====

El presente invento se refiere a composiciones herbicidas mejoradas.

En nuestra patente española 308.860 se describen entre otros 2-trifluorometil bencimidazoles sustituidos que poseen una actividad fisiológica general. Se ha

5



encontrado ahora que los 2-trifluorometil bencimidazoles
sustituídos seguidamente descritos son particularmente
activos como herbicidas.

Por consiguiente, el presente invento se re-
fiere a una composición herbicida que contiene como un
5 ingrediente activo al menos uno de los compuestos: 4-ni-
tro-5-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 5-ciano-2-trifluo-
rometil bencimidazol, 5-cloro-6-nitro-2-trifluorometil
bencimidazol, 5-metil-2-trifluorometil bencimidazol,
10 5-ter.butil-2-trifluorometil bencimidazol, 5-metoxi-2-tri-
fluorometil bencimidazol, 5-bromo-2-trifluorometil bencimi-
dazol, 5-iodo-2-trifluorometil bencimidazol, 5-fluoro-2-
trifluorometil bencimidazol, 5-amino-2-trifluorometil
bencimidazol, 4-nitro-2-trifluorometil bencimidazol,
15 4-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4,6-dibromo-2-tri-
fluorometil bencimidazol, 5,6-dibromo-2-trifluorometil
bencimidazol, 4,6,7-tribromo-2-trifluorometil bencimida-
zol, 4-bromo-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4-ni-
tro-6-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4-cloro-6-bro-
20 mo-2-trifluorometil bencimidazol, 4-bromo-6-cloro-2-tri-
fluorometil bencimidazol, 4,6-dinitro-2-trifluorometil
bencimidazol, 4-nitro-5-cloro-2-trifluorometil bencimida-
zol, 4-nitro-5,6-dicloro-2-trifluorometil bencimidazol,
4,5-dicloro-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4,6-di-
25 cloro-5-nitro-2-trifluorometil bencimidazol y 4,5,7-tri-
bromo-2-trifluorometil bencimidazol, o sales de los mis-
mos. La composición herbicida contiene apropiadamente tam-
bién al menos un material seleccionado del grupo que com-
prende agentes humectantes, diluyentes inertes y disolven-
30 tes.



El presente invento se refiere también a un procedimiento para el tratamiento de plantas y del suelo que comprende aplicar a estos una composición herbicida tal como se identifica anteriormente.

5 El presente invento se refiere también a los siguientes nuevos compuestos, y sales de los mismos: -
4-nitro-5-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 5-ciano-2-trifluorometil bencimidazol, 5-ter.butil-2-trifluorometil bencimidazol, 5-cloro-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 5-amino-2-trifluorometil bencimidazol, 5-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 5-iodo-2-trifluorometil bencimidazol, 4-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 5,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol, 15 4-nitro-6-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4-bromo-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4-nitro-5-cloro-2-trifluorometil bencimidazol, 4,6-dinitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4-nitro-5,6-dicloro-2-trifluorometil bencimidazol, 4-bromo-6-cloro-2-trifluorometil bencimidazol, 20 4-cloro-6-bromo-2-trifluorometil bencimidazol, 4,5-dicloro-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4,6-dicloro-5-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, y 4,5,7-tribromo-2-trifluorometil bencimidazol.

Las sales de los bencimidazoles pueden comprender sales de amonio, sales de metal tal como por ejemplo sales de sodio, de potasio, de calcio, de zinc, de cobre y de magnesio, sales de amina tales como por ejemplo sales de metil amina, etil amina, dimetil amina, trietil amina, etanol amina, trietanol amina y bencil amina. De acuerdo con una realización preferida las sales son sales 25 30



de metal alcalino. Generalmente, las sales de metal alcalino son sales cristalinas fácilmente solubles en agua.

Las sales pueden ser preparadas haciendo reaccionar el bencimidazol en solución o suspensión acuosa, o acuosa y de disolvente orgánico con un compuesto alcalino del metal, tal como el hidróxido, o con la amina, según sea apropiado. Las sales de metal pueden ser preparadas también por metátesis por ejemplo entre la sal de metal alcalino del bencimidazol y una sal del metal.

Algunos de los bencimidazoles son básicos y pueden formar sales con ácidos fuertes tales como ácido clorhídrico. Determinados bencimidazoles sustituidos inferiores pueden formar sales de amonio cuaternario.

Estos nuevos compuestos y sus sales pueden ser preparados de acuerdo con los métodos generales descritos en la patente española 308.860.

Los bencimidazoles sustituidos y sus sales pueden ser incorporados en composiciones herbicidas, de cualquiera de las maneras usuales, con o sin agentes humectantes y diluyentes inertes.

Muchas de las sales de los bencimidazoles sustituidos son solubles en agua, y éstas pueden ser utilizadas en composiciones herbicidas como soluciones acuosas, con o sin agentes humectantes o dispersantes, disolventes orgánicos, adhesivos y similares, que son incorporados comúnmente en pulverizaciones para fines agrícolas y relacionados. Se prefiere generalmente utilizar estas sales en asociación con un agente humectante.

Si se desea los bencimidazoles sustituidos o sus sales pueden ser disueltos en un disolvente inmisci-



ble con agua tal como por ejemplo un hidrocarburo de alto punto de ebullición, que contiene apropiadamente agentes emulsificantes disueltos de manera que actúe como un aceite auto-emulsificable por adición al agua.

5 Los bencimidazoles sustituidos o sus sales pueden ser mezclados también con un agente humectante con o sin un diluyente inerte para formar un polvo humectable que es soluble o dispersable en agua, o pueden ser mezcla
10 dos con el diluyente inerte para formar un producto sólido o pulverulento.

Diluyentes inertes que pueden ser incorporados a los bencimidazoles sustituidos y las sales de los mismos incluyen medios inertes sólidos que comprenden ma-
15 teriales sólidos pulverizados o divididos, por ejemplo, arcillas, arenas, talco, mica, fertilizantes y similares comprendiendo dichos productos materiales en polvo fino o materiales de mayor tamaño de partículas.

Los agentes humectantes utilizados pueden comprender compuestos aniónicos tales como por ejemplo
20 jabones, esteres de sulfatos grasos, tales como sulfato de dodecil sodio, sulfonatos aromáticos grasos tales como alcohol benceno sulfonatos o butil naftaleno sulfonato, sulfonatos grasos más complejos tales como la amida, pro-
ducto de condensación de ácido oleico y N-metil taurina,
25 o el sulfonato de sodio de succinato de dioctilo.

Los agentes humectantes pueden comprender tam-
bién agentes humectantes no iónicos tales como por ejem-
plo productos de condensación de ácidos grasos, alcoholes
grasos o fenoles sustituidos grasos con óxido de etileno,
30 o esteres grasos de azúcares o alcoholes polivalentes, o



los productos obtenidos de los últimos por condensación con óxido de etileno, o los productos conocidos como copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los agentes humectantes pueden comprender también
5 agentes catiónicos tales como por ejemplo bromuro de cetil trimetil-amonio y similares.

Las composiciones herbicidas pueden contener otros componentes herbicidas tales como por ejemplo otros
10 2-trifluorometil bencimidazoles sustituidos activos, ácido 2-metil-4-cloro fenoxi acético, ácido 2,4-diclorofenoxi acético, ácido 2,4-dicloro fenoxi propiónico, 2-cloro-4,6-bis etil amino-1,3,5-triazina, N'-(4-clorofenil)-NN-dimetil urea y similares.

Los siguientes ejemplos están dados para ilustrar el presente invento.
15

Ejemplo 1

Se determinó el efecto herbicida de los compuestos utilizando las especies, guisantes (*Pisum sativum*);
20 mostaza (*Sinapis alba*); lino (*Linum usitatissimum*) remolacha (*Beta vulgaris* variedad Sharpes Klein E), alforfón o trigo sarraceno (*Fagopyum esculentum*) y cebada (*Hordeum vulgare* var. Proctor).

El compuesto fue aplicado a las plantas por medio de pistolas pulverizadoras de alimentación por gravedad atomizadoras de aire gemelas montadas sobre una placa giratoria, cuya velocidad de rotación fue ajustada de manera que las plantas recibieron un volumen equivalente a 363 litros por cada 0,4 hectáreas. La dosis de aplicación inicial era de 11,2 kg por hectárea, que fue dividi-
30



da en mitades en ensayos sucesivos hasta que no se observó una respuesta significativa.

5 La actividad fue comprobada visualmente 7 días después de la aplicación; las especies fueron calificadas individualmente en una escala de 0 a 100 en que 0 = ningún efecto y 100 = destrucción completa. Los niveles de DL_{50} fueron obtenidos representando gráficamente la curva de dosificación/calificación sobre papel de análisis de Log-Probit y se obtuvieron a ojo a partir de una
10 línea de mejor ajuste.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Compuesto	DL ₅₀ -E/0,014 hectáreas para las especies						
	guisantes	mostaza	lino	alforfón	remolacha	cebada	
5-metil-2-trifluorometilbencimidazol	>160	60	112	<40	80	>160	
5-ter.butil-2-trifluorometil bencimidazol	>16	<40	<40	<40	<40	80	
5-metoxi-2-trifluorometil bencimidazol	>160	<80	130	<80	125	>160	
5-fluoro-2-trifluorometil bencimidazol	<40	<40	<40	<40	<140	>160	
5-amino-2-trifluorometil bencimidazol	>160	85	140	140	96	>160	
4-bromo-2-trifluorometil bencimidazol	38	5	<2,5	4	10	70	
5,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol	24	3	5	3	3	55	
4,6,7-tribromo-2-trifluorometil bencimidazol	54	4	1	1	2,5	67	
4-nitro-6-bromo-2-trifluorometil bencimidazol	10	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	<2,5	
4,6-dinitro-2-trifluorometil bencimidazol	>160	2,5	2,5	<2,5	3	16	
4-nitro-5-cloro-2-trifluorometil bencimidazol	37	<10	18	>160	12	69	

30 AGO 1964



(Continuación)

Compuesto	DL ₅₀ -g/0,014 hectáreas para las especies					
	guisantes	mostaza	lino	alforfón	remolacha	cebada
4-nitro-5,6-dicloro-2-trifluorometil bencimidazol	>20	10	>20	>20	>20	>20
4,5-dicloro-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol	>160	65	40	140	55	>160
4,6-dicloro-5-nitro-2-trifluorometil bencimidazol	16	2,5	3	7	6	>160

30 ABR 19





Ejemplo 2.

5 Guisantes (*Pisum sativum*); mostaza (*Sinapis alba*); lino (*linum usitatissimum*); remolacha (*Beta vulgaris*); alforfon o trigo sarraceno (*Fagopyrum esculentum*);
10 y cebada (*Hordeum vulgare* vār. Proctor) fueron cultivados en pequeños recipientes planos de aluminio (de 19 x 9,5 x 5 cm) que contenían el compuesto para macetas John Innes nº 1 - 2 especies en un recipiente. Cuando las plantas eran de aproximadamente 5 a 7 cm de alto y las primeras
15 hojas verdaderas se habían expandido completamente fueron pulverizadas con soluciones o suspensiones en acetona/agua de los compuestos abajo indicados a dosis equivalentes a 11,2 y/o 1,4 kg/ha de ingrediente activo en 363 litros. Después de 7 días de cultivo en un recinto de ambiente con
20 trolado (a 22°C) con 14 horas de iluminación artificial por día a 12.912 lux, la actividad de los compuestos contra cada especie fue determinada de acuerdo con un índice herbicida en que 0 = ninguna efecto y 100 = destrucción completa. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla:

30 AGO 1964


Compuesto	Dosis kg por Ha.	Actividad herbicida						
		guisantes	mostaza	lino	alfarfon	remolacha	cebada	
5-bromo-4-nitro-2-trifluorometil bencimidazol	11,2 1,4	85 75	100 98	100 90	100 15	100 100	35 10	
5-ciano-2-trifluorometil bencimi- dazol	11,2 1,4	45 5	100 99	100 95	100 100	100 100	8 0	
5-bromo-2-trifluorometil bencimi- dazol	11,2 1,4	90 25	100 95	100 100	100 100	100 100	75 25	
4-bromo-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol	11,2 1,4	50 18	100 85	100 98	100 100	100 100	60 20	
5-cloro-6-nitro-2-trifluorometil bencimidazol	1,4	-	88	100	95	100	-	
4,5,7-tribromo-2-trifluorometil bencimidazol	1,4	-	98	100	100	100	-	
4-nitro-2-trifluorometil bencimi- dazol	1,4	-	85	100	100	100	-	
4,6-dibromo-2-trifluorometil ben- cimidazol	1,4	-	100	100	100	100	-	
4-bromo-6-cloro-2-trifluorometil bencimidazol	1,4	-	100	100	90	100	-	
4-cloro-6-bromo-2-trifluorometil bencimidazol	1,4	-	100	100	85	100	-	
4,6-dinitro-2-trifluorometil bencimidazol	1,4	-	90	100	100	98	-	



Ejemplo 3

Semillas de guisantes (*P. sativum*), mostaza (*S. alba*); lino (*L. usitatissimum*), maiz (*Zea mays*), cebada (*H. vulgare*) y centeno (*Lolium Sp.*) fueron sembradas en pequeños recipientes planos de aluminio que contenían el compuesto para macetas John Innes núm. 1 en el que se habían mezclado previamente los compuestos indicados seguidamente a una dosis de 24 ppm. (peso de ingrediente activo por volumen de tierra equivalente a una aplicación de 11,2 kg por hectárea mezclado hasta la profundidad de la tierra de los recipientes). Después de 22 días de cultivo en un recinto de ambiente controlado (22°C; 14 horas de luz por día) las plantas fueron examinadas en cuanto a signos de actividad herbicida. El daño se determinó con arreglo a un índice en el que 0 = ningún efecto y 100 = muerte completa. Los resultados están resumidos en la siguiente tabla:

30 AGO 1962

Compuesto	Dosis kg/Ha	Indice herbicida							Toxicidad media
		guisantes	mostaza	lino	maiz	cebada	centeno		
5-ciano-2-trifluorometil bencimidazol	11,2	85	100	100	45	35	80	74	
5-bromo-2-trifluorometil bencimidazol	11,2	24	100	100	0	13	49	48	
4-bromo-6-nitro-2-trifluo- rometil bencimidazol	11,2	0	100	100	75	60	90	71	



Ejemplo 4

Se encontró que 30 partes de 4,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol, 30 partes de alcohol etílico industrial, 4,8 partes de hidróxido de sodio y 80 partes de agua dieron una solución acuosa transparente que al enfriar depositó cristales de la sal de sodio de 4,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol.

Ejemplo 5

Se hizo una composición herbicida preparando un concentrado acuoso de la sal de sodio de 4,6-dibromo-2-trifluorometil bencimidazol y de Lissapol NX. Este concentrado acuoso pudo ser diluído con más agua para pulverizar.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 13 de Julio de 1.965, bajo el número 29.585/65; 31 de Julio de 1.965, número 32.885/65; 23 de Octubre de 1.965, número 44.987/65 y 3 de Noviembre de 1.965, número 46.594/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

30 AGO



1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N^o. 308.860, expedida el 29 de Octubre de 1965 por: "Mejoras introducidas en la preparación de composiciones fisiológicamente activas", de acuerdo con

5 las cuales una composición herbicida contiene como ingrediente activo al menos un bencimidazol sustituido elegido de: 4-nitro-5-bromo-2-trifluorometilbencimidazol, 5-ciano-2-trifluorometilbencimidazol, 5-cloro-6-nitro-2-trifluorometilbencimidazol, 5-metil-2-trifluorometilbencimidazol,

10 5-ter.butil-2-trifluorometilbencimidazol, 5-metoxi-2-trifluorometilbencimidazol, 5-bromo-2-trifluorometilbencimidazol, 5-yodo-2-trifluorometilbencimidazol, 5-fluoro-2-trifluorometilbencimidazol, 5-amino-2-trifluorometilbencimidazol, 4-nitro-2-trifluorometil bencimidazol, 4-bromo-

15 2-trifluorometilbencimidazol, 4,6-dibromo-2-trifluorometilbencimidazol, 5,6-dibromo-2-trifluorometilbencimidazol, 4,6,7-tribromo-2-trifluorometilbencimidazol, 4-bromo-6-nitro-2-trifluorometilbencimidazol, 4-nitro-6-bromo-2-trifluorometilbencimidazol, 4-cloro-6-bromo-2-trifluorometil

20 bencimidazol, 4-bromo-6-cloro-2-trifluorometilbencimidazol, 4,6-dinitro-2-trifluorometilbencimidazol, 4-nitro-5-cloro-2-trifluorometilbencimidazol, 4-nitro-5,6-dicloro-2-trifluorometilbencimidazol, 4,5-dicloro-6-nitro-2-trifluorometilbencimidazol, 4,6-dicloro-5-nitro-2-trifluorometilbencimidazol y 4,5,7-tribromo-2-trifluorometilbencimidazol o sus sales.

25

2.- Mejoras como se reivindican en el punto 1, caracterizadas por comprender también al menos un material elegido del grupo que comprende agentes humectantes,

30 diluyentes inertes y disolventes orgánicos.



3.- Mejoras como se reivindican en el punto 1
o en el punto 2, caracterizadas por comprender también
otro herbicida.

5 4.- Mejoras introducidas en el objeto de la
Patente Principal nº 308.860, expedida el 29 de Octubre
de 1.965, por: "Mejoras introducidas en la preparación de
composiciones fisiológicamente activas".

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

10 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

2 MAY 1967
Alberio de Elzabur
por poder