

P.- 34.442

A 92.324  
JAP 12040/66  
Case Nº 1015 IJ(AMS)



337321

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 27 de Febrero de 1.967, con el núm. 337.321

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN MÉTODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA UTIL PARA SUPRIMIR EL CRECIMIENTO DE HIERBAS"

COPIAS Y CERTIFICACION

La presente invención se refiere a composiciones herbicidas. Más en particular, se refiere a éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico y éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, como ingredientes activos en composiciones herbicidas, y a su uso



en la supresión de malas hierbas o regulación del crecimiento de las plantas.

5 Hay una necesidad continua de herbicidas selectivos que supriman una variedad de las principales malas hierbas que infestan a las cosechas agronómicas en todo el mundo. Estos herbicidas deben ser eficaces en bajas cantidades de aplicación, sin hacer ningún daño duradero a la cosecha que se ha de proteger de las malas hierbas, y deben ser disipados del suelo por la intemperie, acción  
10 de los organismos del suelo, descomposición química u otros medios, para que no envenenen el suelo de forma suficiente para impedir el subsiguiente crecimiento de cosechas sobre él. Los herbicidas de pre-emergencia (para antes del brote), es decir, aquellos que se aplican al suelo  
15 aproximadamente en el momento en que se planta una cosecha, son especialmente ventajosos. También hay necesidad particular de un herbicida que controle las principales malas hierbas que infestan a las cosechas de granos cereales.

20 Se han hecho estudios cuidadosos de las propiedades herbicidas de un cierto número de éteres nitrodifenílicos. Se ha determinado que estos compuestos no tienen un esquema general de actividad herbicida. Es imprevisible la acción herbicida selectiva de los miembros isómeros,  
25 homólogos y análogos de la serie del éter nitrodifenílico. Si se desea un miembro de esta serie para resolver problemas herbicidas definidos, solo se puede hallar por investigación y experimentación.

30 Por las enseñanzas de la literatura, no es evidente que los éteres 4-nitrodifenílicos aquí expuestos  
27.3.67.



tengan, respecto a las principales malas hierbas, la fitotoxicidad suficiente para hacerlos herbicidas extraordinarios, y, al mismo tiempo, gran número de cosechas agronómicas los tolerarían, de forma que son particularmente útiles para la supresión selectiva de malas hierbas.

Según la presente invención, se proporciona una composición herbicida útil para suprimir el crecimiento de hierbas y de malas hierbas, que comprende como ingrediente activo al menos un compuesto de éter nitrofenílico, caracterizado por el hecho de que dicho compuesto de éter nitrofenílico es el éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico o éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, comprendiendo además la composición un vehículo para el ingrediente activo, y, si se desea, un material tensoactivo, ya sea solo o junto con un agente estabilizador y/u otra clase de herbicida, con o sin un pesticida.

La invención es particularmente útil en áreas en que se han de cultivar o se están cultivando plantas económicas, aplicando a tales áreas uno o más de los éteres antes especificados. En un sentido, estos éteres son valiosos cuando se aplican al suelo antes de la emergencia (brote) de las hierbas y malas hierbas, aplicándose una cantidad herbicida de uno o más de los éteres anteriores, al medio o punto de crecimiento a proteger, antes de la emergencia de las plantas. Sin embargo, también se pueden aplicar a hierbas y malas hierbas jóvenes y tiernas, entre las plantas económicas, teniendo siempre en cuenta la acción selectiva o las fitotoxicidades de los varios éteres.

30  
27.3.67.



Los éteres 4-nitrofenílicos expuestos en la invención se pueden preparar haciendo reaccionar p-cloronitrobenceno con un fenato que tenga un contenido definido de metilo, en las posiciones prescritas. Por ejemplo,

5 el éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico se preparó como sigue: se mezclaron, con calentamiento a 140°C, 1,7 moles de 3,5-dimetilfenol y 1,43 moles de gránulos de hidróxido potásico al 85%. Se enfrió el producto a 110°C, tras lo cual se añadió 1 g de polvo de cobre y 0,5 moles de p-clo

10 ronitrobenceno. Después se elevó rápidamente la temperatura hasta 142°C. Al cabo de media hora se añadió una segunda porción de 0,5 moles de p-cloronitrobenceno. Luego se mantuvo la reacción a de 125 a 130°C durante 3,5 horas, tras lo cual se vertió la mezcla en 1500 ml de agua de

15 hielo que contenía 100 g de hidróxido sódico al 50%. Luego se sometió el producto resultante a extracción con dicloruro de etileno, se lavó con agua, y se concentró, produciendo el producto crudo, que se purificó después por destilación a vacío y recristalización. El punto de fusión del éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico así prepara

20 do fué de 78 a 79,5°C.

El análisis del producto mostró la presencia de 5,5% de nitrógeno (teórico, 5,7%, calculado para  $C_{14}H_{13}NO_3$ ). De forma similar, se hizo reaccionar o-cresol

25 con p-cloronitrobenceno, para obtener éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, que tenía un punto de fusión igual a 33°C y un punto de ebullición de 151 a 154°C, a presión de 2 mm Hg. Scarborough y Sweeten, en Journal of the Chemical Society, 1934, 52-56, registraron un punto de fusión igual

30 a 35°C y un punto de ebullición de 225 a 230°C, a presión

27.3.67.



de 14 mm Hg.

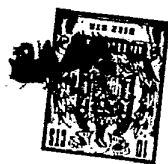
Análogamente, el éter 4-metilfenil 4-nitrofe-  
 nílico se preparó haciendo reaccionar p-cresol con p-clo-  
 ronitrobenceno. El producto resultante tenía un punto de  
 fusión de 65 a 66°C, y un punto de ebullición de 153 a  
 158°C, a presión de 2,5 mm Hg. En el artículo antes cita-  
 do, Scarborough y Sweeten registraron un punto de fusión  
 de 68°C para el éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico.

Las composiciones herbicidas de la invención  
 se preparan generalmente mezclando éter 2-metilfenil 4-ni-  
 trofenílico, éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico, o éter  
 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, con un vehículo agronó-  
 micamente aceptable, y, si se desea, también se pueden in-  
 corporar en ellas un agente tensoactivo u otros aditivos  
 adecuados. Por "vehículo agronómicamente aceptable" se  
 quiere decir cualquier sustancia que se pueda usar para  
 disolver, suministrar o difundir en él el producto químico  
 a usar, sin perjudicar a la eficacia del agente tóxico,  
 y que no cause daño permanente a medios ambiente tales co-  
 mo el suelo, equipo y cosechas agronómicas. Cuando tales  
 composiciones se han de aplicar para la supresión del cre-  
 cimiento de las plantas, son extendidas generalmente con  
 sólido o líquido adicional, dando composiciones diluídas.

Las composiciones primarias pueden estar en  
 formas líquidas, pastosas o sólidas. Las preparaciones lí-  
 quidas se hacen disolviendo uno o más de los éteres 4-ni-  
 trofenílicos definidos en un disolvente orgánico de los  
 mismos, usualmente en unión con un material tensoactivo.

Las composiciones diluídas se pueden preparar,  
 a partir de las soluciones resultantes, extendiendo las

30  
27.3.67.



composiciones primarias con agua o un líquido orgánico, antes de la aplicación real para la supresión del crecimiento de las plantas. La preparación pastosa se puede preparar a partir de una mezcla de líquidos, incluyendo un disolvente orgánico de los éteres, junto con agua u otro líquido que no sea miscible con el disolvente orgánico. También se pueden preparar pastas mezclando uno o más de los éteres antes definidos con un sólido, y mezclando con agua, usualmente junto con un agente tensoactivo. Las preparaciones sólidas se preparan mezclando uno o más de los éteres definidos con uno o más vehículos sólidos. Se pueden mezclar el éter y el vehículo sólido, o se puede impregnar el éter sobre el vehículo sólido.

Se pueden preparar composiciones líquidas disolviendo uno o más de los éteres en un disolvente orgánico que sea miscible con agua, tal como acetona, metiletilcetona o dioxano. Tales soluciones pueden ser extendidas directamente con agua, y se pueden aplicar las mezclas resultantes, con tal de que la proporción de agua se limite a aquella con la que se promueve la buena dispersión del éter. Si se desean extensiones más diluídas, el agua debe contener un agente tensoactivo. Una preparación típica de este tipo comprende de 1 a 10% del éter definido, disuelto en acetona. Además de los disolventes miscibles con agua ya mencionados, se puede hacer referencia a la dimetilformamida como disolvente, o uno de los disolventes, que se puede usar.

Generalmente es mejor disolver uno o más de los éteres en un disolvente inmisible con agua, tal como benceno, tolueno, xileno, naftaleno metilado, aceite de

30  
27.3.67.



maíz y ciclohexanona, e incorporar en esta solución un emulsificante soluble en el disolvente. Entre los emulsificantes adecuados se incluyen los derivados de óxido de etileno de alcoholfenoles o alcoholes de cadena larga, mercaptanos, ácidos carboxílicos, o aminas reactivas, y alcoholes polivalentes parcialmente esterificados. Se pueden usar como emulsificantes sulfatos o sulfonatos solubles en el disolvente, que tengan propiedades de tensoactividad, ya sea solos o junto con un producto de reacción de óxido de etileno.

Se prepara un concentrado emulsificable típico disolviendo de 10% a aproximadamente 50%, o hasta saturación, de uno o más de los éteres antes definidos, en uno o más de los disolventes inmiscibles con agua. También se disuelve de 1 a 10%, basado en la mezcla resultante, de un emulsificante soluble en el disolvente, o mezcla de emulsificantes.

Una formulación típica comprende 25 partes de éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, 70 partes de una nafta aromática y 5 partes de una mezcla de pesos iguales de dodecilsulfonato cálcico y octilfenoxipolietoxietanol que tiene aproximadamente 20 grupos éter. En vez de la sal cálcica que se acaba de mencionar se pueden usar otras sales alcalinotérrreas o sales de amina, de alcoholbencenosulfonatos tensoactivos. En vez del agente tensoactivo no iónico concreto antes nombrado, se pueden usar otros condensados de óxido de alcoholeno con alcoholfenoles de cadena larga, o hidrófugos equivalentes. Los grupos éter pueden variar entre 20 y 30, o más, y se puede usar óxido de propileno junto con óxido de etileno, si se desea. La

30  
27.3.67.



relación entre agente no iónico y agente aniónico se puede variar ampliamente, tal como de 80:20 a 20:80. En vez de los alcohilbencenosulfonatos, se pueden usar otros agentes iónicos solubles en el disolvente, tal como octil sulfosuccinato sódico.

Otra composición líquida comprende 48 partes en peso de éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, 2 partes de nonilfenoxipolietoxietanol que tiene aproximadamente 23 grupos éter, 4 partes de octilsulfosuccinato sódico, y 46 partes de xileno.

Los concentrados emulsificables se diluyen usualmente con agua, antes de su aplicación. Se puede extender 1 litro del concentrado emulsificable con de 5 a 100 litros de agua. El grado de extensión está impuesto aquí por el tipo de cubrimiento. Las pulverizaciones de poco volumen se aplican usualmente desde aeroplanos, mientras que las soluciones de volúmenes comprendidos entre 75,7 y 378,5 litros se aplican con equipo terrestre. En general, la concentración de las composiciones líquidas, y su extensión, se conseguirán convenientemente.

Un tipo de composición afín es una emulsión que puede fluir, compuesta de forma muy similar a los concentrados emulsificables, salvo en que también hay agua presente, junto con un agente estabilizador tal como un derivado de celulosa, soluble en agua, o una sal soluble en agua de un ácido poliacrílico. La emulsión soluble puede contener de 5 a 25%, o más, de uno de los éteres definidos, junto con agente emulsificante, disolvente inmiscible en agua, agua y estabilizadores. Una formulación típica comprende 25 partes de éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofe

30  
27.3.67.



5      nílico, 5 partes de una mezcla de pesos iguales de diisobutilfenoxipolietoxietanol con de 10 a 30 grupos éter, y dodecilmetilbencenosulfonato cálcico, 25 partes de xileno y 45 partes de agua, en la que se han disuelto 3 partes de poliacrilato sódico de alto peso molecular.

10      La formulación sólida puede adoptar la forma de polvos, preparaciones granulares o gránulos, o polvos humedecibles. Las pastas se incluyen como variación del último tipo. Los sólidos se pueden simplemente mezclar o moler con uno o más de los éteres. Si se desea, uno de los éteres se puede fundir o pulverizar sobre el vehículo sólido, mientras se está agitando. También se puede aplicar un éter a un sólido disolviendo el éter en un disolvente orgánico volátil, y mezclando la solución con el sólido, o pulverizando la solución sobre un sólido. Luego se puede tratar el sólido para evaporar un líquido volátil, dejando el éter en o sobre el sólido.

20      La porción de éter en una mezcla sólida se puede variar ampliamente, según el tipo concreto de composición preparada. Cuando el éter se ha de aplicar en un polvo, el éter puede estar presente en composiciones que están en forma de gránulos. Sin embargo, cuando la composición está en forma de polvo humedecible, el intervalo de proporciones del éter puede ser de 10 a 80%.

25      Entre los sólidos corrientemente usados se incluyen el talco, yeso, carbonato de magnesio, tierra de diatomeas, silicato cálcico, vermiculita, pirofilita, arcilla, y material orgánico de desecho, finamente dividido, tal como harina de cáscara de nuez. Las composiciones sólidas pueden contener también pequeñas proporciones de

30  
27.3.67.



un agente humectante o agente dispersante, o ambos. Así, se puede usar un agente tensoactivo tal como un material tensoactivo aniónico o no iónico, incluyendo laurilsulfato sódico, octilsulfosuccinato sódico, alcoholbencenosulfonato sódico o un alcoholfenoxipolialcoxialcanol. Los agentes dispersantes son, típicamente, naftalenoformaldehidosulfonato condensado con sodio, y lignosulfonatos. Si se usa un agente dispersante, puede constituir de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3% de la composición, mientras que si se usa un agente humectante puede variar entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5%, basado en la composición.

Se puede preparar una formulación en polvo típica moliendo 10 partes de un éter con 40 partes de silicato cálcico, y diluyendo esta mezcla con 50 partes de arcilla. La adición de aproximadamente 3 partes de naftaleno-formaldehidosulfonato sódico asegura la dispersión de esta composición. Si además se añade aproximadamente 1 parte de nonilfenoxipolietoxietanol, soportado en 3 partes de carbonato de magnesio, se proporciona un polvo humedecible cuando este agente humectante se incorpora en la mezcla anterior. En general, se pueden formular polvos con de 1 a 40% de uno o más de los éteres definidos.

En otra formulación se mezclan 30 partes de éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico con 70 partes de sólidos consistentes en pesos iguales de talco y pirofilita.

Una forma útil de distribuir los éteres de la invención, sobre superficies en que se desea suprimir o evitar las malas hierbas, comprende las preparaciones granuladas. Estas se preparan fácilmente impregnando un sólido

30  
27.3.67.



do, tal como tierra de batán granulada, vermiculita, mazorcas de maíz molidas, salvado, u otras cáscaras de granos cereales, o cáscaras de semillas. Para este fin se puede pulverizar, o mezclar con el sólido granular, una solución de uno o más de los éteres, en un disolvente orgánico volátil. El material granular puede tener tamaños que pasen por un tamiz de 1190 micras de abertura y sean retenidos en un tamiz de 250 micras de abertura, o el tamaño puede ser intermedio entre estos tamaños de tamices.

En una preparación típica se mezclan 5 partes de éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico con la acetona suficiente para dar una solución. Esta solución se pulveriza luego sobre una masa volteada de arcilla granular, de tamaño de 841 a 595 micras. Esta arcilla concreta es del tipo de material llamado poco volátil, que ha sido calcinado ligeramente de forma que los gránulos sean resistentes a la desintegración durante el mezclado. En otra formulación, las 5 partes del éter son impregnadas sobre 95 partes de una mezcla de gránulos del tipo que se desintegra fácilmente con la humedad, y del tipo calcinado de arcilla, a pesos iguales. En general, las preparaciones granulares pueden contener de 1 a 40% de uno o más de los éteres definidos.

Se prepara un polvo humedecible típico mezclando 50 partes de éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico con una mezcla de 1 parte de la sal sódica de un copolímero de un octeno y anhídrido maleico, de peso molecular aproximadamente igual a 3000, 1 parte de octilsulfosuccinato sódico, y 43 partes de sólidos finamente divididos, consistentes en una mezcla de silicato cálcico, talco y

27.3.67.



arcilla.

5 A partir de este polvo humedecible se puede preparar una pasta, añadiendo un peso igual de agua en la que se ha disuelto aproximadamente 0,5% del agente estabi-  
lizador, tal como poliacrilato sódico.

10 Otro tipo de composición sólida comprende par-  
tículas de abono o ingredientes de abonos, que están re-  
vestidas de uno o más de los éteres definidos. Por ejem-  
plo, unas partículas de sulfato amónico pueden ser reves-  
tidas de una pulverización fundida de éter 3,5-dimetilfe-  
nil 4-nitrofenílico, para que lleven de 5 a 20% de él. La  
distribución de tales composiciones sólidas sirve para  
proporcionar materiales fertilizantes que promueven el  
rápido crecimiento de las plantas deseadas, y al mismo  
15 tiempo ayudan a suprimir el crecimiento de las plantas  
indeseadas.

20 En los casos en que se desee evitar el creci-  
miento de plantas en áreas que han de ser cubiertas con  
mezclas asfálticas, o a lo largo de vías de servidumbre  
de ferrocarriles o líneas de transmisión de electricidad,  
o de conducciones, las composiciones antes descritas pue-  
den ser extendidas con un fluido no acuoso, tal como un  
combustible Diesel.

25 En las aplicaciones más usuales del éter de  
la invención, se desea generalmente limitar o evitar el  
crecimiento de malas hierbas en áreas en que se han de  
plantar o se han plantado cosechas económicas. En estos  
casos, el éter activo se aplica usualmente por pulveriza-  
ción o en polvo, en cantidad de aproximadamente 0,55 a  
30 22,4 kg/Ha, preferiblemente de aproximadamente 1,1 a 9

27.3.67.



kg/Ha.

Uno de los métodos empleados para evaluar los éteres de la invención fue un método normal de invernadero, para comparar la actividad herbicida de los compuestos. Este método comprende plantar semillas de cosecha y malas hierbas en un suelo que, a su vez, se pone en semilleros, dejando que germinen las semillas y se desarrollen los brotes, y tratando las plantas resultantes con una pulverización acuosa del compuesto a ensayar, aproximadamente 2 semanas después de haberse plantado las semillas. Las pulverizaciones se aplican con una cantidad normal de vehículo de aproximadamente 55 litros/Ha, y la concentración se varía de forma que dé las dosis deseadas de 5,5 y 11,2 kg/Ha. Aproximadamente 2 semanas después de la aplicación de los agentes herbicidas, se evalúan el estado de crecimiento y los efectos fitotóxicos. Una observación de 0% indicaría que no hubo efecto sobre la planta, y una observación de 100% indicaría una destrucción total de la planta concreta en cuestión. Desde luego, las observaciones entre 0 y 100 indicarían un daño proporcional. El método antes descrito constituiría un ensayo de post-emergencia (después del brote), mientras que una aplicación de los compuestos de ensayo inmediatamente después de haberse plantado las semillas es un ensayo de pre-emergencia. Los éteres de la invención se sometieron a ensayos tanto de post-emergencia como de pre-emergencia.

Entre las plantas monocotiledóneas usadas en estos estudios se incluyen la cizaña (Digitaria sanguinalis), carricera (Setaria glauca), mijo (Setaria italica), trigo (Triticum vulgare), ballico (Folium multiflorum),

30  
27.3.67.



avena loca (Avena fatua) y hierba del Sudán (Sorghum sudanensis).

5 Entre las plantas dicotiledóneas se incluye la mostaza (Brassica kaber), dauco (Daucus carota), cenizo (Chenopodium album), acedera (Rumex spp.), lampazo rizado (Rumex crispus), malva india (Abutilon theophrasti), chual (Amaranthus retroflexus), judías (Phaseolus vulgaris) y verdolaga (Portulaca oleracea).

10 En la Tabla 1 se indican los resultados fitotóxicos en plantas monocotiledóneas, para ensayos tanto de pre-emergencia como de post-emergencia. Análogamente, en la Tabla 2 se indican los resultados en plantas dicotiledóneas.

15 En dichas tablas, los éteres de la invención se designan como compuestos I, II y III, lo que representa el éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico y éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, respectivamente.

27.3.67.

27.3.67.

Tabla 1  
% de fitotoxidad en plantas monocotiledóneas

Compuesto	kg/Ha	<u>Ensayo de pre-emergencia</u>						
		Cizaña	Carricera	Mijo	Trigo	Ballico	Avena loca	Hierba del Sudán
I	5,5	10	20	10	10	20	10	0
	11,2	80	30	0	0	0	20	0
II	5,5	80	80	70	0	10	0	0
	11,2	90	40	50	0	20	10	10
III	5,5	70	100	60	10	40	50	0
	11,2	90	100	90	30	40	70	20
<u>Ensayo de post-emergencia</u>								
I	5,5	30	80	90	10	20	20	30
	11,2	80	100	60	20	70	70	20
II	5,5	40	80	90	20	30	20	40
	11,2	60	80	90	20	90	0	20
III	5,5	10	10	30	10	60	70	10
	11,2	50	20	80	80	70	90	20

21 JUN.



Tabla 2  
% de fitotoxicidad en plantas dicotiledóneas

Compuesto	kg/Ha	<u>Ensayo de pre-emergencia</u>						Judia	Chual	Malva india	Verdolaga
		Mostaza	Dauco	Cenizo	Acedera	Lampazo rizado	Malva india				
I	5,5	0	0	-	90	100	0	100	0	-	100
	11,2	100	0	60	100	80	10	90	0	-	100
II	5,5	0	0	-	0	0	10	0	0	-	100
	11,2	95	0	60	0	-	0	80	0	-	100
III	5,5	40	90	100	90	100	40	100	0	-	100
	11,2	70	100	100	100	100	60	100	0	-	100
<u>Ensayo de post-emergencia</u>											
I	5,5	100	10	-	100	100	60	100	60	-	100
	11,2	100	0	100	100	100	80	100	80	60	100
II	5,5	100	20	-	100	100	100	90	100	-	30
	11,2	95	0	100	40	95	90	0	90	30	30
III	5,5	60	0	100	90	60	60	80	60	40	100
	11,2	100	100	100	90	100	100	100	100	50	100





El examen de las Tablas 1 y 2 confirma el hecho de que los éteres valiosos de la invención presentan características herbicidas extraordinarias. Es decir, dichos éteres tienen variadas actividades de pre-emergencia y post-emergencia sobre diversas malas hierbas, mientras que muestran muy poco o ningún daño a las cosechas deseadas. Por ejemplo, el éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, designado como compuesto III, presentó alto grado de fitotoxicidad sobre la cizaña, carricera, miijo y avena loca, en el ensayo de pre-emergencia, pero solo muy ligero daño a una cosecha agronómica valiosa, concretamente al trigo. Otro ejemplo de extraordinaria actividad herbicida lo presenta el éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, designado como compuesto I. En el ensayo de post-emergencia de la Tabla 2 se muestra el alto grado de fitotoxicidad de este compuesto, respecto a la mostaza, cenizo, acedera, lampazo rizado, malva india, chual y verdolaga, pero solo un daño muy ligero al dauco, que, desde luego, es muy similar a la zanahoria (Daucus carota var. sativa), agronómicamente valiosa.

El éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, como típico de la invención, se examinó respecto a su selectividad sobre el arroz (Oryza sativa) y hierba de granja (Echinochloa crusgalli). El arroz y hierba de granja se cultivaron en tiestos que, a su vez, se pusieron en cazuelas. Las cazuelas fueron inundadas de forma que el nivel del agua estaba aproximadamente a 25 mm por encima de la superficie de la tierra del tiesto. Después se sometieron las plantas a pulverización, en cantidad de 470 litros/Ha, con dosis de éter de 1,12, 2,24 y 4,5 kg/Ha. En el momen-

30  
27.3.67.



to de pulverizar, el arroz tenía una edad de 11 días, y estaba bien por encima del nivel del agua. Se usaron dos edades de hierba de granja: una tenía 11 días de edad, y, como el arroz, estaba por encima del nivel del agua, mientras que la otra tenía 5 días de edad y estaba por debajo de la superficie del agua. Después de pulverizar se añadieron aproximadamente 76,5 mm más de agua. Además del ensayo de post-emergencia antes descrito, se efectuó también un ensayo de pre-emergencia, dejando caer semillas de hierba de granja en el agua, el día de la pulverización, y, análogamente, 2 días más tarde. Todas las observaciones se hicieron 3 semanas después de la aplicación. Los datos de estos ensayos se registran en la Tabla 3.

Tabla 3

% de daño al arroz y hierba de granja, después de un tratamiento con éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico

kg/Ha	<u>Ensayo de post-emergencia</u>			<u>Ensayo de pre-emergencia</u>
	<u>Arroz</u>	<u>Hierba de granja</u>		<u>Hierba de granja</u>
		<u>Joven</u>	<u>Vieja</u>	
1,12	0	57	7	70
2,24	0	90	13	97
4,5	3	100	27	100

La Tabla 3 muestra muy claramente que los éteres difenílicos de la invención son selectivos respecto al arroz. Es decir, no dañan esencialmente al arroz, mientras que, al mismo tiempo, tienen efectos fitotóxicos muy definidos sobre la hierba de granja. Esto sucede particularmente con el éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico, que dio una destrucción del 100% de la hierba de granja joven, en el ensayo de post-emergencia, y también una destruc-

30  
27.3.67.



ción del 100% en el ensayo de pre-emergencia.

En ensayos similares, usando los compuestos I y II de la Tabla 1, se mostró también que el arroz toleraba a estos éteres.

5                    La presente solicitud que corresponde a la presentada en el Japón, el 1 de Marzo de 1.966, bajo el número 12040/66, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10                    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                    1.- Método para preparar una composición herbicida útil para suprimir el crecimiento de hierbas y malas hierbas, que comprende mezclar un ingrediente activo, consistente en al menos un compuesto de éter nitrofenílico, con un vehículo del mismo, caracterizado por usar como dicho compuesto de éter nitrofenílico éter 2-metilfenil 4-nitrofenílico, éter 4-metilfenil 4-nitrofenílico o  
20                    éter 3,5-dimetilfenil 4-nitrofenílico.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por preparar la composición en formas líquida, pastosa o sólida.

24                    3.- Método según la reivindicación 2, para  
27.3.67.



preparar una forma líquida de la composición, caracterizado por disolver el ingrediente activo en un disolvente or gánico del mismo.

5 4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado por incluir en la composición, además, un material tensoactivo.

10 5.- Método según la reivindicación 2, para preparar una forma pastosa de la composición, caracterizado por mezclar el ingrediente activo en una mezcla de líquidos en la que se incluye un disolvente orgánico del in ingrediente activo, junto con agua u otro líquido que no sea miscible con el disolvente orgánico.

15 6.- Método según la reivindicación 2, para preparar una forma pastosa de la composición, caracterizado por mezclar el ingrediente activo con un sólido y agua.

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado por incluir además en la composición un agente tensoactivo.

20 8.- Método según la reivindicación 2, para preparar la composición en forma sólida, caracterizado por mezclar el ingrediente activo con uno o más vehículos sólidos.

25 9.- Un método para preparar una composición herbicida útil para suprimir el crecimiento de hierbas.

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

27.3.67.



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

21 JUN. 1967

Madrid,

P. A.

Alberto de Ezabart  
P. A.

G.D.S.  
27.3.67.