



No. 337.646

337646

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

Residencia: Wilmington 98, Delaware, EE. UU.

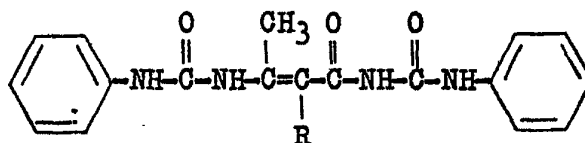
Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS PARA EL CONTROL DE LA VEGETACION INDESEABLE".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No. 533.223 del 10 de Marzo de 1.966.



1 Este invento se refiere a una nueva clase de crotona-
midas y a composiciones y métodos para utilizar estos nue-
vos compuestos como herbicidas.

5 Los nuevos compuestos de esta invención están repre-
sentados por la siguiente fórmula:



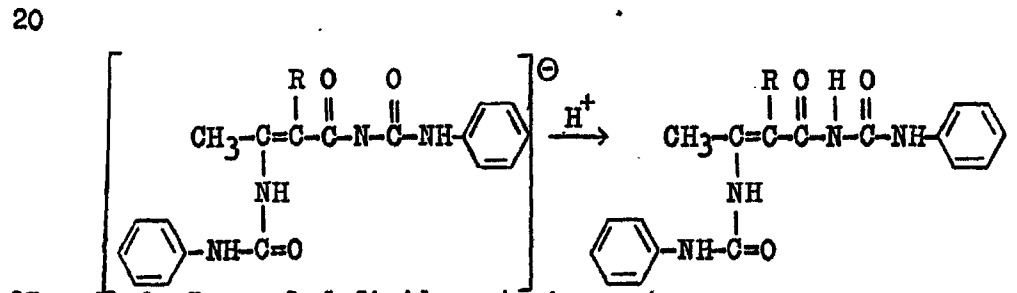
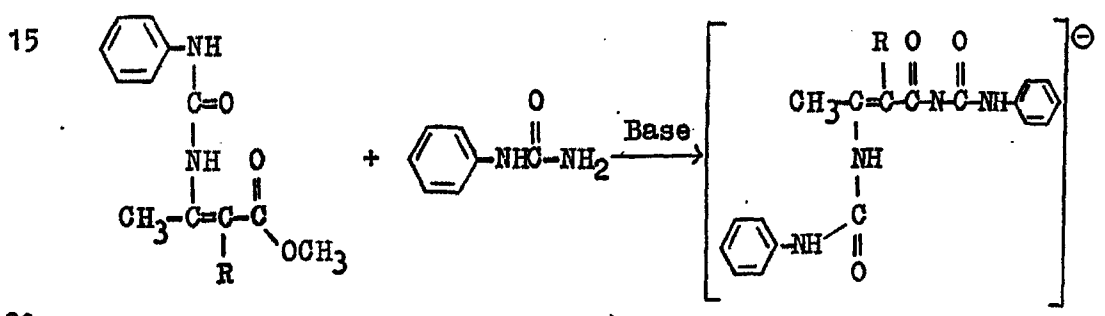
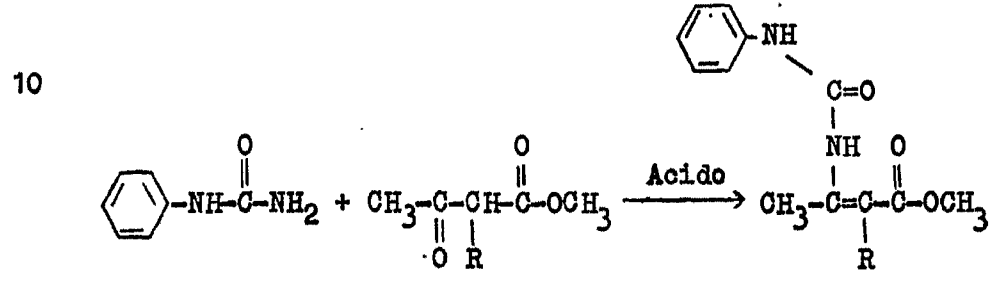
donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Los compuestos de la invención pueden prepararse fá-
cilmente por reacción de una fenilurea con un acetoacetato
 α -sustituído. Estas sustancias reaccionantes se combinan,
preferentemente en un disolvente inerte no miscible con el
agua tal como benceno o tolueno, con una pequeña cantidad,
15 por ejemplo de 0,01 a 10 moles por ciento, de un cataliza-
dor ácido tal como ácido sulfúrico, ácido toluensulfónico
o ácido fosfórico y se calientan a reflujo durante un pe-
riodo de tiempo suficiente para eliminar el agua de reac-
ción, resultante de la reacción de condensación, de la vasi-
20 ja de reacción por destilación azeotrópica. Después de eli-
minar el agua de reacción, se añade una base fuerte tal co-
mo metóxido sódico a la vasija de reacción y se continua
refluyendo durante 1/4 a 3 horas.

A continuación se enfría la mezcla y se añade agua.
25 En este momento, se filtra si es necesario para separar la



1 fenilurea que no ha reaccionado. Se separan las capas
 del filtrado y la porción acuosa se acidula con ácido
 acético, ácido clorhídrico u otro ácido adecuado y el
 producto resultante se recoge por filtración. El pro-
 5 ducto sólido así obtenido puede utilizarse en esta for-
 ma o purificarse más por recristalización en un disol-
 vente adecuado tal como acetonitrilo. La reacción se
 muestra esquemáticamente a continuación:



25 donde R es el definido anteriormente.



-6

1 De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que las nuevas crotonamidas del mismo son útiles para el control del crecimiento de vegetación indeseada. Cuando se aplican a razón de 1/2 a 50 libras/acre
5 (0,56 a 56 kg/Ha), controlan muchas especies de plantas herbáceas y leñosas. Como resultará evidente para los expertos en la técnica, la proporción preferida dependerá del tiempo y método de aplicación y de las especies que haya que controlar. En general, las proporciones
10 menores se utilizan en los campos cultivados para controlar las malas hierbas anuales y las proporciones más altas para el control de la vegetación perenne o anual ya establecida en terrenos no cultivados.

Los compuestos herbicidas definidos aquí se incorporan normalmente a diversos materiales para preparar
15 composiciones adecuadas para la aplicación mediante el equipo agrícola convencional. Se preparan composiciones adecuadas mezclando o moliendo el componente activo con un vehículo no disolvente que puede ser líquido o sólido.
20 Los vehículos sólidos adecuados son las arcillas naturales tales como caolinita, atapulgita y montmorillonita. Además, son vehículos sólidos adecuados los talcos, pirofilita, sílice de diatomáceas, sílices finas sintéticas, aluminosilicatos de calcio, aluminosilicatos de sodio y fosfato tricálcico. También pueden uti-
25



1 lizarse como vehículos sólidos adecuados materiales or-
gánicos tales como harina de cáscara de nuez, serrín de
madera o harina de corteza de pino gigante de Califor-
nia. Los porcentajes en peso del ingrediente activo esen-
5 cial variarán con la forma de aplicación de la composi-
ción. El contenido en componente activo puede ser tan ba-
jo como 0,5 % cuando se aplica en forma de polvo fino o
tan alto como 95 % cuando se utiliza como tratamiento lo-
cal en pequeñas zonas aisladas.

10 Las composiciones herbicidas líquidas están cons-
tituidas, por ejemplo, por los compuestos activos disper-
sados homogéneamente en agua o en otro medio no disolven-
te, tal como un aceite hidrocarbonado esencialmente alifá-
tico. Como los compuestos activos de esta invención son
15 solubles en agua en presencia de álcali, las composicio-
nes líquidas también pueden ser verdaderas soluciones en
agua si se combinan con una base fuerte tal como hidróxi-
do sódico o metasilicato sódico. Para asegurar una dis-
persión homogénea en los medios no disolventes se emplean
20 agentes superficialmente activos. De hecho, las composi-
ciones herbicidas preferidas de esta invención, ya sean
líquidas o sólidas, contienen el componente activo mezcla-
do homogéneamente con uno o más agentes superficialmente
activos, así como con los vehículos. Estos agentes super-
25 ficialmente activos son los conocidos corrientemente como



1 agentes humectantes, agentes dispersantes o agentes emul-
sionantes. Pueden actuar como agentes humectantes para pol-
vos normales y finos mojables, como agentes dispersantes pa-
ra polvos mojables y suspensiones y como agentes emulsiona-
5 tes para concentrados emulsionables. Los agentes superficial-
mente activos también pueden estimular la actividad bioló-
gica de los compuestos de esta invención. Estos agentes su-
perficialmente activos pueden ser sustancias aniónicas, ca-
tiónicas y no iónicas. Una amplia lista de tales agentes
10 puede encontrarse en "Detergents and Emulsifiers Annual -
1965" de John W. McCutcheon, Inc. Unos pocos dispersantes
del tipo no iónico tales como metilcelulosa de viscosidad
baja, alcohol polivinílico de viscosidad baja y goma ará-
biga, no están indicados en el Anuario citado, pero se ha
15 encontrado que también son adecuados.

Otros agentes superficialmente activos adecuados
para uso en las composiciones de esta invención son los
ésteres de polietilenglicol con ácidos grasos y ácidos de
la resina de pino, éteres de polietilenglicol con al-
20 quilfenoles o con alcoholes alifáticos de cadena larga,
ésteres de polietilenglicol con ésteres de ácido gra-
so y sorbitano y polioxietilen-tioéteres. Todavía otros
agentes superficialmente activos adecuados son las sa-
les aminoalcalinas y alcalino-térreas de ácidos alquil-
25 arilsulfónicos, sulfatos aminoalcalinos y alcalino - té -

337646



1 rreos de alcoholes grasos, ésteres dialquílicos de sul-
fosuccinatos de metales alcalinos, ésteres de ácido gra-
so de isotionato y tauratos aminoalcalinos y alcalino-
térreos, sales aminoalcalinas y alcalino-térreos de áci-
5 dos ligninsulfónicos, celulosa hidroxietilada, sales ami-
noalcalinas y alcalino-térreos de ácidos alquilnaftalen-
sulfónicos polimerizados y derivados de amonio cuaterna-
rio de cadena larga. Se prefieren los agentes superfi-
cialmente activos aniónicos y no iónicos.

10 Entre los agentes humectantes preferidos se encuen-
tran los alquilnaftalensulfonatos de sodio, dioctilsulfo-
succinato sódico, dodecibencenosulfonato sódico, conden-
sados de óxido de etileno con alquilfenoles tales como
octil, nonil o dodecilfenol, laurilsulfato sódico y tri-
15 metilnonilpolietilenglicol. Entre los agentes dispersan-
tes preferidos se encuentran los ligninsulfonatos de so-
dio, calcio y magnesio, metilcelulosa de baja viscosidad,
alquilnaftalensulfonato sódico polimerizado, N-oleil o
N-lauril-isotionatos de sodio, N-metil-N-oleiltaurato de
20 sodio, óxido de dodecildifenildisulfonato sódico y aduc-
tos de óxido de polietileno con ácidos grasos y resínicos
mixtos. Un dispersante preferido para las suspensiones
oleosas es la lecitina de soja.

Entre los agentes emulsionantes preferidos se en-
25 cuentran los aductos de óxido de etileno con los ésteres



1 de sorbitol de los ácidos láurico, oleico, esteárico o
palmitico, ésteres de polietilenglicol y ácidos láurico,
oleico, esteárico, palmitico o resínicos, alquilarilsul
fonatos solubles en aceite, ésteres solubles en aceite
5 de polioxietileno con octil, nonil y dodecilfenol, aduc
tos de polioxietileno con mercaptanos de cadena larga y
mezclas de estos agentes superficialmente activos.

Las composiciones de las crotonamidas herbicidas
con diluyentes sólidos inertes se preparan generalmente
10 en dos formas: como polvos mojables con diluyentes fina
mente divididos y como gránulos o píldoras con formas
aglomeradas del diluyente. Cuando la composición es un
polvo mojable, se mezcla íntimamente una mezcla del in
grediente activo, diluyente inerte, agente humectante y
15 agente dispersante y se muele hasta que prácticamente
todas las partículas son de un tamaño inferior a 50 mi
cras. El contenido en ingrediente activo puede variar
del 20 % al 95 %, pero generalmente se prefiere del 50 %
al 80 %. Las píldoras o gránulos pueden prepararse por
20 diversos métodos, según la concentración deseada de com
ponente activo y la naturaleza del diluyente preferido.
Se pueden preparar bajas concentraciones de componente
activo, de hasta el 10 % aproximadamente, mezclando el
componente activo pulverizado con un diluyente granular
25 con grandes espacios vacíos tal como vermiculita expan-



1 dida y adhiriéndolo con un líquido no volátil tal como
propilenglicol o un agente superficialmente activo no
iónico, líquido, tal como éter trimetilnonílico de po-
lietilenglicol. Para preparar mayores concentraciones
5 de componente activo, por ejemplo 10-30 %, es mejor mez-
clar el componente activo pulverizado con diluyentes
inertes pulverizados, humedecer con agua, extruir en for-
ma de gránulos o píldoras y secar hasta obtener una for-
ma dura y compacta. El control del grado de desintegra-
10 ción de tales píldoras o gránulos puede conseguirse se-
leccionando adecuadamente una mezcla de diluyentes iner-
tes solubles e insolubles en agua y añadiendo agentes su-
perficiealmente activos para favorecer la penetración del
agua.

15 El invento se comprenderá mejor con los siguien-
tes ejemplos que ilustran las formas preferidas de prepa-
ración de las nuevas crotonamidas del mismo y su formula-
ción y empleo como herbicidas.

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación
20 de los compuestos de este invento:

EJEMPLO 1

Una mezcla formada por 54,5 partes de fenilurea,
400 partes de benceno, 4 partes de ácido p-toluensulfóni-
co y 60,5 partes de α -metilacetoacetato de etilo se agi-
25 ta a reflujo, mientras que el agua que se forma se recoge

337646



1 en una trampa Dean-Stark. Al cabo de 3 días hay en la
trampa 4,7 partes de agua. Se añade metóxido sódico
(120 partes de solución al 29 % en metanol) y se conti
nua refluendo durante otros 30 minutos. A continuación
5 se enfría la mezcla y se añaden 400 partes de agua. Se
filtra para separar algo de fenilurea que no ha reaccio
nado, se separan después las dos capas y la capa acuosa
se acidula con ácido clorhídrico concentrado. Se recoge
el sólido resultante, se lava con agua y se seca al ai
10 re para dar 2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilurei
do)crotonamida. Puede purificarse por recristalización
en acetonitrilo.

Otros compuestos de esta invención, indicados en
la siguiente tabla, se preparan por el método del Ejem
15 plo 1 utilizando cantidades equivalentes de los aceto
acetatos de etilo α -sustituídos indicados a continuación
en lugar del α -metilacetoacetato de etilo del Ejemplo 1.

TABLA

<u>α-sustituyente del acetoaceta to de etilo</u>	<u>Producto</u>
etilo	2-etil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilurei do)crotonamida
butilo	2-butil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenil- ureido)crotonamida

25



1 <u>α-sustituyente del acetoacetato de etilo</u>	Producto
isopropilo	2-isopropil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)crotonamida
5 <u>sec-butilo</u>	2- <u>sec</u> -butil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)crotonamida
propilo	2-propil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)crotonamida
metilo	2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)crotonamida
10	2- <u>terc</u> -butil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)crotonamida

La siguiente serie de ejemplos (Ejemplos 2-9) ilustra las formulaciones herbicidas del invento:

15	<u>EJEMPLO 2</u>	
	2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-crotonamida	80 %
	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	2 %
	ligninsulfonato sódico parcialmente desulfonado	2 %
20	sílice de diatomáceas	4 %
	caolín	12 %

Los anteriores componentes se mezclan y micropulverizan hasta que prácticamente todas las partículas son de un tamaño inferior a 50 micras.

25

337646



1

EJEMPLO 3

2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-

crotonamida	50 %
metasilicato sódico anhidro	24 %
5 carbonato potásico anhidro	25 %
dioctilsulfosuccinato sódico	0,5 %

Los anteriores componentes se mezclan, micropulverizan y se vuelven a mezclar. Por adición de agua, el medio fuertemente alcalino solubiliza al compuesto activo y se forma una solución homogénea.

10

El componente activo de la formulación anterior puede ser sustituido por la crotonamida siguiente:

2-butil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-
crotonamida.

15

EJEMPLO 4

2-etil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-

crotonamida	30 %
ligninsulfonato de calcio y magnesio	15 %
atapulgita hidratada	1,8 %
20 carbonato sódico anhidro	2,5 %
pentaclorofenato sódico	0,7 %
agua	50,0 %

Los anteriores componentes se mezclan previamente para formar una pasta clara uniforme y después se muelen con arena hasta que prácticamente todas las partículas

25

337646



1 son de un tamaño inferior a 5 micras. La suspensión acuosa resultante, que es estable, se diluye fácilmente con agua hasta la concentración de uso.

5 El componente activo de la composición anterior puede ser sustituido por la crotonamida siguiente:

2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-crotonamida.

EJEMPLO 5

	2-propil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-	
10	crotonamida	25 %
	lecitina de soja	5 %
	fuel-oil nº 2	70 %

15 Los anteriores componentes se mezclan y después se muelen con arena o con guijarros hasta que prácticamente todas las partículas son de un tamaño inferior a 5 micras. La dispersión oleosa resultante puede diluirse con aceites herbicidas hasta la concentración apropiada de uso.

EJEMPLO 6

20	2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-	
	crotonamida	25 %
	sulfato sódico anhidro	10 %
	bentonita de calcio y magnesio no hinchante	64 %
	ácido alquilnaftalensulfónico, sal sódica	1 %

25 En primer lugar se mezclan el componente activo,



1 el sulfato sódico y el agente superficialmente activo
y se micropulverizan y después se mezclan con la ben-
tonita y se humedecen con 15 a 19 % de agua. Se obtiene
una pasta uniforme moliendo en molino de muelas, cuya
5 pasta se extruye a través de orificios de 1/8" (3,17
mm), provistos de cuchillas cortadoras que forman grá-
nulos de 1/8" x 1/8", (3,17 x 3,17 mm), que a continua-
ción se secan.

El anterior componente activo puede ser susti-
10 tuído por cualquiera de las crotonamidas descritas en
este invento.

EJEMPLO 7

2-etil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)-

crotonamida	10 %
15 propilenglicol	10 %
vermiculita granular (Zonolite nº 4)	80 %

El componente activo se micropulveriza primero
hasta formar un polvo fino y después se mezcla breve-
mente con la vermiculita. A continuación se atomiza
20 rápidamente el propilenglicol sobre la mezcla volteada
para impedir la segregación durante el almacenamiento
y la manipulación.

El componente activo citado puede ser sustituí-
do por cualquiera de las crotonamidas descritas en es-
25 ta invención para dar una formulación granular semejan

337646



1 te.

EJEMPLO 8

Polvo mojable del Ejemplo 1	12,5 %
Talco micáceo	87,5 %

5 Los anteriores componentes se mezclan en un mezclador de cinta para producir un polvo activo al 10 % que es aplicable a zonas donde no constituye un problema el peligro de transmisión a plantaciones útiles.

EJEMPLO 9

10 2-metil-N-(fenilcarbamoil)-3-(3-fenilureido)- crotonamida	25 %
aceite diesel	67 %
mezcla de sal amónica del ácido dodecil- bencenosulfónico soluble en aceite y éster 15 graso de sorbitol modificado con óxi- do de etileno	8 %

La composición anterior se muele con arena o guijarros hasta que la mayor parte de las partículas son de un tamaño inferior a 5 micras. Cuando se añade sobre
20 agua, la dispersión oleosa se emulsifica. Las partículas activas permanecen en su mayor parte dentro de la fase oleosa dispersada pero existe cierta distribución entre fases dando partículas sólidas dispersadas en agua y partículas sólidas dispersadas en una fase oleosa emulsiona-
25 da.

337646



1 La siguiente serie de ejemplos (Ejemplos 10-17) ilustra los métodos de empleo de las formulaciones anteriores para controlar la vegetación indeseable.

EJEMPLO 10

5 La formulación del Ejemplo 2 se diluye con agua de tal forma que se aplican 50 libras de ingrediente activo por acre (56 kg/Ha), en 100 galones (378,5 litros) de agua, a las zonas infestadas de malas hierbas a lo largo de los linderos de los tendidos de energía eléctrica. El tratamiento produce el exterminio de las malas hierbas anuales y perennes como llantén, digitaria, ortiga muerta, rabo de zorra y mijo. Se consigue el control de las plantas leñosas como sauce, aliso y zumaque.

EJEMPLO 11

15 Se aplican 60 libras (27,2 kg) de la formulación del Ejemplo 3 en 100 galones de agua (378,5 litros), a lo largo de las vías del ferrocarril. Con el tratamiento se consigue el control de la vegetación indeseable, tal como linaria, borona, ambrosía, correhuela de los caminos, digitaria, mostaza silvestre y matitas de hierba Johnson.

EJEMPLO 12

25 Se diluyen de media a una libra (226,8 a 453,6 g) de la formulación del Ejemplo 4 con 3 galones (11,3 litros) de agua, a los que se han añadido 2 onzas (56,6 g)



1 de un agente superficialmente activo, tal como trimetil
nonilpolietilenglicol-éter. La mezcla resultante se pul
veriza sobre la vegetación existente alrededor de las
madererías. Se utiliza un volumen suficiente para mojar
5 por completo el follaje y las superficies del terreno
expuestas. Con el tratamiento se consigue el control de
las malas hierbas anuales y perennes, tales como verdo-
laga, saltinodia, achicoria, rabo de zorra, miramelin-
do y quackgrass.

10

EJEMPLO 13

La formulación del Ejemplo 4 se diluye con acei-
te de tal forma que se aplican 25 libras de ingrediente
activo por acre (28 kg/Ha) en 80 galones (302,8 litros)
de aceite herbicida a la vegetación que se desarrolla
15 alrededor de los parques de depósitos de petróleo o de
los elevadores de grano. Con la aplicación se consigue
el control de la vegetación anual y perenne.

EJEMPLO 14

Los gránulos formados en el Ejemplo 6 se espar-
20 cen con helicóptero sobre una plantación de tuyas a ra
zón de 8 libras de ingrediente activo por acre (8,96
kg/Ha). El tratamiento se realiza a comienzos de la
primavera, antes de que hagan su aparición las malas
hierbas. Con el tratamiento se consigue el exterminio
25 de la digitaria, rabo de zorra, mostaza, ambrosía y bo

337646



1 rona, permitiendo el crecimiento normal de las conife-
ras.

EJEMPLO 15

Los gránulos del Ejemplo 6 se esparcen con un
5 distribuidor de fertilizante, a finales de verano, a
razón de 8 libras de ingrediente activo por acre (8,96
kg/Ha), en una zona en la que se van a plantar árboles
de Navidad jóvenes a la primavera siguiente. La aplica-
ción se realiza en surcos de 18 pulgadas (45,7 cm) de
10 anchura que coinciden con los surcos en los que se van
a plantar los árboles. Con el tratamiento se consigue
el control de las malas hierbas que crecen debajo de
las pequeñas plantitas durante el siguiente verano y fa-
cilita las operaciones de conservación del árbol joven.

15

EJEMPLO 16

El polvo fino del Ejemplo 8 se aplica a razón de
32 libras por acre (35,8 kg/Ha) con una sembradora mecá-
nica de granos, antes del gradado final, a un campo cul-
tivado que se va a dejar en barbecho durante una tempo-
20 rada. Con el gradado final se distribuye el material de
forma que se obtiene un control extenso de especies ta-
les como ambrosía, mostaza, hibisco, digitaria, rabo de
zorra y bromo.

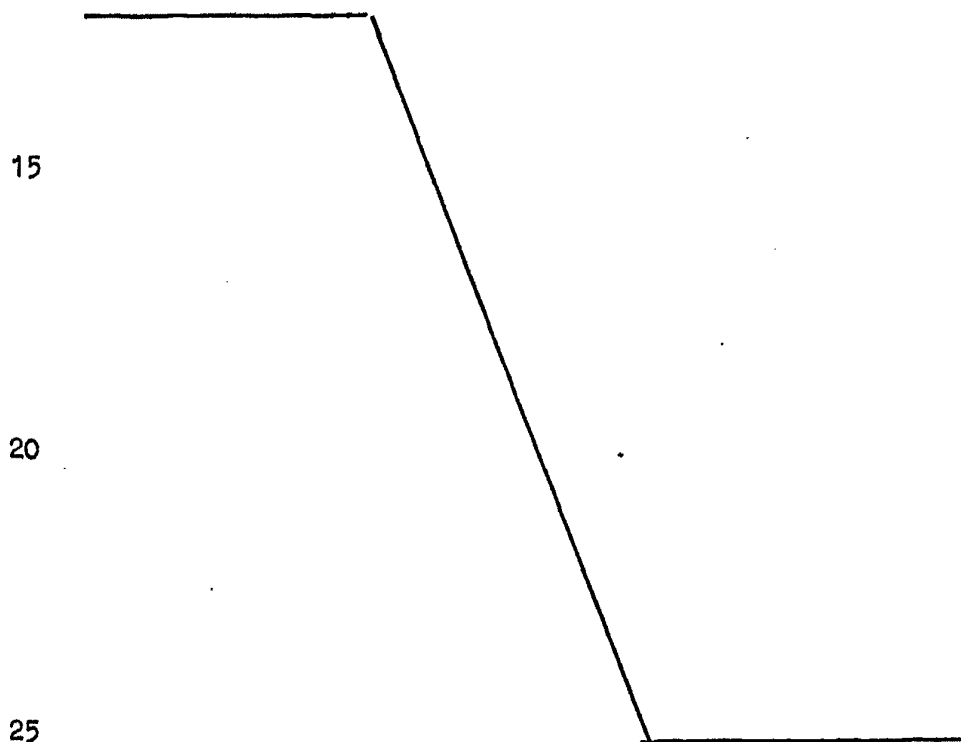
EJEMPLO 17

25 La formulación del Ejemplo 9 se diluye con agua



1 de tal forma que se aplican 1/2 libra de ingrediente
activo por acre (0,56 kg/Ha) en 20 galones (75,7 li-
tros) de agua, como pulverización directa de post-
emergencia, a un campo recién plantado de caña de azú-
5 car, en el momento de la última labor. Con el trata-
miento se consigue el control de las malas hierbas
que crecen en los surcos y un control de pre-emergen-
cia de las malas hierbas durante cuatro a seis sema-
nas. La caña se desarrolla normalmente.

10 En resumen, la Patente de Invención que se so-
licita, recaerá sobre las siguientes:



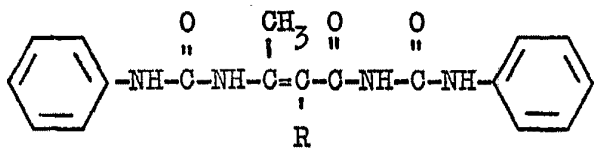


1

REIVINDICACIONES

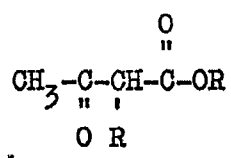
1. Un procedimiento para preparar compuestos para el control de la vegetación indeseable, de fórmula:

5



donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que comprende calentar fenilurea como un acetoacetato α -sustituido de fórmula

10



donde R es alquilo de 1 a 4 átomos de carbono en presencia de un disolvente inerte y un catalizador ácido bajo condiciones de reflujo hasta que se elimina el agua de reacción; añadir una base fuerte y agua con agitación; separar la fase acuosa, acidificar dicha fase acuosa con un ácido y recuperar el producto resultante de la capa acuosa.

15

20

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS PARA EL CONTROL DE LA VEGETACION INDESEABLE".

25
