

349923

PATENTE DE INVENCION

Ref: O.2.24.664.



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas".

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

5.

Es conocida la acción herbicida de los derivados de la piridazona, por ejemplo de la 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-6 (véase la patente alemana número 1.105.232), los cuales pueden aplicarse tanto antes como después del brote de las plantas, por



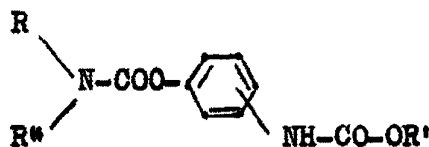
ejemplo cereales, maíz, trigo, arroz y remolachas. La eficacia de los derivados de la piridazona depende en alto grado de las condiciones climáticas durante y después de la aplicación. Así, en una temporada seca por ejemplo, la acción herbicida de los derivados de la piridazona se reduce a un mínimo.

5.

Encontróse, sin embargo, que tiene una eficacia excelente un producto herbicida que contiene una mezcla de

10.

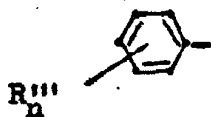
a) un compuesto de fórmula



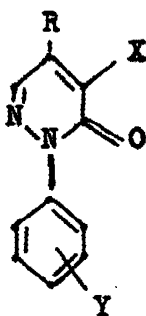
en la que R' representa un radical alifático inferior, especialmente un radical alquilo, alquenilo o alquini-
lo con 7 hasta 4 átomos de carbono, R* significa hidró-
geno o un radical alquilo inferior sustituido eventual-
mente por cloro o bromo, y R es un radical cicloalifa-
tico con 6 hasta 12 átomos de carbono en el anillo,
sustituido eventualmente por halógeno, especialmente
por cloro o bromo, o por un grupo alquilo inferior, pu-
diendo R representar también un radical policíclico
con hasta 15 átomos de carbono o el radical

15.

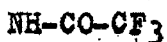
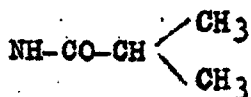
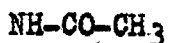
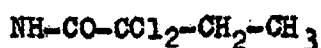
20.



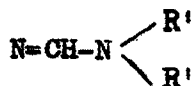
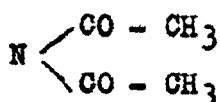
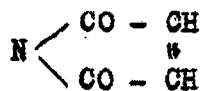
- en cuyo caso R* significa halógeno, especialmente flúor, bromo o cloro, halcalquilo, especialmente un radical alquilo inferior sustituido por flúor, cloro o bromo, un radical alquilo inferior, un grupo alcoxi, especialmente un grupo metoxi o etoxi, un radical metilsulfonilo, nitro o amino o un radical dialquilamino sustituido por grupos alquilo inferior, un grupo ciano, carbalcoxi o carbonamida, n representa la cifra 0 ó 1 hasta 3 y los radicales R* pueden ser iguales o diferentes, y
10. b) un derivado de piridazona de fórmula



- en la que X significa halógeno, especialmente cloro, bromo o yodo, Y es un radical alquilo, especialmente alquilo inferior, en particular metilo, halógeno, especialmente cloro o bromo, halcalquilo, especialmente un radical alquilo inferior sustituido por cloro o bromo, o hidrógeno, y
15. R representa el grupo amino o un grupo del tipo
- NH-CHOH-CCl₃
20. NH-CO-CCl₃
- NH-CO-CCl₂-CH₃

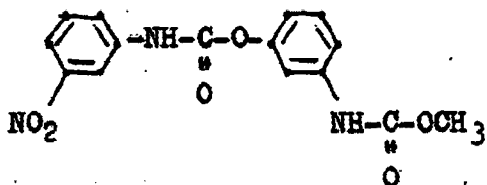


NH-COOH y las sales de estos ácidos



5. significando entonces R' un radical alquilo eventual-
 mente sustituido por hidroxilo o halógeno, especialmen-
 te por cloro o bromo, especialmente un radical alquilo
 inferior, en particular metilo, o un radical fenilo
 eventualmente sustituido por halógeno, especialmente
 cloro o bromo, alquilo, especialmente alquilo inferior
 y en particular metilo, halcalquilo, especialmente un
 radical alquilo inferior sustituido por cloro o bromo,
 alcoxi, especialmente metoxi o etoxi, o el grupo nitro.

Preparación del compuesto 3-(3'-nitrofenil-carbamoyl)-oxifenil-metil-carbamato:

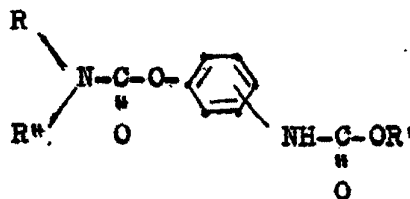


5. 12,6 partes en peso de m-hidroxifenilcarbamato de metilo y 12,5 partes en peso de m-nitrofenilisocianato así como 0,5 partes en peso de trietilamina se calientan durante 8 horas a reflujo, en 600 partes en peso de tolueno. El 3-(3'-nitrofenil-carbamoyl)-oxifenil-metil-carbamato precipitado en el transcurso de esta operación se filtra por succión y se recristaliza luego en benceno/acetona. Se obtienen 18 partes en peso del compuesto deseado, cuyo punto de fusión está comprendido entre 163 y 164°C.

10. Mediante hidrogenación catalítica con paladio/hidrógeno, se obtiene el 3-(3'-aminofenil-carbamoyl)-oxifenil-metilcarbamato de P.F. 118 - 120°C.

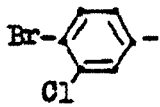
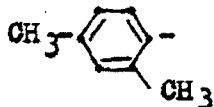
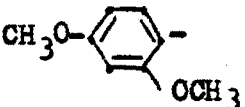
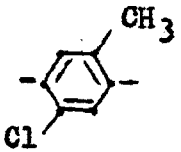

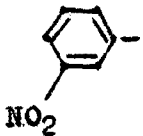
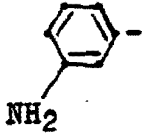

15. El producto de partida, esto es, el m-hidroxifenil-carbamato de metilo, puede obtenerse a partir de m-aminofenil y cloroformiato de metilo.

De entre los compuestos del tipo




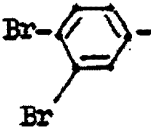

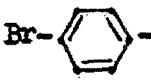
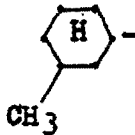
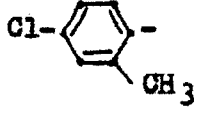
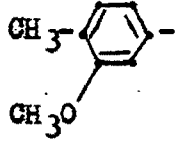
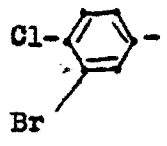
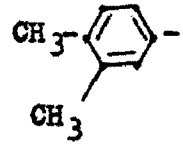


se citan, a título de ejemplo, los siguientes:

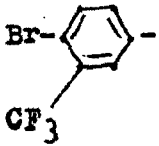
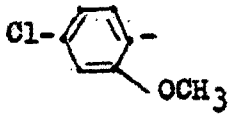



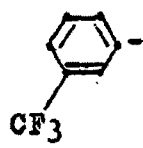
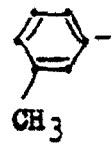
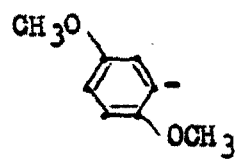
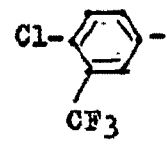
R	R'	R ^u	Fp
	CH ₃	H	193 - 194°C
	CH ₃	H	156 - 158°C
	CH ₃	H	153 - 154°C
	CH ₃	H	154 - 155°C
	CH ₃	H	99 - 101°C
	CH ₃	H	163 - 164°C
	CH ₃	H	118 - 120°C
	CH ₃	H	153 - 155°C



20

R	R'	R''	Fp
	CH ₃	H	144 - 145°C
	CH ₃	H	146 - 147°C
	CH ₃	H	154 - 156°C
	CH ₃	H	177 - 178°C
	CH ₃	H	166 - 167°C
	CH ₃	H	170 - 171°C
	CH ₃	H	156 - 157°C
	CH ₃	H	149 - 150°C
	CH ₃	H	159 - 160°C


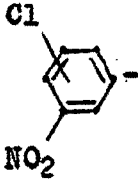
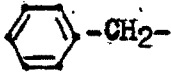
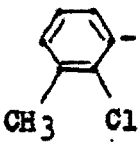
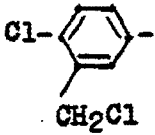
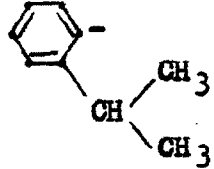

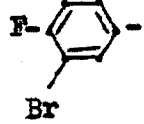
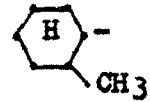


R	R'	R''	Fp
	CH ₃	H	181 - 183°C
	CH ₃	H	115 - 116°C
	CH ₃	H	159 - 161°C
	CH ₃	H	182 - 183°C
	CH ₃	H	104 - 105°C
	CH ₃	H	157 - 158°C
	CH ₃	H	133 - 134°C
	CH ₃	H	114 - 115°C
	CH ₃	H	184 - 186°C




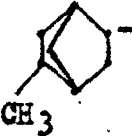
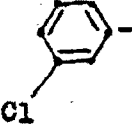

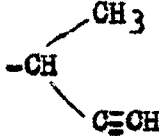
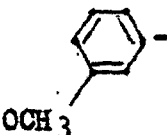
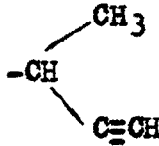
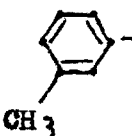
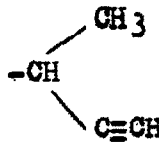

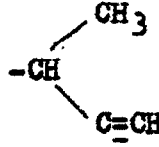


R	R'	R [#]	Fp
	CH ₃	H	171,5 - 172,5°C
	CH ₃	H	177 - 178°C
	CH ₃	H	Decomposition
	CH ₃	H	189 - 191°C
	CH ₃	H	170 - 171°C
	CH ₃	H	162 - 163°C
	CH ₃	H	132 - 133°C
	CH ₃	H	156 - 157°C
	CH ₃	H	121 - 122°C



R	R'	R''	Fp
	CH ₃	H	99 - 100°C
	CH ₃	H	221 - 224°C
	CH ₃	H	133 - 134°C
	CH ₃	H	141,5 - 142,5°C
	CH ₃	H	158 - 159°C
	CH ₃	H	115 - 116°C
	CH ₃	H	Aceite muy cristallino
	CH ₃	H	134 - 135°C
	CH ₃	H	166 - 167°C



R	R'	R''	Fp
J- 	CH ₃	H	183 - 184°C
	CH ₃	H	Aceite muy cristallino.
	CH ₃	H	Aceite muy cristallino
	CH ₃	H	135 - 138°C
	CH ₃	H	153 - 154°C
F- 		H	162 - 163°C
		H	134,5 - 137°C
		H	136 - 138°C
		H	48 - 50°C



R	R'	R*	Fp
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-CH} \\ \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	H	166 - 168°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	158 - 160°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	137 - 138°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	H	116 - 118°C
	CH ₃	CH ₃	125 - 126°C
	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{-CH} \\ \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	H	141 - 142°C



Los compuestos controlados del crecimiento de plantas, objeto de la presente invención, pueden aplicarse en forma de disoluciones, emulsiones, suspensiones y polvo. La forma de aplicación en cada caso más apropiada depende de la finalidad del empleo de los compuestos, siendo, sin embargo, importante que esté asegurada siempre la fina repartición de la sustancia activa.

5.

Como agentes auxiliares para obtener disoluciones directamente pulverizables, entran en consideración las fracciones de aceites minerales de punto de ebullición mediano hasta elevado, por ejemplo queroseno o aceite Diesel, como asimismo aceites de alquitran de hulla y aceites de procedencia vegetal o animal, además de hidrocarburos cíclicos tales como tetrahidronaftalina y naftalinas alquiladas.

10.

15.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables), a los que se añade agua. Para obtener emulsiones, las sustancias pueden homogeneizarse en agua en su forma inicial o en forma disuelta en un disolvente, mediante humectantes o dispersantes. No hay tampoco inconveniente en preparar, a partir de la sustancia activa, un emulgente o dispersante y eventualmente un disolvente, concentrados diluibles con agua. Las sustancias activas objeto de la presente invención pueden aplicarse también en forma granulada.

20.

25.

Existe también la posibilidad de añadir insecticidas, fungicidas, bactericidas y otros herbicidas o mezclar los compuestos de la presente invención con abonos.

30.



Para obtener los productos en forma de polvo, las sustancias activas se mezclan o se muelen junto con una carga.

En los siguientes ejemplos se explica mas en detalle la aplicacion y accion de los productos objeto de la presente invencion.

5.

Ejemplo 1:

10.

Las plantas cebada (*hordeum vulgare*), trigo (*triticum sativum*), maiz (*zea mays*), arroz (*oryza sativa*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), ortiga menor (*urtica urens*), pampina de canarios (*stellaria media*), cenizo (*chenopodium album*), camomila (*matricaria chamomilla*), veza (*vicia tuberosum*), amaranto (*amarantus retroflexus*), espiguilla anual (*poa annua*), alopecuro (*alopecurus myosuroides*) y esp. de mijo (*panicum crus galli*),

15.

de entre 3 y 15 cm de altura de crecimiento, se trataron en el invernadero, en condiciones relativamente secas, con 1,2 y 2,4 kg/hectarea de la sustancia activa N- $\sqrt{4}$ -(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-11 $\sqrt{7}$ -oxamato metilico (I), con 1,2 y 2,4 kg/hectarea de la sustancia activa 3-(N-2'-metil-norbornil-carbamoil)-oxifenil-metil-carbamato (II) y con una mezcla de 1,2 kg/hectarea de la sustancia activa N- $\sqrt{4}$ -(1-fenil-5-bromopiridazona-6) $\sqrt{7}$ -11-oxamato metilico y 1,2 kg/hectarea de la sustancia activa 3-(N-2'-me-

20.

til-norbornilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato (III), empleándose los compuestos siempre dispersados en 600 litros de agua por hectarea. Tres a cuatro dias despues, se mostro que la mezcla (III) habia producido el efecto deseado con una rapidez considerablemente mayor que el compuesto (I) y que su accion era mas fuerte que la de

25.

30.



(I). La eficacia de la sustancia activa (II) era menos marcada que la de la mezcla (III), pero más fuerte que la de (I). Los valores de la siguiente tabla indican la acción de los diferentes compuestos.

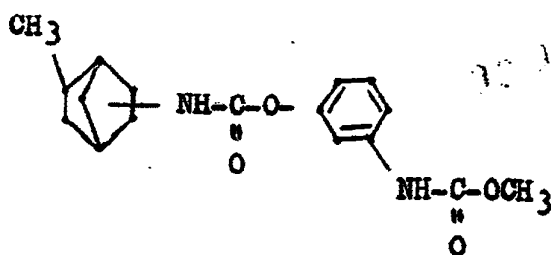
Cantidad aplicada en kg de sustancia activa/hectárea	Sustancia activa					
	I		II		III	
	1,2	2,4	1,2	2,4	1,2 I + 1,2 II	
Cebada	10-20	30	10	10-20	10-20	
Trigo	10-20	30	10	10-20	10-20	
Arroz	10	30-40	0-10	10-20	10-20	
Maiz	0-10	10	0	10	10	
Mostaza silvestre	70-80	90	70	80-90	100	
Ortiga menor	70-80	90	80	80-90	100	
Pamplina	70-80	80-90	70	80	100	
Cenizo	80	90	70	80	100	
Camomila	80	90	50	70	100	
Veza	70-80	90	20	40	90-100	
Amaranto	70-80	80-90	0	30-40	90-100	
Espiguilla an.	70-80	90	0	10	90-100	
Alopecuro	70-80	80-90	0	10	90-100	
Esp. de mijo	80	90	40	50	90-100	

0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

5.

La sustancia activa II tiene la siguiente fórmula de constitución:



Las mezclas abajo enumeradas producen el mismo efecto biológico que la mezcla III:

1-fenil-4- α , α -dicloropropionilamino-5-bromopiridazona-6

+ 3-(ciclooctilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

1-fenil-4-amino-5-bromopiridazona-6

+ 3-(3'- ó 4'-tricyclo-[3,2,1,0]-decil-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-oxamato etílico

+ 3-(N-2'-metil-norbornilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-dimetilformamida

+ 3-(N-metil-N-fenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-maleinimida

+ 3-(tricyclo-[3,2,1,0]-decan-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-carbamato

β -hidroxietílico

+ 3-(biciclo-[3,3,0]-octilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;



N- \int 4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)- \int 11-oxamato sódico

+ 3-(bicielo- \int 3,3,0- \int -octilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

1-fenil-4-isobutilamino-5-bromopiridazona-6
+ 3-(tricielo- \int 3,2,1,0- \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

1-fenil-4-(α -hidroxi- β' , β' , β -triclroetil)-amino-5-yodopiridazona-6

+ 3-fenilcarbamoil-oxifenil-metilcarbamato;

1-fenil-4-amino-5-yodopiridazona-6
+ 3-(3'- ó 4'-tricielo- \int 3,2,1,0- \int -decilcarbamoil)-oxifenil- \int butin-(1)-il-(3)- \int -carbamato;

1-fenil-4-metoxi-5-bromopiridazona-6
+ 3-(tricielo- \int 3,2,1,0- \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato;

N- \int 4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)- \int 11-oxamato metilico

+ 3-(3'-aminofenil-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato.

Ejemplo 2:

- Las plantas remolacha forrajera (*beta vulgaris*), remolacha azucarera (*beta vulgaris* var, *sacch.*), betarraga (*beta vulgaris* var, *rapa*), mostaza silvestre (*sinapis arvensis*), ortiga muerta (*lamiun emplexicaule*), amor de hortelano (*galium aparine*), pamplina de cana-
- 5.



- rios (*stellaria media*), camomila (*matricaria chamomilla*), veza (*vicia tuberosum*), amaranto (*amarantus retroflexus*), espiguilla anual (*poa annua*), alopecuro (*alopecurus myosuroides*) y especie de mijo (*panicum crus galli*), de entre 3 y 15 cm de altura de crecimiento, se trataron en el invernadero, en condiciones relativamente secas, con 1,1 y 2,2 kg/hectárea de la sustancia activa 1-fenil-4- α -(hidroxi- β' , β' , β -triclороetil)-amino-5-bromopiridazona-6 (I), con 1,1 y 2,2 kg/hectárea de la sustancia activa 3-(triciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metil carbamato (II) y con una mezcla de 1,1 kg/hectárea de la sustancia activa 1-fenil-4- α -(hidroxi- β' , β' , β -triclороetil)-amino-5-bromopiridazona-6 + 1,1 kg/hectárea de 3-(triciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamato (III). Dos a tres días después, ya se mostró que la mezcla III produce el efecto deseado con una rapidez considerablemente mayor que I y que también su acción es mayor que la de I.
5. La eficacia del compuesto II era más marcada que la de I, pero menos fuerte que la de la mezcla III. Los valores de la siguiente tabla indican la eficacia de los diferentes compuestos comprobada a las 3 - 4 semanas de realizado el tratamiento.
- 10.
- 15.
- 20.

30 DIC. 1967

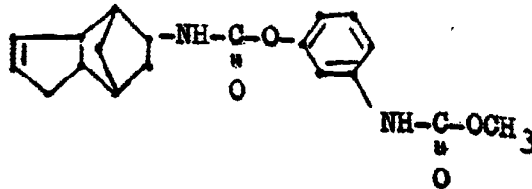


Cantidad aplicada en kg de sust. activa/ hectárea	Sustancia activa				
	I		II		III
	1,1	2,2	1,1	2,2	1, 1+1, 1
Remolacha forrajera	0	10	0	10	0 - 10
Remolacha azucarera	0	10	0	10	0 - 10
Betarraga	0-10	10-20	0-10	10-20	10
Mostaza silvestre	70	80-90	60-70	80	100
Ortiga muerta	70	80-90	60-70	80	90-100
Amor de hortelano	60-70	80	70-80	80-90	90
Pamplina	70	80	60-70	70-80	90-100
Camomila	70-80	80-90	40-50	60	90-100
Veza	70	80-90	10	30-40	90-100
AMARanto	70	80	0	30	90-100
Espiguilla an.	70	80-90	0	0 - 10	90-100
Alopecuro	70	80	0	0 - 10	90
Esp. de mijo	70-80	80-90	20-30	40	90-100

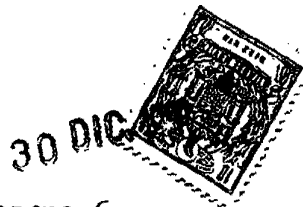
0 = Sin efecto perjudicial

100 = Destrucción total

La sustancia activa II tiene la siguiente fórmula de constitución:



El mismo efecto biológico que la mezcla III, lo producen las mezclas siguientes:



1-fenil-4-acetilamino-5-bromopiridazona-6

↓ 3-(2'-metil-norbornilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

1-fenil-4-isobutirilamino-5-bromopiridazona-6

↓ 3-(3'-o 4'-tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decil-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

1-fenil-4- α , α' -diclorobutirilamino-5-bromopiridazona-6

↓ 3-(tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

Acido N- \int 4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il \int -oxamico

↓ 3-(tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

N- \int 4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il \int -oxamato feniltiólico

↓ 3-(tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

1-fenil-4-(α -hidroxi- β' , β' , β -triclороetil)-amino-5-bromopiridazona-6

↓ 3-(3'-o 4'-tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;

1-fenil-4-acetilamino-5-yodopiridazona-6

↓ 3-(tricciclo- \int 3,2,1,0 \int -decen-(3,4)-il-carbamoil)-oxifenil-metilcarbamatato;



- 1-fenil-4-amino-5-bromopiridazona-6
- + 3-(N-2'-metil-norbornilcarbamoil)-oxifenil-metil-carbamato;

- 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-6
- + 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamató;

- N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-oxamato so-dico
- + 3-(3' o 4'-tríciclo-[3,2,1,0]-decilcarbamoil)-oxi-fenil-butin-(1)-il-(3)-carbamató;

- N-[4-(1-fenil-5-bromopiridazona-6)-il]-carbamató
- β -hidroxietílico
- + 3-(2'-isopropilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarba-mato;

Ejemplo 3:

En primavera se sembraron, como de costumbre, remolachas en un campo agrícola útil. 2 m² de parcelas se trataron con las siguientes sustancias activas:

- 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) (I) 3 kg/ha
- 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamató. (II) 3 kg/ha
- 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) (I)
- + 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamató (III) 247 kg/ha
- (II)

5. Estado de las plantas en el momento de la aplicación de las sustancias activas (por pulverización):
- Malas hierbas de hojas anchas 2^a hasta 6^a hoja
 - Malas hierbas de hojas estrechas 1^a hasta 3^a hoja
 - Remolachas 2^a hasta 4^a hoja



- Seis hasta 8 días después de realizado el tratamiento, se mostró que la sustancia activa (II), es decir, el 3-(3'-metilfenil-carbamoil)-oxifenil-metil-carbamato, había sido la primera en producir el efecto deseado, sobre todo después de expuesta a los rayos solares, seguida de la mezcla (III) 1-fenil-4-amino-5-cloropiridazona-(6) + 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato, cuya acción había sido algo menos fuerte que la de (II), después de transcurrido el período arriba señalado. El menor efecto, lo produjo la 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) (I).
- Al contar el número de malas hierbas mono y dicotiledóneas presentes al cabo de 5 semanas, se mostró que la mezcla (III) de 1-fenil-4-amino-5-cloro-piridazona-(6) + 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato había sido el producto de mayor eficacia general (en lo referente a la determinación espectral de cada mala hierba mono y dicotiledóneas) y que dicha mezcla era también superior a las dos sustancias activas restantes en cuanto a la acción ulterior en la tierra.

Plantas	Control	I	II	III
Remolachas	84	82	80	86
Cenizo	126	49	20	8
Camomila	64	29	26	2
Pamplina	138	39	18	0
Mostaza silvestre	43	21	8	2
Crisantemo de los sembrados (chrysanthemum segetum)	21	15	11	3



Plantas	Control	I	II	III
Amaranto	62	11	58	6
Plantas gramíneas anuales	129	35	106	15
Centidonia (polygonum aviculare)	32	16	21	4

En la parcela tratada con 3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato (II), en la que las malas hierbas habian mostrado, en un principio, señales bastante marcadas de destrucción, un número particularmente elevado de malezas mono y dicotiledóneas habian echado renuevos. Después del período arriba señalado, ya no se comprobaron daños en las remolachas en ninguna de las parcelas tratadas.

5.

Ejemplo 4:

10.

Un campo en el que en primavera se habia sembrado remolachas azucareras, se trató con las siguientes sustancias activas:

	Cantidad aplicada
1-fenil-4-(α -hidroxi- β' , β' , β -triclороetil)-amino-5-cloropiridazona-(6) (I)	3 kg/ha
3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato (II)	3 kg/ha
Mezcla de	
1-fenil-4-(α -hidroxi- β' , β' , β -triclороetil)-amino-5-cloropiridazona-(6) + (III)	241 kg/ha
3-(3'-metilfenilcarbamoil)-oxifenil-metilcarbamato	



Las sustancias activas se pulverizaron sobre las plantas en forma de dispersiones acuosas en 600 litros de agua/hectárea.

- Estado de las plantas en el momento de la aplicación de las sustancias activas (por pulverización):
- 5. Malas hierbas de hojas anchas 2ª hasta 6ª hoja
 - Malas hierbas de hojas estrechas 1ª hasta 3ª hoja
 - Remolachas 2ª hasta 4ª hoja

- Seis hasta 8 días después del tratamiento se
- 10. mostró que la sustancia activa II había sido la primera en producir el efecto deseado, sobre todo después de haber estado expuesta a los rayos solares, seguida de la mezcla III, cuya acción había sido algo menos fuerte que la de II, después de transcurrido el periodo señalado. El menor efecto, lo había producido la sustancia activa I. Cinco semanas después, al contar el número de remolachas azucareras, malas hierbas monocotiledóneas y malas hierbas dicotiledóneas, se
 - 15. mostró que la mezcla III había sido el producto de mayor eficacia general (en lo referente a la determinación espectral de cada mala hierba mono y dicotiledónea) y que esta mezcla era también superior a las dos sustancias activas restantes en cuanto a la acción posterior en la tierra.
 - 20.



	Número de plantas en cada parcela del campo tratado Control (sin tratamiento)	Sustancia activa		
		I	II	III
Remolachas azucareras	83	84	81	85
Cenizo	131	85	19	12
Camomila	70	37	25	4
Pamplina de canarios	110	34	17	3
Mostaza silvestre	51	26	9	4
Crisantemo de los sembrados	18	13	8	3
Amaranto	58	31	48	7
Centidonia	34	21	18	5
Plantas gramíneas anuales	115	44	95	20

- NOTA -

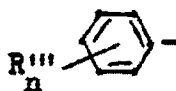
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 10 de enero de 1967, bajo el número B 90 667;
5. acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.



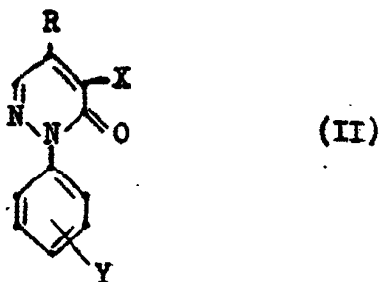
1a.- "Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas, caracterizado porque en una primera etapa, se mezcla un compuesto de fórmula general I,



5. en la que R' representa un radical alquilo, alquenilo o alquinilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, R'' significa hidrogeno o un radical alquilo inferior eventualmente sustituido, R es un radical cicloalifático con 6 hasta 12 átomos de carbono en el anillo, sustituido eventualmente por halógeno o por un grupo alquilo inferior,
10. o un radical policíclico con hasta 15 átomos de carbono, o el radical



15. en cuyo caso R''' representa halógeno, halcalquilo, un radical alquilo inferior, un grupo alcoxi, metilsulfonylo, nitro, amino, dialquilamino, ciano, carbalcoxi o carbonamida y n significa 0 o 1 hasta 3 y los radicales R''' pueden ser iguales o diferentes, con un derivado de piridazona de fórmula general II,





5. en la que X significa halógeno, Y representa hidrógeno, halógeno, un radical alquilo o haloalquilo, y R es el grupo amino o uno de los grupos NH-CHOH-CCl₃, NH-CO-CCl₃, NH-CO-CCl₂-CH₃, NH-CO-CCl₂-CH₂-CH₃, NH-CO-CH₃, NH-CO-CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, NH-CO-CF₃, NH-COO-R', NH-COOH o las sales de estos ácidos, NH-CO-COO-R', NH-CO-COS-R', $\text{N} \begin{matrix} \text{CO} - \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CO} - \text{CH} \end{matrix}$, $\text{N} \begin{matrix} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} - \text{CH}_3 \end{matrix}$, N = SO, N=CH-N $\begin{matrix} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix}$, OCH₃, representando R' un radical alquilo eventualmente sustituido por hidroxilo o por halógeno, o un radical fenilo eventualmente sustituido por halógeno, alquilo, haloalquilo, alcoxi o el grupo nitro, siendo la relación en peso de los compuestos de fórmulas generales (I) y (II) en la mezcla de, preferentemente, 10:1 a 1:10, mas particularmente de 1:1, y en una segunda etapa la mezcla resultante se mezcla con una carga sólida o líquida.
- 10.
- 15.

2ª.- "Procedimiento para la obtención de composiciones herbicidas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

[Handwritten signature]

30 DIC. 1967

BASF SCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
p. p. Firmador F. Hernández Rola