

376751

1er. CERTIFICADO DE ADICION

SB.MD. amn. 1157/BB. 7983-1.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>A01</u>
SUBCLASE <u>11</u>

376751

*Memoria Descriptiva*



sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal  
 nº 323.653, concedida el 29 de septiembre de 1.966, por:  
 "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FITOTOXICOS".

-----

*Solicitante* MONSANTO COMPANY,

entidad norteamericana, residente en  
 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis,  
 Missouri 63166, EE. UU. de A.

-----

Esta invención se refiere al control se-  
 lectivo de pastos, especialmente pasto de granja en  
 presencia de arroz.

5. El control de pastos en presencia de arroz  
 es complicado por el hecho de que el arroz es también

376751 2

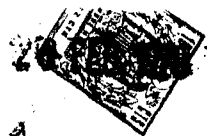


5. un pasto. El compuesto utilizado para el control selectivo de pastos en presencia de arroz, además de tener un efecto herbicida superior sobre pastos que sobre arroz, debe tener un factor de seguridad, es decir, el efecto herbicida sobre los pastos debe ser significativamente mayor que sobre el arroz para evitar daños al arroz si se aplica al mismo una cantidad mayor que la cantidad herbicida selectiva.

10. Se ha encontrado ahora que los compuestos de esta invención, N-butoxietil-2',6'-dietil-2-cloroacetanilida y N-butoximetil-2',6'-dietil-2-cloroacetanilida, poseen tanto el efecto herbicida selectivo como un factor de seguridad significativo. Estos compuestos exhiben su efecto herbicida selectivo y su factor de seguridad tanto sobre arroz de pantano como de arroz de tierra firme y con aplicación tanto de preemergencia como de post-emergencia.

15. La preparación de N-butoximetil-2',6'-dietil-2-cloroacetanilida se delinea en la patente de los Estados Unidos 3.442.945, y consiste en la reacción de 2,6-dietil-N-metilenanilina con cloruro de cloroacetilo, seguida por reacción con n-butanol de conformidad con el siguiente ejemplo:

20. En un recipiente adecuado, cargado con 56.5 partes en peso de cloruro de alfa-cloroacetilo en 230 partes de benceno, se añadieron, durante un período de 5 minutos, con agitación y enfriamiento, 80.5 partes en peso de 2,6-dietil-N-metilenanilina. La temperatura de reacción se elevó a aproximadamente 60°C. La mezcla de reacción resultante se enfrió a aproximadamente 30°C



- y después se añadieron 81 partes en peso de n-butanol seguidas por 51 partes en peso de trietilamina. La mezcla resultante se calentó a reflujo, con agitación, y la temperatura se mantuvo durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla resultante se enfrió, se lavó con agua y la fase orgánica se llevó a reflujo con una solución de carbonato de potasio al 10%. Después de que se enfrió la mezcla, se lavó con agua y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se filtró. El filtrado se destiló recogiendo el producto deseado con un punto de ebullición de 165°C/0,5 mm.
- Calculado para  $C_{17}H_{26}ClNO_2$ : C, 65,5; H, 8,4; Cl, 11,4  
Encontrado: C, 65,6; H, 8,6; Cl, 11,4.
- La preparación de 2',6'-dietil-N-butoxietil-
15. -2-cloroacetanilida se realizó mediante la reacción de éter butílico de 2-cloroetilo con 2,6-dietilanilina seguida por reacción con cloruro de alfa-cloroacetilo de conformidad con el siguiente procedimiento:
- En un recipiente adecuado, se cargaron 447
20. partes en peso de 2,6-dietilanilina, 272 partes en peso de éter butílico de 2-bromoetilo y 200 partes en peso de acetonitrilo. La mezcla resultante se llevó a reflujo durante aproximadamente 27 horas. La mezcla se enfrió y se agregaron 500 partes en peso de agua y la mezcla resultante se destiló hasta que la temperatura del destilado alcanzó 99°C, en cuyo momento la mezcla se enfrió, se agregaron 320 partes en peso de una solución de hidróxido de sodio al 25% y la mezcla resultante se llevó a reflujo durante aproximadamente 1 hora. La mezcla se enfrió, la capa acuosa se separó y la capa or-
- 25.
- 30.



gánica se lavó con agua, se secó y se destiló recogiendo la amina deseada que hierve a 105-107°C/0,3 mm.

5. En un recipiente adecuado, cargado con 33,9 partes en peso de cloruro de alfa-cloroacetilo y 230 partes en peso de benceno, se agregaron 70 partes en peso de 2,6-dietil-N-(2-butoxietyl)-anilina seguidas por 30.1 partes en peso de trietilamina. La mezcla resultante se llevó a reflujo durante aproximadamente 10 minutos, se enfrió y la capa orgánica se lavó con agua, ácido clorhídrico al 5% y después agua. La capa orgánica se secó y se destiló recogiendo el producto deseado, que hierve a 155-160°C/0,25 mm.
- 10.

Calculado para  $C_{18}H_{28}ClNO_2$ : C, 66,3; H, 8,7; Cl, 10,9.

Encontrado: C, 66,5; H, 8,5; Cl, 11,0.

15. La selectividad de los compuestos de la presente invención para inhibir el crecimiento de pasto de granja en presencia de arroz y el factor de seguridad significativo exhibido por estos compuestos se ilustra por medio de los siguientes ejemplos:

20. Se desarrollan semillas de arroz en suelo de barro de alubión Ray en pequeñas macetas de plástico, con subirrigación a aproximadamente 26°C. y a una humedad relativa de 75% hasta que las plantas promedian de 15 a 22,5 cm de altura y tienen dos a tres hojas. En este momento se siembran semillas de pasto de granja a una profundidad de aproximadamente 3 a 6 mm. Las macetas se colocan después en recipientes y se inundan por lo menos a una altura de agua de 6 mm. El herbicida selectivo se añade a las macetas inundadas, en 30 ml.
- 25.
30. de mezcla de solvente-agua. La altura de agua se deja



-5- 376751

- bajar durante dos días para permitir la germinación del pasto de granja, y después la altura de agua de la inundación se restablece y se mantiene durante dos semanas y las plantas se observan para control del pasto de granja y la inhibición del arroz. Los resultados se registran en el cuadro 1.

Los datos numéricos en el cuadro I se definen como sigue:

	<u>Escala numérica</u>	<u>Actividad herbicida</u>
10.	0	Ninguna
	1	Ligera
	2	Moderada
	3	Severa

C U A D R O I

15. Actividad Herbicida de Post-Emergencia sobre Arroz y  
Actividad Herbicida de Pre-Emergencia sobre el Pasto  
de Granja

	Compuesto	Relación kg/ha.	Actividad Herbicida	
			Arroz	Pasto de Granja
20.	2',6'-dietil-N-butoxi- metil-alfa-cloro- acetanilida	5,6	0,5	3
		2,8	0	3
		1,4	0	3
		0,7	0	2,5
		0,35	0	2,0
25.	2',6'-dietil-N-(2-butoxi- etil)-alfa-cloroacetani- lida	5,6	0	3
		2,8	0	3
		1,4	0	3
		0,35	0	3

-6-376751



5. El ejemplo siguiente ilustra la utilidad selectiva de los compuestos de la presente invención en la inhibición del crecimiento del pasto de granja en presencia de arroz de tierra firme bajo condiciones de irrigación sobre la parte superior y de sub-irrigación.

10. Se siembran semillas de arroz Blue Bonnet y semillas de pasto de granja a una profundidad de 1,27 cm en suelo de barro de alubión Ray en pequeñas macetas de plástico. El herbicida selectivo se aplica a la superficie, a la relación deseada, en un solvente de acetona-agua. Las macetas se irrigan inicialmente ya sea por irrigación por la parte superior o por sub-irrigación, las subsecuentes irrigaciones, en ambos casos
15. siendo sub-irrigaciones. Las macetas se colocan en un invernadero durante un período comprendido entre 2,5 y 3 semanas a 24°C, y después se observan para el crecimiento de pasto de granja y la inhibición de arroz. Los resultados se registran en el cuadro II.



Actividad Herbicida de Pre-emergencia Bajo Irrigación Superior o Sub-irrigación Iniciales.

Compuesto	Actividad Herbicida, % de inhibición				
	Relación	Irrigación superior		Sub-irrigación	
		Arroz	Pasto de granja	Arroz	Pasto de granja
	kg/ha.				
2',6'-dietil-N-butoxime	5,6	0	95	5	98
tjl-alfa-cloroacetani-	2,8	0	90	10	95
lida	1,4	0	85	0	90
2',6'-dietil-N-(2-butoxi	11,2	0	99	0	99
etil)-alfa-cloroacetani-	5,6	0	95	0	98
lida	2,8	0	83	0	93
	1,4	0	65	0	90

- Las composiciones herbicidas de esta invención comprenden un ingrediente activo y uno o más auxiliares de herbicidas que pueden ser agentes extendedores, portadores, diluyentes, acondicionadores, y similares, sólidos o líquidos. Las composiciones herbicidas preferidas que contienen los ingredientes activos de esta invención han sido desarrollados de manera que los ingredientes activos puedan ser utilizados con la mayor ventaja para inhibir selectivamente el crecimiento de pasto de granja en presencia de arroz. Las composiciones preferidas comprenden ciertos polvos humectables, suspensiones acuosas, formulaciones de polvillo, gránulos, aceites emulsificables y soluciones en solventes. En general, estas composiciones preferidas pueden contener todas uno o más agentes tensioactivos.
- 5.
- 10.
- 15.



- Los agentes tensioactivos que pueden utilizarse en las composiciones herbicidas de esta invención se establecen, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 2.426.417 de Searle; patente de los Estados Unidos 2.655.447 de Todd; patente de los Estados Unidos 2.412.510 de Jones; y patente de los Estados Unidos 2.139.276 de Lenher. Una lista detallada de tales agentes es también establecida por J.W. McCutcheon en "Soap and Chemical Specialties" ("Jabones y Especialidades Químicas"), Noviembre de 1947, página 8011 y siguientes, intitulada "Synthetic Detergents" ("Detergentes Sintéticos"); "Detergents and Emulsifiers - Up to Date" ("Detergentes y Emulsificadores - Hasta la Fecha") (1960), por J.W. McCutcheon, Inc., and Boletín E-607 de la Oficina de Entomología y Cuarentena de Plantas de U.S.D.A. En general, están presentes menos de 15 partes en peso del agente tensioactivo por 100 partes en peso de la composición herbicida.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Los polvos humectables son composiciones dispersables en agua que contienen uno o más ingredientes activos, un extendedor sólido inerte y uno o más agentes humectantes y dispersantes. Los extendedores sólidos inertes son usualmente de origen mineral, tales como las arcillas naturales, tierra diatomácea y minerales sintéticos derivados de sílice y silicato. Incluyen ejemplos de tales extendedores las caolinitas, arcilla de atapulgita y silicato de magnesio sintético.
- 20.
  - 25.

- Los agentes humectantes preferidos son alquilbenceno y alquilnaftalensulfonatos, alcoholes grasos sulfatados, aminas o amidas de ácido; ésteres
- 30.

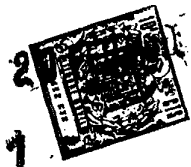


- de ácido de cadena larga de isotionato de sodio, ésteres de sulfosuccinato de sodio, ésteres de ácido graso sulfatado o sulfonado, sulfonatos de petróleo, aceites vegetales sulfonados y glicoles acetilínicos diterciarios. Son dispersantes preferidos metilcelulosa, alcoholes polivinílicos, ligninsulfonatos de sodio, alquilnaftalensulfonatos poliméricos, naftalensulfonato de sodio, bisnaftalensulfonato de polimetileno y N-metil-N-(ácido de cadena larga)-tauratos de sodio.
- 5.
10. Las composiciones de polvos humectables de esta invención contienen usualmente de alrededor de 5 a alrededor de 95 partes de ingrediente activo, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 3 partes de agente humectante, de alrededor de 0,25 a alrededor
15. de 7 partes de dispersante y de aproximadamente 4,5 a aproximadamente 94,5 partes de extendedor sólido inerte, todas las partes estando en peso de la composición total. Cuando se requiera, de aproximadamente 0,1 a 2 partes en peso del extendedor inerte sólido pueden ser
20. reemplazadas por un inhibidor de la corrosión o un agente antiespumante o ambos.
- Las suspensiones acuosas se preparan usualmente mezclando conjuntamente un lodo acuoso de ingrediente activo insoluble en agua, en presencia de
25. agentes dispersantes para obtener un lodo concentrado de partículas muy finamente divididas. La suspensión acuosa concentrada, resultante, está caracterizada por su tamaño de partícula extremadamente pequeño, de manera que cuando se diluye y rocía el cubrimiento es
30. muy uniforme.



- Los polvillos son composiciones en forma de partículas finamente divididas, densas, que se destinan a aplicarse al suelo en forma seca. Los polvillos están caracterizados por sus propiedades de libre flujo y rápida sedimentación de manera que no son fácilmente llevados por el viento a áreas en las cuales no son de valor. Los polvillos contienen primariamente un ingrediente activo y un extendedor en forma de partículas, finamente dividido, libremente fluyente, denso. Sin embargo, su eficiencia es a menudo auxiliada por la inclusión de un agente humectante tal como aquellos ilustrados anteriormente bajo composiciones de polvo humectable y la conveniencia en la manufactura demanda frecuentemente la inclusión de un auxiliar de trituración inerte, absorbente. Una clase adecuada de auxiliares de trituración es la de las arcillas naturales, tierra diatomácea y minerales sintéticos derivados de sílice o silicato. Los auxiliares de trituración preferidos incluyen arcilla de atapulgita, sílice diatomácea, sílice fina sintética y dislicatos sintéticos de calcio y magnesio.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El extendedor sólido, finamente dividido, inerte para los polvillos puede ser de origen vegetal o mineral. Los extendedores sólidos se caracterizan por poseer áreas de superficie relativamente bajas y son pobres en su absorción de líquidos. Los extendedores sólidos inertes, adecuados, para polvillos herbicidas incluyen talcos micáceos, pirofilita, arcillas de caolín densas, roca de fosfato de calcio molida y polvillo de tabaco. Los polvillos contienen usualmente de
- 25.
- 30.



- aproximadamente 0,5 a 99 partes de ingrediente activo, de 0 a 50 partes de auxiliar de trituración, de 0 a 3 partes de agente humectante y de 1 a 99,5 partes de extendedor sólido denso, todas las partes estando en peso, con base en el peso total del polvillo.
- 5.
- Los polvos humectables descritos anteriormente pueden ser utilizados también en la preparación de polvillos. Aunque tales polvos humectables podrían utilizarse directamente en la forma de polvillo, es mas ventajoso diluirlos por combinación con el diluyente de polvillo denso. De esta manera, los agentes dispersantes, los inhibidores de corrosión, y los agentes antiespumantes pueden también encontrarse como componentes de un polvillo.
- 10.
- Los aceites emulsificables son usualmente soluciones de ingrediente activo en solventes no miscibles con agua junto con un agente tensioactivo. Los solventes adecuados para el ingrediente activo de esta invención incluyen hidrocarburos y éteres, ésteres o cetonas no miscibles con agua. Los agentes tensioactivos adecuados son aniónicos, catiónicos y no iónicos, tales como alquilarilpolietoxialcoholes, alcoholes de poliéter alquil- y alquilarílicos, ésteres grasos de polietilenglicol, condensados de alquilolamida grasa, sales de amina de sulfatos de alcohol graso junto con alcoholes de cadena larga y sulfonatos de petróleo solubles en aceite, o mezclas de los mismos. Las composiciones de aceite emulsificables contienen generalmente de aproximadamente 5 a 95 partes de ingrediente activo, de aproximadamente 1 a 10 partes de agente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tensioactivo y aproximadamente 4 a 94 partes de solvente, todas las partes estando en peso, con base en el peso total del aceite emulsificable.

Los gránulos son composiciones de partículas físicamente estables que comprenden un ingrediente activo que se adhiere a o que está distribuido a través de una matriz básica de un extendedor en forma de partículas finamente divididas, inerte. Con el fin de ayudar a la lixiviación del ingrediente activo del extendedor en forma de partículas, el agente tensioactivo, tal como aquellos indicados anteriormente como polvos humectables, puede estar presente en la composición. Las arcillas naturales, pirofilitas y vermiculitas son ejemplos de clases operables de extendedores minerales en forma de partículas. Los extendedores preferidos son las partículas porosas, absorbentes, preformadas, tales como atapulgita en forma de partículas preformada y tamizada o vermiculita en forma de partículas, expandida con calor, y las arcillas finamente divididas tales como arcillas de caolín, atapulgita hidratada o arcillas bentoníticas. Estos extendedores son rociados o combinados con el ingrediente activo para formar los gránulos herbicidas.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Las partículas minerales que se utilizan

- 25.
- 30.



tículas en un tamaño comprendido entre 1410 y 177 micras y por lo menos alrededor de 80% entre 840 y 420 micras, se prefiere particularmente para ser utilizado en las composiciones granulares presentes.

5. Las composiciones granulares herbicidas de esta invención contienen generalmente de alrededor de 1 parte a alrededor de 30 partes en peso de alfa-cloroacetanilida por 100 partes en peso de arcilla y de 0 a aproximadamente 5 partes en peso de agente humectante por 100 partes en peso de arcilla.
10. Las composiciones granulares herbicidas, preferidas, contienen de alrededor de 5 partes a aproximadamente 25 partes en peso del ingrediente activo por 100 partes en peso de arcilla.
15. Las composiciones herbicidas selectivas de esta invención pueden contener también otros aditamentos, por ejemplo, fertilizantes, otros herbicidas, pesticidas y similares, utilizados como auxiliares o en combinación con cualquiera de los auxiliares anteriormente descritos.
20. Los herbicidas que pueden utilizarse en combinación con los compuestos de esta invención, incluyen, pero no están limitados a: derivados de triazina, tales como 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina; y 2,4-bis-(isopropilamino)-6-metoxi-s-triazina y 2-metilmercapto-4,6-bis-(isopropilamino)-s-triazina; derivados de urea tales como 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea y 3-(m-trifluorometilfenil)-1,1-dimetilurea y 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea; derivados de piridilio tales como dihalogenuro
- 25.
- 30.



- de 1,1'-etilen-2,2-dipiridilio; acetanilidas tales como N-isopropil-alfa-cloroacetanilida, y 2-cloro-2', 6'-dietil-N-metoximetilacetanilida; acetamidas tales como N,N-dialil-alfa-cloroacetamida; carbamatos tales como N,N-di-n-propiltiolcarbamato de etilo, dietiltiolcarbamato de p-clorobencilo, y diisopropiltiolcarbamato de 2,3-dicloroalilo; uracilos substituidos tales como 5-bromo-3-sec-butil-6-metiluracilo, anilinas substituidas tales como N,N-dipropil-alfa,alfa,alfa-trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidina; derivados de piridazona tales como 5-amino-4-cloro-2-fenil-3-(2H)-piridazinona, fenoles tales como pentaclorofenol, sulfanilamidas tales como 3,5-dinitro-N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-dipropilsulfanilamida, oxadiazolinas tales como 2-ter-butil-4-(2,4-dicloro-5-isopropiloxifenil)-5-oxo-1,3,4-oxadiazolina, éteres tales como 2,4-diclorofenil-p-nitrofeniletílico y 2,4,6-triclorofenil-p-nitrofeniletílico, polimeileniminocarbotiolatos tales como l-hexametileniminocarbotiolato de etilo y similares.

20. En el caso del arroz de pantano, el compuesto se aplica al suelo o al área inundada después de que se ha fijado el transplante. En el caso de arroz de tierra firme, el compuesto se aplica después de que el arroz ha sido plantado. En ambos casos, el compuesto se aplica a una relación de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 45 kg/ha. La cantidad utilizada depende del contenido orgánico del suelo. Este está dentro del conocimiento de aquellos expertos en el arte.

25. El término "planta" según se utiliza en la presente y en las reivindicaciones anexas, representa

30.



-15-376751

semillas germinantes, brotes emergentes y vegetación establecida, incluyendo las raíces y las porciones por arriba del terreno.

5. Aunque las modalidades ilustrativas de la invención han sido descritas anteriormente con particularidad, deberá entenderse que para aquellos expertos en el arte se harán aparentes otras modificaciones y éstas pueden ser hechas fácilmente por ellos sin apartarse del alcance y espíritu de la invención. Consecuentemente, no se pretende que el alcance de las reivindicaciones anexas estén limitadas a los ejemplos y descripción establecidas en la presente, sino que en
10. lugar de ello, las cláusulas deben considerarse como abarcando todos los aspectos de modalidad patentable que residen en la presente invención, incluyendo todos
15. los aspectos que podrían ser tratados como equivalentes de la misma por aquellos expertos en el arte al cual pertenece la invención.

N O T A

20. 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
25. fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica Ser. N<sup>o</sup>, 861.444 de 26 de septiembre de 1.969 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, sien-
30. do lo que constituye la esencia del referido invento



y por lo que se solicita un ler. certificado de adición por: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n.º. 323.653, concedida el 29 de septiembre de 1966, por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS

5. FITOTOXICOS", caracterizándose por lo siguiente:

1.ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n.º. 323.653, concedida el 29 de septiembre de 1966, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FITOTOXICOS", caracterizadas porque se ponen en contacto dos puntos en cultivo de arroz con 0,7 a 45 Kg/ha de (a) 2', 6'-dietil-N-butoximetil-alfa-cloroacetanilida, (b) 2',6'-dietil-N-(2-butoxietyl)-alfa-cloroacetanilida y (c) una mezcla de (a) y (b).

10.

2.ª.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el pasto cuyo crecimiento es inhibido es pasto de granja.

15.

3.ª.- Mejoras según la reivindicación 1.ª, caracterizadas porque dichos compuestos ó mezclas de los mismos se aplican como una composición que comprende dichos compuestos ó mezclas de los mismos, un agente humectante y diluyente sólido ó líquido.

20.

4.ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n.º. 323.653, concedida el 29 de septiembre de 1966, por : "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS FITOTOXICOS", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

25.

37675



20 FEB. 1970

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

Madrid, 20 FEB. 1970

MONSANTO COMPANY,

GÓMEZ ACEVEDO Y MODESTO  
Firmado: F. Hernández Rola