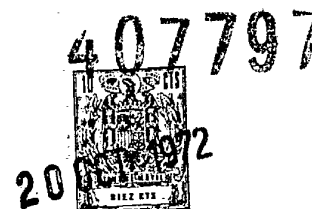


Case 5-7811/=



407797

Int. Cl. ² : A01N

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

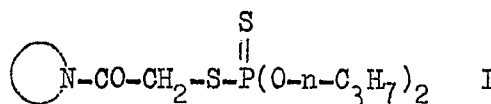
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES HERBICIDAS SINERGICAS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a mezclas herbicidas de acción sinérgica, a base de sustancias activas, para combatir las malas hierbas del arroz, lo mismo que a su empleo. Las mezclas conformes a este invento constan de una materia activa de la fórmula I

5.



en la que el anillo que contiene N significa un radical ciclohexametilenimínico o el grupo 2-metilperidílico,

10.

407797

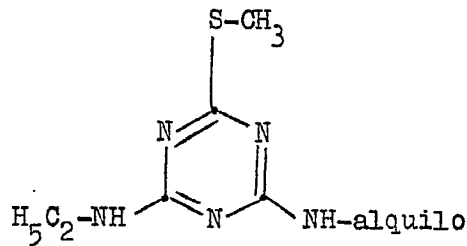
= 2 =

20



y a elección, de una materia activa, a lo menos, de la fórmula II

5.



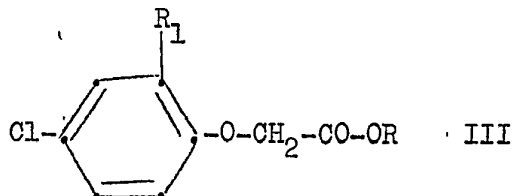
II

en la que

10.

"alkilo" denota un radical alquílico inferior con 2 a 5 átomos de carbono, o de una auxina, a lo menos, del tipo del ácido fenoxiacético, de la fórmula III

15.



III

en la que

20.

R_1 significa un átomo de cloro o el grupo metílico y

R_2 significa hidrógeno, un átomo de álcali o un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono (de preferencia, 1 a 4 átomos de carbono).

25.

La relación de los componentes de la mezcla I:II o respectivamente I:III es de 10:1 a 1:3, y preferentemente de 6:1 a 2:1, partes en peso.

407797, = 3 =

20



En calidad de radicales alquílicos son aptos para la fórmula II etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, butilo secundario, butilo terciario y todos los 8 isómeros de amilo.

5. En calidad de radicales alquílicos para la fórmula III cabe citar preferentemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, hexilo, heptilo e isoocilo.

10. Componentes de mezcla del tipo II particularmente importantes son:

la 2-metiltio-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina

la 2-metiltio-4-etilamino-6-secubutilamino-s-triacina

la 2-metiltio-4-etilamino-6-isobutilamino-s-triacina,

la 2-metiltio-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina,

15. cina,

la 2-metiltio-4-etilamino-6-[alfa,beta-dimetilpropilamino]-s-triacina, y

la 2-metiltio-4,6-bis(etilamino)-s-triacina.

20. Componentes de mezcla del tipo III particularmente importantes son:

el ácido 2,4-diclorofenoxiacético o sus sales,

el éster etílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,

el éster metílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,

el éster n-propílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,

25. tico,

el éster isopropílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,

el éster n-butílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético,

el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético o sus sales,

407797

= 4 =



- el éster isobutílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético,
- el éster isooctílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético,
5. el éster etílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxiacético,
el éster propílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético,
- el éster isopropílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético,
10. el éster butílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético y
- el éster hexílico de ácido 2-metil-4-cloro-fenoxi-
acético.

15. Ditiofosfatos de la fórmula I son conocidos
como herbicidas por la patente francesa 1.594.966 y la
patente india 118.938, 1,3,5-triacinas de la fórmula II
y derivados de ácido fenoxiacético de la fórmula III se
emplean desde hace mucho tiempo para influir en las
plantas, y sobre todo como herbicidas.

20. No era previsible que los ditiofosfatos de
la fórmula I en mezcla con materias activas de la fór-
mula II o de la fórmula III desarrollaran acción sinér-
gica.

25. Por sinergismo se entiende aquí una acción
suplementaria que en el sentido de la acción deseada
va más allá de la mera acción aditiva de los componentes
que intervienen. A ello debe sumarse también, en el
texto que sigue, la mejora del espectro de acción con-
tra las malas hierbas, la reducción o la exclusión de

407797

= 5 =



- los efectos secundarios desfavorables de las sustancias activas sobre las plantas de cultivo o en general sobre el ambiente o asimismo la aparición de nuevas propiedades favorables no insitas en los componentes individuales.
- 5.

Con las mezclas conformes a este invento se combaten duraderamente sobre todo las importantes malas hierbas del arroz siguientes:

	<i>Alternathera phyloxeroïdes</i>	<i>Lindernia pyxidaria</i>
10.	<i>Ammannia</i> spp.	<i>Limnocharis flava</i>
	<i>Bidens</i> sp.	<i>Lobelia</i> sp.
	<i>Boerdhaavia erecta</i>	<i>Ludwigia angustifolia</i>
	<i>Callitriche</i> sp.	<i>Ludwigia prostrata</i>
	<i>Cyperus compactus</i>	<i>Ludwigia repens</i>
15.	<i>Cyperus difformis</i>	<i>Marsilea crenata</i>
	<i>Cyperus diffusus</i>	<i>Marsilea minuta</i>
	<i>Cyperus iria</i>	<i>Melampodium</i> sp.
	<i>Cyrepus microiria</i>	<i>Monochoria vaginalis</i>
	<i>Cyrepus serotinus</i>	<i>Nymphaea stellata</i>
20.	<i>Digitaria sanguinalis</i>	<i>Oenanthe javanica</i>
	<i>Dopatrium junceum</i>	<i>Paspalum dilatatum</i>
	<i>Echinochloa colonum</i>	<i>Paspalum distichum</i>
	<i>Echinochloa crus-galli</i>	<i>Paspalum esrobiculatum</i>
	<i>Eclipta alba</i>	<i>Polygonum</i> spp.
25.	<i>Elatine orientalis</i>	<i>Polytrias amaura</i>
	<i>Elatine triandra</i>	<i>Portulaca oleracea</i>
	<i>Eleocharis acicularis</i>	<i>Potamogeton</i> spp.
	<i>Eleocharis atropurpureus</i>	<i>Rotala indica</i>
	<i>Eriocaulon cinereum</i>	<i>Sagittaria pygmaea</i>

407797 = 6 =



- | | | |
|----|-------------------------|---------------------------|
| | Eriocaulon sieboldianum | Scirpus lateriflorus |
| | Fimbristylis miliacea | Scirpus maritimus |
| | Ixophorus unisetus | Sphenoclea zeyláncia |
| | Leptochloa chinensus | Trianthema portulacastrum |
| 5. | Leptochloa filiformis | Vandellia sp. |

10. Las cantidades de aplicación de la mezcla de materia activa pueden variar, como es lógico, según la relación de mezcla y el número de los componentes I y II o respectivamente I y III participantes. Importan por lo general de 0,1 a 10 kg de mezcla de materia activa por hectárea, y preferentemente de 0,2 a 5 kg por hectárea.

15. Las mezclas de materia activa pueden emplearse por sí solas o junto con una o más materias de vehículo o materias suplementarias. Estas sustancias acompañantes pueden ser sólidas o líquidas. Pueden utilizarse disolventes, diluentes, dispersantes, humectantes, fijadores, espesantes o aglomerantes.

20. La formulación se efectúa en consecuencia como concentrado de emulsión o de suspensión, como polvos para aspersiones, polvos para espolvoreo, agentes de esparcimiento o granulados.

25. Las soluciones rociables destinadas al empleo directo contienen, por ejemplo, fracciones de aceite mineral de intervalo de ebullición alto hasta mediano, y en particular superior a 100°C, como el aceite para Diesel o el queroseno, lo mismo que aceite de alquitrán de hulla, aceites vegetales o animales, hidrocarburos, como naftalinas alquiladas, tetrahidro-naftalina, mezclas xilénicas, ciclohexanoles y asimismo,



4077972000

eventualmente, cetonas, hidrocarburos clorados (como tetracloroetano, tricloroetileno o tri- y tetra-clorobencenos), etc.

Para el empleo de las formas de aplicación

5. acuosas se recurre a los concentrados de emulsión, las pastas o los polvos humectables para aspersiones, con adición de agua. En calidad de emulgentes o dispersantes entran en cuenta los productos no ionógenos; por ejemplo, productos de condensación de alcoholes alifáticos, aminas alifáticas o ácidos carboxílicos alifáticos, provistos de un radical hidrocarbúrico de cadena larga de unos 10 a 30 átomos de carbono, con óxido de etileno, como el producto de condensación de alcohol octadecílico y 25 a 30 moles de óxido de etileno, o el de ácido graso de soja y 30 moles de óxido de etileno, o el de oleilamina técnica y 15 moles de óxido de etileno, o el de dodecilmercaptano y 12 moles de óxido de etileno. Pero también pueden emplearse productos de condensación de óxido de etileno con ácidos carboxílicos policíclicos hidrocromáticos o aminas. Entre los emulgentes anionactivos a los que puede recurrirse cabe señalar: la sal sódica del éster de alcohol dodecílico y ácido sulfúrico, la sal sódica del ácido dodecibencensulfónico, la sal potásica o trietanolamínica del ácido oleico o del ácido abietínico o de mezclas de estos ácidos, o la sal sódica de un ácido petróleo-sulfónico. En calidad de dispersantes cationactivos entran en cuenta los compuestos cuaternarios de amonio y fosfonio, como, por ejemplo, el cloruro de cetilpiridinio o el cloruro

407797 2000



de dioxietilbencildodecilamonio.

- Si los nuevos agentes se utilizan en forma de agentes de espolvoreo o de esparcimiento, pueden llevar en calidad de materias sólidas de vehículo talco, caolín, bentonita, arena, carbonato cálcico, fosfato cálcico o también carbón, harina de corcho, harina de madera y otros materiales de origen vegetal.
- 5.

- Agentes de espolvoreo con un contenido de 5 a 10 % de la mezcla activa pueden prepararse por dilución de un polvo humectable con un vehículo sólido finamente dividido. También pueden omitirse los humectantes y los dispersantes o reemplazárseles por otros agentes. Los diversos preparados pueden contener de la manera ordinaria un suplemento de materias que mejoren la distribución, la adherencia o el poder de penetración; como materias de esta índole cabe citar los ácidos grasos, las resinas, la cola, la caseína o, por ejemplo, los alginatos.
- 10.
- 15.

- Para combatir las malas hierbas del arroz, y sobre todo del arroz acuático, ha demostrado ser muy ventajoso el empleo de granulados.
- 20.

- Tales granulados pueden prepararse disolviendo la mezcla de materia activa en un disolvente orgánico, aplicando la solución así obtenida a un mineral granulado (por ejemplo, atapulgita, SiO_2 , grani-calcium, bentonita, etc.) y volviendo a evaporar el disolvente orgánico.
- 25.

También pueden emplearse granulados de polímeros. Se preparan mezclando las materias activas con

407797



- compuestos polimerizables (urea/formaldehido, dician-
diamida/formaldehido, melamina/formaldehido u otros) y
efectuando a continuación una polimerización conserva-
dora, que deja intactas las substancias activas y en la
5. que, durante la formación del gel todavía, se realiza
la granulación. Más favorable es impregnar con las ma-
terias activas, en forma, por ejemplo, de sus solucio-
nes (en un disolvente de punto de ebullición bajo),
granulados listos de polímeros porosos (urea/formal-
dehido, poliacrilonitrilo, poliéster u otros), de su-
perficie determinada y relación favorable y previamente
10. determinable de adsorción/desorción, y expulsar luego
el disolvente.

15. Tales granulados de polímeros pueden también
esparcirse en forma de microgranulados (preferentemente
con peso específico aparente de 300 g a 600 g por li-
tro) por medio de espolvoreadores. El espolvoreo puede
realizarse sobre zonas extensas con ayuda de aviones.

20. Como es lógico, a los granulados pueden
añadirse aún abonos, agentes tensioactivos o materias
para aumentar el peso específico (como $BaSO_4$).

25. Los granulados pueden obtenerse también
por compactación del material de vehículo con las mate-
rias activas y las suplementarias y desmenuzamiento
consecutivo.

La concentración de materia activa en los
agentes herbicidas es de 0,1 a 95 % en peso, y prefe-
rentemente de 5 a 85 % en peso.

EJEMPLOS DE FORMULACION
=====

407797

= 10 =



Polvo para aspersiones

Para preparar un polvo para aspersiones soluble en agua se mezclan y muelen finamente los componentes siguientes:

5. 50 partes de la mezcla de materia activa conforme a este invento,
20 partes de Hisil (ácido silícico muy adsorbente),
25 partes de Bolus alba (caolín),
1,5 partes de sodio 1-bencil-2-estearil-bencimidazol-6,3'-disulfónico y
10. 3,5 partes de producto de reacción de p-tercioctilfenol y óxido de etileno.

Concentrados de emulsión

15. a) Se mezclan 40 partes de una mezcla de materia activa con 10 partes de una mezcla de un compuesto tensioactivo aniónico (de preferencia, la sal cálcica o magnésica del ácido monolauril-bencen-monosulfónico) y un compuesto tensioactivo no iónico (de preferencia, un éter polietilenglicólico del laureato de monosorbitol) y se disuelve todo ello en un poco de xileno. Se completa con xileno hasta 100 cc y se obtiene así una solución límpida, la cual puede emplearse como concentrado para aspersiones y al ser vertida en agua da una emulsión estable.
20. b) Las materias activas de buena solubilidad pueden formularse también como concentrado de emulsión según la formulación siguiente:

Se mezclan

20 partes de mezcla de materia activa,

407797



70 partes de xileno y

10 partes de una mezcla de un producto de reacción de un alquilfenol con óxido de etileno y dodecilbencensulfonato cálcico.

5. Al diluir con agua hasta la concentración deseada, se origina una emulsión apta para aspersiones.

granulados

a) Se disuelven en 100 cc de acetona 7,5 g de una mezcla de materia activa y la solución acetónica así obtenida se aplica a 92 g de atapulgita granulada (luz de mallas: 24/48 mallas por pulgada). Se mezcla todo bien y se excluye el disolvente en el evaporador giratorio. Se obtiene un granulado con 7,5 % de materia activa.

15. b) Para preparar un granulado de polímero al 10 % se disuelven en 2 litros de tricloroetileno 1050 a 1100 g de mezcla técnica de materia activa y en un granulador de capa turbulenta se rocía la solución, con presión de rociado de 1,5 atmósferas absolutas, sobre 9230 g de granulado poros de urea -formaldehído, depositado previamente. El disolvente puede volver a excluirse calentando el aire de turbulencia a unos 50°C.

20. c) Para preparar un granulado con 7,5 % de carga se comprimen en una calandria 770 g de una mezcla técnica, sólida, de materia activa, 500 g de BaSO₄, 1000 g de urea y 7730 g de poliacrilonitrilo poroso, pulverizado. A continuación se tritura hasta el tamaño de grano deseado.

Examen de la acción herbicida

407797



Primera prueba:

- En un campo de experimentación con una capa de agua de unos 3 a 5 cm de altura se plantan plantas de arroz de 12 a 15 cm de altura y 3 a 4 semanas de edad, criadas en el arrozal.
5. a) Al cabo de 8 a 12 días se trata por una vez con la materia activa o mezcla de materias activas en examen el campo con las malas hierbas que han brotado de modo natural (postemergencia).
10. b) Cuatro días después se trata por una vez con la materia activa o mezcla de materias activas en examen el campo durante la brotadura de las malas hierbas (en emergencia).
- La calificación se efectúa cada vez a las
15. 7 ó 8 semanas del tratamiento con el herbicida.
- Con las diversas cantidades de aplicación se obtienen en las plantas los daños porcentuales que están indicados en las Tablas 1 y 2. En estas tablas, las abreviaturas indican:
20. IA = 0,0-di-n-propil-ditiofosforil-aceto-ciclohexametilénimida,
- IB = 0,0-di-n-propil-ditiofosforil-aceto-2-metilpiperidida,
- IIA = 2-metiltio-4-etilamino-6-(alfa,beta-dimetilpropilamino)-s-triacina,
25. IIB = 2-metiltio-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina,
- IIIA = éster isopropílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

407797



Tabla 1 Aplicación de postemergencia

Preparado	Cantidad de aplicación en kg de SA/ha	Acción general sobre las ma las hierbas, %	Acción especial sobre malas hierbas (Monochoria),	Acción especial sobre malas hierbas (Sagittaria), %	Acción sobre el arroz: % de daño
IA	1	20	60	40	0
	2	45	65	45	0
	4	50	70	50	0
	8	65	80	65	1.5
IB	1	35	75	40	0
	2	40	80	40	0
	4	40	85	45	0
	8	50	99	50	1
IIA	0.5	65	-	65	0
	1	80	85	70	4
	2	85	90	85	4
	4	-	96	-	4
IIB	0.5	75	-	65	2
	1	80	75	70	4
	2	90	80	90	15
	4	-	85	-	-
IA+IIA (4:1)	0.8+0.2	90	95	94	0
	1.6+0.4	96	96	98	1
	3.2+0.8	98	98	98	2
	6.4+1.6	99	100	99	4
IB+IIA (4:1)	0.8+0.2	90	95	90	0
	1.6+0.4	96	98	98	1
	3.2+0.8	98	99	99	2
	6.4+1.6	99	100	99	4
IB+IIB (4:1)	0.8+0.2	95	-	95	0
	1.6+0.4	97	-	99	0
	3.2+0.8	99	-	99.5	2
	6.4+1.6	100	-	100	3

407797



Tabla 2 Aplicación de emergencia

Prepara- do	Cantidad de aplicación en kg de SA/ha	Acción sobre malas hierbas (<u>Echinochloa</u> y <u>Monochoria</u>), %	Acción sobre el arroz: % de daño
5. IA	0,5 1,0	60 90	0 0
IB	0,5 1,0	75 90	0 0
10. IIIA	0,5 1,0	80 92	0 0
IA+IIIA	0,75+0,5 1,0 +0,5	99 100	0 0
IB"IIIA	0,75+0,5 1,0 +0,5	99,5 99,5	0 0

15. Del resultado se desprende que las mezclas de materia activa conformes al invento no sólo alcanzan mejor acción aditiva contra las malas hierbas, sino que sobre todo en cantidades de aplicación bajas aportan el exterminio casi completo de las malas hierbas Echinochloa, Monochoria, Sagittaria, Eleocharis, Cyperus, Rotala, Lindernia, Vandellia y otras, contenidas y de aparición natural en los cultivos de arroz. El ligero detrimento de los cultivos de arroz que se observa con los herbicidas puros de s-triacina en cantidades de aplicación elevadas queda sorprendentemente excluido en alto grado cuando se usan en mezcla con ditiofosfatos de la fórmula I.

Segunda prueba:

407797^{15 =}

- Para comprobación especial sobre importantes malas hierbas del arroz, en un campo de ensayo con una capa de agua de unos 3 a 5 cms. de altura, desprovisto de malas hierbas brotadas y en el que Echinochloa crus galli y Eleocharis acicularis representan el tipo adventicio más importante, se plantan plantas de arroz de 12 a 15 cms de altura y 3 a 4 semanas de edad, criadas en arrozal.

- Al cabo de 14 días el campo, con las malas hierbas que entretanto han brotado naturalmente, se trata una vez con la materia activa o la mezcla de materia activa (postemergencia). La temperatura externa es de 30°C por término medio.

- La calificación se efectúa a las 4 semanas de la aplicación.

	Preparado	Cantidad de aplicación en kg de SA/ha	Acción contra <u>Echinochloa</u> , en %	Acción contra <u>Eleocharis</u> , en %	Detrimiento de las plantas de arroz, en %
20.	Ia	2.0	90	95	2
	IIa	0.5	60	95	0
	Ia+IIa (4:1)	1.6+0.4	95	100	0
25.	Ib	2.0	95	98	0
	Ib+IIa (4:1)	1.6+0.4	100	100	0

407797 = 16 =



5. La acción de los compuestos individuales con 2,0 y respectivamente 0,5 kg de SA/ha es menor contra las malas hierbas que la de una mezcla 4:1 de materias activas en la que la proporción de los componentes individuales importa sólo 1,6 y respectivamente 0,4 kg de SA/ha.

Tercera prueba:

10. En un campo de experimentación con capa de agua de unos 3 a 5 cm de altura se plantaron plantas de arroz criadas en arrozal, de 3 a 4 semanas de edad (12 a 15 cm de altura).

15. Al cabo de 4 días, antes de la brotación de las malas hierbas de aparición natural, se trató el campo con la materia activa o respectivamente la mezcla de materia activa, formulada como granulado al 7,5 % (preemergencia).

Las evaluaciones al cabo de 6 semanas y el resultado de la cosecha al cabo de 17 semanas fueron:

20.

Preparado	Cantidad de aplicación en kg de SA/ha	Acción general contra las malas hierbas, %	Detrimiento las plantas de arroz, %	Cosecha de arroz, en 1000 kg/ha
Ib	1.0	95	0	3.1
IIIb	0.8	90	0	3.6
25. Ib+IIIb (1:1)	0.5+0.5	99	2	3.8

La acción de los compuestos individuales con 1,0 y respectivamente 0,8 kg de SA/ha es menor contra

407797

= 17 =



- las malas hierbas que la de una mezcla correspondiente 1:1 de materias activas en la que cada proporción es solamente de 0,5 kg de SA/ha. Al mismo tiempo, el empleo de la mezcla de materias activas mejora el rendimiento de la cosecha.

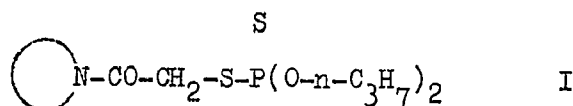
= .. =

N O T A

- Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 15338/71 del 21.10.71.

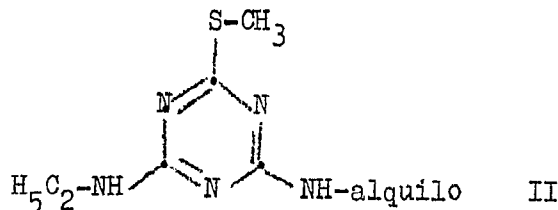
1. Procedimiento para la preparación de composiciones herbicidas sinérgicas, para combatir las malas hierbas en los cultivos de arroz, caracterizado por combinarse una materia activa de la fórmula I

15.



en la que el anillo que contiene N significa un radical ciclohexametenimínico o el grupo 2-metilpiperidílico,

20. con una materia activa, a lo menos, de la fórmula II



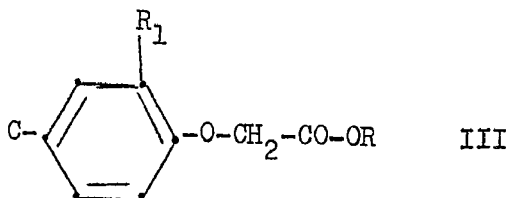
25. en la que

"alquilo" denota un radical alquílico inferior con 2 a 5 átomos de carbono,

407797¹⁸ =



u, opcionalmente una auxina, a lo menos, del tipo del ácido fenoxiacético, de la fórmula III



en la que

R_1 significa un átomo de cloro o el grupo metílico y

10. R_2 significa hidrógeno, un átomo de álcali o un radical alquílico con 1 a 8 átomos de carbono (de preferencia, 1 a 4 átomos de carbono).

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en que la relación ponderal de las sustancias activas I : II y respectivamente I : III se halla en el intervalo de 10:1 a 1:3.

20. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en que la relación ponderal de las sustancias activas I:II y respectivamente I:III se halla en el intervalo de 6:1 a 1:1.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en que se emplea como materia activa de la fórmula II la 2-metiltio-4-etilamino-6-(alfa,beta-dimetilpropilamino)-s-triacina.

25. 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en que se emplea como materia activa de la fórmula II la

407797

= 19 =

20



2-metiltio-4-etilamino-6-tercibutilamino-s-triacina.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en que se emplea como materia activa de la fórmula III el éster isopropílico de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

5. 7. Procedimiento para la preparación de composiciones herbicidas sinérgicas.

8. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 20 de Octubre de 1972.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO