



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	439.025	20 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION	MADRID 1 JUL. 1975	

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
21 NUMERO		
234.651	14 Marzo 1972	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COTC. A07A	412.630

54 TITULO DE LA INVENCION
"Método para preparar una composición herbicida difeniletérica"

71 SOLICITANTE (S)
ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania 19105, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Horst Otto Bayer, Colin Swithenbank y Roy Yanhming Yih

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

U.S. Serial 234.651, U.S. Serial 331.719, U.S. Serial 234.656
U.S. Serial 331.947, 72-8A/71-52A-SPA (division.) EX-GB-IV

POOR
QUALITY

439.025

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania 19105, U.S.A., por "Método para preparar una composición herbicida difeniletérica", con prioridad de la solicitud norteamericana 234.651 de fecha 14 Marzo 1972. - - - - -

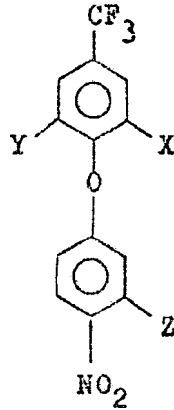
MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la preparación de composiciones herbicidas que contiene nuevos compuestos herbicidas. - - - - -

5. Ciertos éteres de difenilo (o "difeniléteres") han demostrado ser efectivos como agentes para el control de hierbas. Sin embargo, la efectividad herbicida de un éter de difenilo dado no puede predecirse a partir del examen de los grupos substituyentes unidos a los anillos fenilo del éter y
10. con frecuencia los compuestos relacionados estrechamente tienen diferentes capacidades de control de hierbas. Varios éteres de difenilo pueden tener áreas comunes o complementarias de actividad o selectividad y en consecuencia pueden ser, en combinación, de utilidad para el control de varias hierbas

- cuando se aplican en una sola composición. Asimismo, los éteres de difenilo que hasta ahora se han señalado como herbicidas no son totalmente efectivos. Un herbicida ideal debe proporcionar un control selectivo de las hierbas durante toda
5. la temporada de desarrollo y haciendo uso de una sola aplicación a baja dosificación. Debe ser capaz de controlar todas las hierbas comunes, destruyéndolas como semilla, como semilla germinada, como brote o plántulo y como planta en desarrollo. Al mismo tiempo, el herbicida no debe ser fitotóxico
10. para los cultivos o "cosechas" en que se aplica y se debe descomponer o disipar en otra forma, de tal modo que no envenene el suelo permanentemente. Los herbicidas de éter de difenilo conocidos se alejan bastante de este ideal, por lo cual sería conveniente disponer de nuevos herbicidas que fueren más selectivos para el control de plantas indeseables localizadas entre plantas deseables de cultivo o que complementaran los éteres de difenilo conocidos en cuanto a actividad. - - - - -
- 15.

- De acuerdo con la presente invención se provee un
20. método para preparar una composición herbicida, por disposición de un compuesto herbicida en una forma adecuada para dicho fin, por ejemplo con el uso de un vehículo, agente de actividad superficial, agente adhesivo u otro pesticida agrícola sólidos o líquidos, caracterizado por utilizar como compuesto herbicida un éter de difenilo trifluometilsubstituido
25. de la fórmula: - - - - -



(I)

en la cual X es hidrógeno; halógeno, preferentemente flúor o cloro; trihalometilo, preferentemente trifluometilo; alquilo, preferentemente alquilo (C₁-C₄) o superior, preferentemente metilo; o ciano, -

5. Y es halógeno; preferentemente flúor o cloro; trihalometilo, preferentemente trifluometilo; o, excepto en el caso en que X es cloro, hidrógeno, y - - - - -

10. Z es hidrógeno o un grupo o átomo substituyente como se define posteriormente. - - - - -

Cuando Z es distinto de hidrógeno, Y es hidrógeno (incluso cuando X es cloro), halógeno o trihalometilo y X es como se ha definido anteriormente. Cuando Z es distinto de hidrógeno, representa: - - - - -

15. (1) alcoxi, preferentemente alcoxi (C₁-C₆), (2) alcoxialcoxi, preferentemente con de 1 a 4 átomos de carbono en cada porción alcoxi, (3) hidroxialcoxi de preferentemente

- hasta 4 átomos de carbono, (4) carboxialcoxi (-CO₂R) de preferentemente hasta 5 átomos de carbono, (5) carbalcoxialcoxi (-OR'COOR) que contiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono en cada grupo alcoxi, (6) halógeno, preferentemente cloro o flúor, (7) alquiltio, preferentemente de hasta 4 átomos de carbono, (8) alquilo, preferentemente de hasta 4 átomos de carbono, (9) amino substituido con un dialquilcarbamilo (preferentemente con hasta 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo), contribuyendo uno o dos grupos alquilo preferentemente a un total de hasta 6 átomos de carbono [por ejemplo un grupo (C₁-C₄) alquil- o di(C₁-C₃alquil)-amino], un grupo alquilcarbonilo, preferentemente de hasta 4 átomos de carbono o un grupo carbalcoxi (-CO₂R), preferentemente de hasta 5 átomos de carbono, (10) carboxi, (11) carbalcoxi, preferentemente de 2-5 átomos de carbono, (12) carboxialquilo (-R'CO₂H), preferentemente de 2-4 átomos de carbono o (13) carbalcoxialquilo (-R'CO₂R), preferentemente con hasta 6 átomos de carbono. - - - - -

Alternativamente, cuando Z es distinto de hidrógeno, representa: - - - - -

- (1) un grupo alcoxi, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, substituido con un átomo de halógeno, un alquilamino que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono, un trihaloalquilo, preferentemente trifluometilo, un alquilcarbonilo, preferentemente alquilcarbonilo (C₁-C₄), un alquilcarbonilo halo substituido, preferentemente alquilcarbonilo (C₁-C₄), un epoxi, un alquiltio, preferentemente alquil

- tfo (C_1-C_4), un alquilsulfonilo, un carbamofilo, mono- o di- (C_1-C_4)alquilcarbamofilo, (2) un grupo dihidroxialcoxi, (3) un grupo amino substituido en que los substituyentes forman un grupo heterocíclico, tal como piperidino, piperacino, morfolino o pirrolidinilo, (4) alquil(hidroxialquil- o alquilcarbamoil)amino, (5) alquilcarbamoilamino que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono en el grupo alquilo, (6) dialquilcarbonilamino, que tiene preferentemente hasta 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo, (7) amino substituido en que uno o ambos hidrógenos están reemplazados por hidroxialquilo, preferentemente hidroxialquilo (C_1-C_6), haloalquilo, preferentemente haloalquilo (C_1-C_6), alcoxialquilo, preferentemente alcoxialquilo de hasta 6 átomos de carbono, haloalquilcarbonilo, preferentemente haloalquilcarbonilo (C_1-C_4), o alquiltiocarbonilo, preferentemente alquiltiocarbonilo (C_1-C_4), (8) ciano, (9) alcanoiloxi ($-OCOR$), preferentemente alcanoiloxi (C_2-C_4), opcionalmente substituido con un átomo de halógeno, (10) carbamoiloxi ($-OCONH_2$), (11) alquil- o dialquilcarbamoiloxi ($-OCONHR$, $-OCONR_2$), que tienen cada uno hasta 6 átomos de carbono, (12) carboxi en forma de sal, (13) carboxialquilo, preferentemente carboxialquilo de hasta 4 átomos de carbono, en forma de sal o (14) alquilo, preferentemente alquilo (C_1-C_4), substituido con un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi (C_1-C_4) o un átomo de halógeno, preferentemente cloro. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En las anteriores definiciones de los substituyentes Z, R representa un grupo alquilo y R' representa un gru-

po alquileno bivalente. La porción alquilo o alquileno de los sustituyentes X y Z pueden ser de cadena recta o ramificada. - - - - -

5. Cuando la Z de la Fórmula I es hidrógeno, X es típicamente halógeno o ciano e Y es halógeno o, excepto en el caso en que X sea cloro, hidrógeno. Por ejemplo, X puede ser flúor o bromo e Y hidrógeno. - - - - -

10. Cuando la Z de la Fórmula I es distinta de hidrógeno, X es típicamente cloro, Y es hidrógeno y Z es (1) alcoxi (C_1-C_6), por ejemplo etoxi, (2) carbalcoxi que tiene preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono o (3) carbalcoxialcoxi, por ejemplo (1-carbetoxi)etoxi. - - - - -

Los ejemplos de los compuestos utilizados según la invención incluidos por la Fórmula I comprenden: - - - - -

15. LISTA A

- éter de alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-4-nitrofenilo, - - -
éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluo-p-tolil-4-nitrofenilo, -
éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-4-nitrofenilo,
éter de alfa, alfa, alfa-trifluo-2-yodo-p-tolil-4-nitrofenilo,
20. éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -
éter de 2-cloro-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluo-p-tolil-4-nitrofenilo, - - - - -

- éster de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-nitrofenilo,
éster de 2-ciano-6,alfa,alfa,alfa-tetrafluo-p-tolil-4-nitrofe
nilo, - - - - -
5. éter de 2-ciano-6-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-ni-
trofenilo, - - - - -
- éster de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluo-2,4-xilil-
4-nitrofenilo, - - - - -
- éster de 6-cloro-alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluo-
2,4-xilil-4-nitrofenilo, - - - - -
10. éter de alfa⁴,alfa⁴,alfa⁴-trifluo-2,4-xilil-4-nitrofenilo, -
éster de 2-butil-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-nitrofeni-
lo, - - - - -
- éster de 2-cloro-6-etil-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-ni-
trofenilo, - - - - -
15. LISTA B
- éster de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-nitro-m-to-
lilo, - - - - -
- éster de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-butil-4-ni-
trofenilo, - - - - -
20. éter de 2,alfa,alfa,alfa-tetrafluo-p-tolil-4-nitro-3-n-propo
xifenilo, - - - - -
- éster de 2-cloro-6,alfa,alfa,alfa-tetrafluo-p-tolil-3-metil-
tío-4-nitrofenilo, - - - - -
25. éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-etoxi-4-ni-
trodifenilo, - - - - -
- éster de alfa,alfa,alfa-trifluo-2-yodo-p-tolil-3-etoxi-4-ni-
trofenilo, - - - - -
- éster de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-4-nitro-
3-n-propoxifenilo, - - - - -
30. éter de alfa,alfa,alfa,alfa',alfa',alfa'-hexafluo-2,4-xilil-
3-n-butoxi-4-nitrofenilo, - - - - -

- éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-etoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-6-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-4-nitro-3-n-propoxifenilo, - - - - -
5. éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-carboxi-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2,6-dibromo-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-metoxi-metoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
10. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2-hidroxi-etoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluo-p-tolil-4-nitro-3-n-propilaminofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-dimetilamino-4-nitrofenilo, - - - - -
15. éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-carbetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-carbetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
20. éter de 2-etil-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2-carboxi-etoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluo-2,4-xilil-3-carbetoximetil-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2-carboxi-propil)-4-nitrofenilo, - - - - -
25. éter de 2, alfa, alfa, alfa-tetrafluo-p-tolil-3-carbetoximetoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(3,3-dietilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -
30. éter de 2-cloro-6-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-acetamido-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-carbetoxiamino-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-cloro-4-ni-
trofenilo, - - - - -

LISTA C

5. éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-propil-4-ni-
trofenilo, - - - - -
- éter de 2,6-dicloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2,2,2-
trifluo)etoxi-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-acetoxi-4-
nitrofenilo, - - - - -
10. éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-
3-(2-hidroxi-etilamino)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-morfolino-
4-nitrofenilo, - - - - -
15. éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(N-metilcar-
bamiloxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-6, alfa, alfa, alfa-tetrafluoro-p-tolil-3-propio-
namido-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-cloroaceta-
mido-4-nitrofenilo, - - - - -
20. éter de alfa⁴, alfa⁴, alfa⁴-trifluoro-2,4-xilil-3-(2,3-epoxipro-
poxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2,3-dihi-
droxi-propoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
25. éter de 2-ciano-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2-metil-tio-
etoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-cloro-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(1-etil-3-
metilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -
- éter de 2-bromo-alfa, alfa, alfa-trifluo-p-tolil-3-(2-metil-sul-
foniletoxi)-4-nitrofenilo, - - - - -
30. éter de alfa, alfa, alfa, alfa', alfa', alfa'-hexafluoro-2,4-xilil-
3-(3-metilureído)-4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-etiltiocar-
bonilamido-4-nitrofenilo, - - - - -

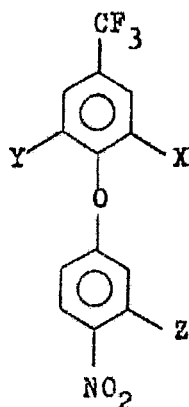
éter de 2-ciano-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-ciano-4-ni-
trofenilo, - - - - -

5. éter de 2,6-dicloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-carboxi-
4-nitrofenilo, - - - - -

éter de 2-cloro-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-(1-carbamoi-
l etoxi)-4-nitrofenilo y - - - - -

10. éter de 2-bromo-alfa,alfa,alfa-trifluo-p-tolil-3-(3-oxobuto-
xi)-4-nitrofenilo - - - - -

En su aspecto reivindicado, la invención se refie-
re a un método para preparar una composición herbicida, ca-
racterizado por partir de un éter de difenilo trifluometil-
substituido de la fórmula - - - - -



15. en que X es hidrógeno, halógeno, trihalometilo, alquilo o
ciano, Y es hidrógeno, halógeno o trihalometilo y Z es (1)
alcoxi, (2) alcoxialcoxi, (3) hidroxialcoxi, (4) carboxialco-
xi, (5) carbalc oxialcoxi, (6) halógeno, (7) alquiltío, (8)
alquilo, (9) amino substituido con un grupo dialquilcarbamoi-
l
20. lo, uno o dos grupos alquilo, un grupo alquilcarbonilo o un

grupo carbalcoxi, (10) carboxi, (11) carbalcoxi, (12) carbo-
xialquilo o (13) carbalcoxialquilo, y por darle una forma her-
bicidamente eficaz, eventualmente con el uso de un vehículo,
agente de actividad superficial, agente adhesivo u otro pes-
5. tida agrícola sólido y/o líquido. - - - - -

Más particularmente, dicho método se caracteriza
porque X es hidrógeno, halógeno, trifluometilo, alquilo(C₁-C₄)
o ciano e Y es hidrógeno, halógeno o trifluometilo, - - - -

La composición herbicida preparada según la inven-
10. ción permite controlar, es decir impedir el crecimiento o su-
primir completamente, las malezas o malas hierbas en un me-
dio en el que crezcan, por aplicación de composición herbici-
da (a) al medio en que crezcan antes de la salida o brotado
de las malas hierbas del mismo o (b) a las plántulas de male-
15. zas en un medio en que crezcan, aplicándose en una cantidad
suficiente para controlar el crecimiento de las malezas,
aplicándose como agente herbicida activo un compuesto como
el definido por la fórmula I. Usualmente, el medio de creci-
miento contiene o debe recibir la siembra de una cosecha
20. agronómica. - - - - -

Los nuevos éteres difenólicos utilizados según la
presente invención son de utilidad tanto como herbicidas an-
tes del brote (brotado) como después del mismo. Los herbici-
das de prebrote se utilizan generalmente para el tratamiento
25. del suelo en que debe plantarse la cosecha deseada mediante
la aplicación antes de la siembra, durante la siembra o, en

la mayor parte de los casos, después de la siembra y antes de que brote la cosecha. Los herbicidas de postbrote son aquéllos que se aplican después de que las plantas han brotado y durante su período de desarrollo o crecimiento. - - - -

5. Entre las cosechas en que pueden aplicarse ventajosamente los éteres difenólicos utilizados según la invención son de mencionar las de algodón, soja, cacahuete, cártamo, habas, guisantes, zanahoria, maíz, trigo y otras cosechas de cereales. - - - - -

10. Los éteres difenólicos utilizados en la invención pueden emplearse para el control de hierbas ("malas hierbas") en cosechas de arroz. Cuando se emplean en las cosechas de arroz transplantado, los éteres pueden aplicarse antes o después del brote de las hierbas, es decir, pueden aplicarse al medio de crecimiento de las plantas transplantadas antes de que las hierbas hayan brotado o cuando se encuentran en sus primeras etapas de crecimiento. Los éteres pueden aplicarse al medio de crecimiento antes o después de que el arroz se haya transplantado al medio. - - - - -

20. Los éteres de difenilo utilizados según la invención se pueden aplicar en cualquier cantidad que proporcione el control requerido de las hierbas. Una dosis preferida para la aplicación de los herbicidas preparados según la invención es la de aproximadamente 0,112 hasta cerca de 13,4 y, más preferentemente, desde aproximadamente 0,28 hasta cerca de 4,48 kg de éter de difenilo por hectárea. - - - - -

Bajo algunas condiciones, los éteres de difenilo utilizados en la invención se pueden incorporar convenientemente en el suelo o en otro medio de crecimiento antes de plantar la cosecha. Esta incorporación puede efectuarse mediante métodos convencionales, incluyendo el mezclado simple con el suelo, aplicación del éter difenílico en la superficie del suelo y luego laborado del suelo hasta la profundidad deseada, o mediante el empleo de un medio de transporte o vehículo líquido para lograr la penetración e impregnación requeridas. - - - - -

El éter difenílico utilizado en la invención se puede aplicar al medio de crecimiento o a las plantas por tratar como componente de una composición o formulación herbicida que también incluye un vehículo de aceptación agrícola. Este último representa cualquier sustancia que pueda utilizarse para disolver, dispersar o difundir el compuesto herbicida en la composición sin alterar negativamente la efectividad del compuesto herbicida y que por si mismo no tenga efectos nocivos en el suelo, equipo, cosecha o medio agrícola. Las mezclas de los difeniléteres utilizados en la invención también se pueden utilizar en cualquiera de estas formulaciones de herbicidas. Las composiciones herbicidas pueden ser formulaciones sólidas o líquidas o a modo de soluciones. Por ejemplo, los éteres de difenilo pueden formularse como polvos humectables, concentrados emulsificables, polvos, formulaciones granulares, aerosoles o emulsiones concentradas que puedan fluir. En tales formulaciones, los compues

tos se diluyen con un vehículo líquido o sólido y, cuando se desee, pueden incorporarse agentes tensoactivos adecuados. -

- Con frecuencia y particularmente en las aplicaciones de postbrotado es conveniente el uso de materiales auxiliares, tales como los agentes humectantes, agentes de dispersión, agentes de propagación, fijadores y adhesivos, según las prácticas agrícolas. Como ejemplos de materiales auxiliares que se utilizan comúnmente en la tecnología son de mencionar los que se indican en la publicación de John W. McCutcheon, Inc., "Anuario de Detergentes y Emulsificantes".
- 5.
 - 10.

- Los compuestos de éter difenílico utilizados en la invención se pueden disolver en un solvente o disolvente apropiado. Como ejemplos de los solventes que son de utilidad para la práctica de la invención se tienen los alcoholes, cetonas, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, dimetilformamida, dioxano y sulfóxido de dimetilo. También se pueden utilizar las mezclas de estos solventes. La concentración de la solución puede variar desde aproximadamente 2% hasta cerca de 98% en peso, siendo un intervalo preferido el de aproximadamente 25% hasta cerca de 75% en peso.
- 15.
 - 20.

- Para la preparación de los concentrados emulsificables, el éter difenílico se puede disolver en solventes orgánicos, tales como el benceno, tolueno, xileno, naftaleno metilado, aceite de maíz, aceite de pino, *o*-diclorobenceno, isoforona, ciclohexanona u oleato de metilo, o en mezcla de
- 25.

- estos solventes junto con un agente de emulsificación que permita la dispersión en agua. Los emulsificantes adecuados incluyen, por ejemplo, los derivados de óxido de etileno de alquilfenoles o alcoholes de cadena larga, mercaptanos, ácidos carboxílicos y aminas reactivas y alcoholes polihídricos esterificados parcialmente. Los sulfatos o sulfonatos solubles en solventes, tales como las sales de metal alcalinotérrico o las sales de amina de alquilbencensulfonatos y de sulfatos de sodio de alcohol graso, con propiedades tensoactivas, pueden utilizarse como emulsificantes, ya sea solos o junto con un producto de reacción del óxido de etileno. Los concentrados de emulsión fluidos se formulan de manera similar a los concentrados emulsificables e incluyen, además de los componentes anteriores, agua y un agente de estabilización tal como un derivado de celulosa soluble en agua o una sal de ácido poliacrílico soluble en agua. La concentración del ingrediente activo en los concentrados emulsificables es normalmente de aproximadamente 10% a 60% en peso y en los concentrados de emulsión fluidos puede llegar a ser tan alta como aproximadamente 75% en peso. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los polvos humectables adecuados para el rociado o pulverización se pueden preparar mediante mezclado del componente con un sólido finamente dividido, tal como las arcillas, silicatos y carbonatos inorgánicos y sílices, e incorporando agentes de humectación, agentes fijadores y/o agentes dispersantes en tales mezclas. La concentración de ingredientes activos en tales formulaciones es normalmente desde apro
- 25.

ximadamente 20% hasta 98%, preferentemente desde aproximadamente 40% hasta 75% en peso. El agente de dispersión puede formar aproximadamente el 0,5% hasta cerca del 3% en peso de la composición y el agente de humectación puede constituir desde aproximadamente 0,1% hasta cerca de 5% en peso de la composición. - - - - -

Los polvos se pueden preparar mediante el mezclado de los éteres utilizados según la invención con sólidos inertes finamente divididos que pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los materiales de utilidad para este propósito incluyen, por ejemplo, harinas botánicas, sílices, silicatos, carbonatos y arcillas. Uno de los métodos adecuados para la preparación de polvos consiste en diluir un polvo humectable con un vehículo finamente dividido. Se constituyen usualmente concentrados de polvo que contienen cerca de 20% a 80% en peso del ingrediente activo y posteriormente se diluyen a la concentración de uso de hasta cerca de 1% a 10% en peso. - - - - -

Las formulaciones granulares se pueden preparar por impregnación de un sólido tal como tierra Fuller granular, vermiculita, mazorca de maíz triturada, cáscara de semilla, incluyendo el salvado u otras cáscaras de granos, o materiales semejantes. Una solución de uno o más de los éteres difenlicos en un solvente orgánico volátil se puede rociar o mezclar con el sólido granular y posteriormente eliminar el solvente por evaporación. El material granular puede tener cualquier tamaño adecuado, siendo el tamaño preferido el

de 16 a 60 mallas (serie de tamices normalizados US.). El éter difenílico normalmente constituye desde aproximadamente 2% hasta cerca de 15% de la formulación granular. - - - - -

- Los éteres de difenilo utilizados según la invención también se pueden mezclar con fertilizantes o materiales de fertilización antes de su aplicación. En un tipo de composición fertilizante sólida en que se pueden emplear los éteres de difenilo, las partículas del fertilizante o del material de fertilización, tal como el sulfato de amonio, nitrato de amonio o fosfato de amonio, se pueden recubrir con uno o más de los éteres. Los éteres de difenilo sólidos y el material fertilizante sólido también se pueden mezclar en un equipo para tal efecto o pueden incorporarse con los fertilizantes en las formulaciones granulares. Puede utilizarse cualquier proporción relativa del éter de difenilo y del fertilizante que sea adecuada para las cosechas y hierbas por tratar. El éter de difenilo generalmente se encuentra en la proporción de aproximadamente 5% hasta cerca de 25% en peso de la composición fertilizante. Estas composiciones proporcionan materiales fertilizantes que promueven el crecimiento rápido de las plantas deseadas y que al mismo tiempo controlan el crecimiento de las plantas indeseables. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los éteres de difenilo utilizados según la invención pueden aplicarse como rociados herbicidas mediante los métodos convencionales, tal como los rociados hidráulicos de alto volumen, rociados de bajo volumen, rociado con chorro de aire, rociados aéreos y polvos. Para la aplicación de vo-
- 25.

lúmenes bajos generalmente se utiliza una solución del compuesto. La dilución y dosis de aplicación depende normalmente de factores tales como el tipo de equipo utilizado, el método de aplicación, el área por tratar y el tipo y etapa de desarrollo de las hierbas. - - - - -

5.

Para algunas aplicaciones, pudiera ser conveniente incorporar uno o más herbicidas diferentes junto con los éteres de difenilo. Como ejemplos de herbicidas diferentes que pueden incorporarse para proporcionar ventajas y efectividad adicionales son de mencionarse los siguientes: - - - - -

10.

LISTA D

Acidos carboxílicos y derivados

- ácido 2,3,6-triclorobenzoico y sus sales, - - - - -
- ácido 2,3,5,6-tetraclorobenzoico y sus sales, - - - - -
- 15. ácido 2-metoxi-3,5,6-triclorobenzoico y sus sales, - - - -
- ácido 2-metoxi-3,6-diclorobenzoico y sus sales, - - - - -
- ácido 2-metil-3,6-diclorobenzoico y sus sales, - - - - -
- ácido 2,3-dicloro-6-metilbenzoico y sus sales, - - - - -
- ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres, - - -
- 20. ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético y sus sales y ésteres, -
- ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético y sus sales y ésteres, -
- ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)-propiónico y sus sales y ésteres, - - - - -
- ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres,

- ácido 4-(2-metil-4-clorofenoxi)-butírico y sus sales y ésteres, - - - - -
- ácido 2,3,6-triclorofenilacético y sus sales, - - - - -
- ácido 3,6-endoxohexahidroftálico, - - - - -
5. 2,3,5,6-tetraclorotereftalato de dimetilo, - - - - -
- ácido tricloroacético y sus sales, - - - - -
- ácido 2,2-dicloropropiónico y sus sales, - - - - -
- ácido 2,3-dicloroisobutírico y sus sales. - - - - -

Derivados del ácido carbámico

10. N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato de etilo, - - - - -
- N,N-di-(n-propil)-tiolcarbamato de propilo, - - - - -
- N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato de etilo, - - - - -
- N-etil-N-(n-butil)-tiolcarbamato de propilo, - - - - -
- N,N-dietilditiocarbamato de 2-cloroalilo, - - - - -
15. Sales de ácido N-metilditiocarbámico, - - - - -
- 1-hexametileniminacarbatiolato de etilo, - - - - -
- N-fenilcarbamato de isopropilo, - - - - -
- N-(m-clorofenil)-carbamato de isopropilo, - - - - -
- N-(m-clorofenil)-carbamato de 4-cloro-2-butililo, - - - - -
20. N-(3,4-diclorofenil)-carbamato de metilo. - - - - -

Fenoles

- dinitro-o-(sec-butil)-fenol y sus sales, - - - - -

pentaclorofenol y sus sales. - - - - -

Ureas substituidas

- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, - - - - -
- 3-fenil-1,1-dimetilurea, - - - - -
- 5. 3-(3,4-diclorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea, - - - - -
- 3-(4-clorofenil)-3-metoxi-1,1-dimetilurea, - - - - -
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-n-butil-1-metilurea, - - - - -
- 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metilurea, - - - - -
- 3-(4-clorofenil)-1-metoxi-1-metilurea, - - - - -
- 10. 3-(3,4-diclorofenil)-1,1,3-trimetilurea, - - - - -
- 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dietilurea, - - - - -
- dicloralurea. - - - - -

Triacinas substituidas

- 2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triacina, - - - - -
- 15. 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina, - - - - -
- 2-cloro-4,6-bis(metoxipropilamino)-s-triacina, - - - - -
- 2-metoxi-4,6-bis(isopropilamino)-s-triacina, - - - - -
- 2-cloro-4-etilamino-6-(3-metoxipropilamino)-s-triacina, - -
- 2-metilmercapto-4,6-bis(isopropilamino)-s-triacina, - - - -
- 20. 2-metilmercapto-4,6-bis(etilamino)-s-triacina, - - - - -
- 2-metilmercapto-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina, - -

- 2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triacina, - - - - -
2-metoxi-4,6-bis(etilamino)-s-triacina, - - - - -
2-metoxi-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triacina, - - - - -
5. 2-metilmercapto-4-(2-metoxietilamino)-6-isopropilamino-s-
triacina. - - - - -

Derivados de éter difenílico

- éter de 2,4-dicloro-4'-nitrodifenilo, - - - - -
éter de 2,4,6-tricloro-4'-nitrodifenilo, - - - - -
éter de 2,4-dicloro-6-fluo-4'-nitrodifenilo, - - - - -
10. éter de 3-metil-4'-nitrodifenilo, - - - - -
éter de 3,5-dimetil-4'-nitrodifenilo, - - - - -
éter de 2,4'-dinitro-4-trifluometildifenilo, - - - - -
éter de 2,4-dicloro-3'-metoxi-4'-nitrodifenilo. - - - - -

Anilidas

15. N-(3,4-diclorofenil)-propionamida, - - - - -
N-(3,4-diclorofenil)-metacrilamida, - - - - -
N-(3-cloro-4-metilfenil)-2-metilpentanamida, - - - - -
N-(3,4-diclorofenil)-trimetilacetamida, - - - - -
N-(3,4-diclorofenil)-alfa,alfa-dimetilvaleramida, - - - - -
20. N-isopropil-N-fenilcloroacetamida, - - - - -
N-n-butoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida, - - - - -
N-n-metoximetil-N-(2,6-dietilfenil)-cloroacetamida. - - - - -

Uracilos

- 5-bromo-3-s-butil-6-metiluracilo, - - - - -
- 5-bromo-3-ciclohexil-1,6-dimetiluracilo, - - - - -
- 3-ciclohexil-5,6-trimetilenuracilo, - - - - -
- 5. 5-bromo-3-isopropil-6-metiluracilo, - - - - -
- 3-ter-butil-5-cloro-6-metiluracilo. - - - - -

Nitrilos

- 2,6-diclorobenzonitrilo, - - - - -
- difenilacetnitrilo, - - - - -
- 10. 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, - - - - -
- 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo. - - - - -

Otros herbicidas orgánicos

- 2-cloro-N,N-dialilacetamida, - - - - -
- N-(1,1-dimetil-2-propinil)-3,5-diclorobenzamida, - - - - -
- 15. hidracida maleica, - - - - -
- 3-amino-1,2,4-triazol, - - - - -
- metanarsonato monosódico, - - - - -
- metanarsonato disódico, - - - - -
- N,N-dimetil-alfa,alfa-difenilacetamida, - - - - -
- 20. N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-trifluometilanilina, - - - - -
- N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilanilina, - - - - -

- N,N-di-(n-propil)-2,6-dinitro-4-metilsulfonilanilina, - - -
O-(2,4-diclorofenil)-O-metilisopropilfosforamidotioato, - -
ácido 4-amino-3,5,6-tricloropicolínico, - - - - -
2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, - - - - -
5. di-(metoxitiocarbonil)-disulfuro, - - - - -
3-isopropil-1H-2,1,3-benzotiadiazin-(4)3H-ona-2,2-dióxido, -
sales de 6,7-dihidropiridol(1,2-a:2',1'-c)-piracidinio, - -
sales de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridinio, - - - - -
3,4,5,6-tetrahidro-3,5-dimetil-2-tío-2H-1,3,5-tiadiazina. -

10. Cuando se hace uso de mezclas de herbicidas, las proporciones relativas que se utilizan dependen de la cosecha o cultivo a tratar y del grado requerido de selectividad en el control de hierbas. - - - - -

15. Los éteres de 4-trifluometil-4'-nitrofenilo utilizados según esta invención pueden prepararse por cualquier proceso conocido en sí para compuestos análogos, por ejemplo por medio de un proceso que incluye la etapa de hacer reaccionar a elevada temperatura un halobenceno substituido adecuado, particularmente un benceno clorado o fluorado, con
20. (a) un compuesto fenólico adecuado, tal como un fenol substituido, por ejemplo resorcinol, en presencia de un agente alcalino o (b) una sal de potasio o sodio de tal compuesto fenólico. En la patente española 412.630 del mismo solicitante, se describen métodos para la preparación de éteres em-

pleados en esta invención. - - - - -

En la siguiente tabla I se identifican éteres de difenilo típicos que pueden utilizarse según la invención con sus puntos de fusión y análisis elementales. Los compuestos indicados en la Tabla I que tienen el sufijo "Z" son compuestos en que Z es distinto de hidrógeno. - - - - -

5.

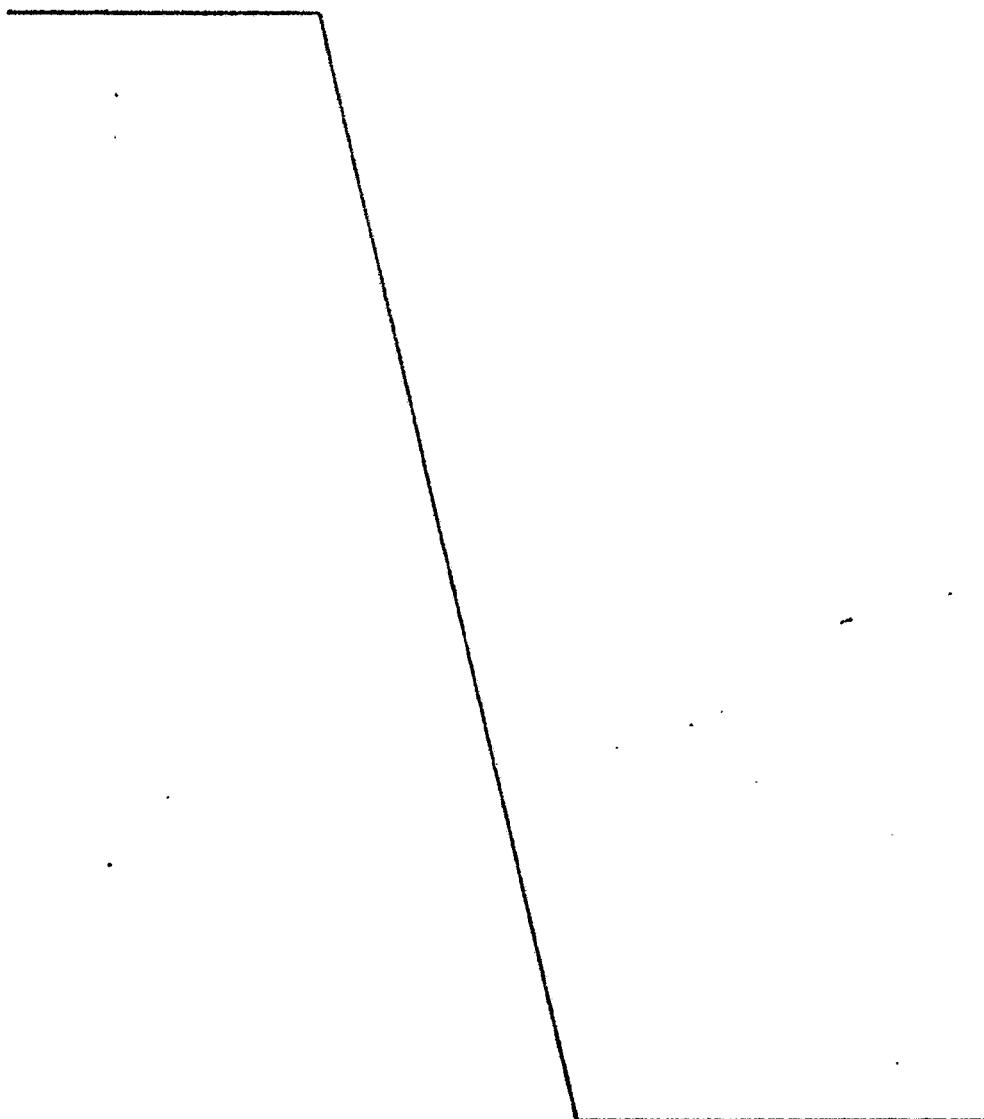
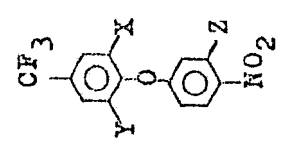



TABLA I

Eteres de difenilo - Datos físicos



Eje plo	X	Y	Z	p.f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl	%F	
1Z	H	H	OC ₂ H ₅	72-75	hallado calculado	54,67 55,05	3,75 3,70	4,19 4,28		15,25 17,42
2Z	Cl	H	OCH ₃	95-100	hallado calculado	48,78 48,33	2,89 2,61	4,01 4,03	9,65 10,20	14,91 16,40
3Z	Cl	H	OC ₂ H ₅	83-84	hallado calculado	49,85 49,80	3,33 3,07	3,68 3,87	9,90 9,80	15,51 15,75
4Z	Cl	H	OC ₃ H ₇ - <u>1</u>	49,5-51	hallado calculado	51,02 51,18	3,58 3,49	3,52 3,73	9,62 9,42	15,58 15,16
5Z	Cl	H	OC ₃ H ₇ - <u>2</u>	75-76	hallado calculado	51,36 51,18	3,60 3,49	3,62 3,73	9,34 9,42	15,00 15,16
6Z	Cl	H	OC ₄ H ₉ - <u>2</u>	51-52	hallado calculado	52,07 52,42	4,03 3,88	3,38 3,59	9,28 9,10	14,65 14,63
7Z	CN	H	OC ₂ H ₅	143-145	hallado calculado	54,84 52,18	3,36 3,01	8,01 7,61		15,85 15,48
8Z	CN	H	OC ₃ H ₇ - <u>2</u>	96,5-98	hallado calculado	55,70 55,74	3,65 3,58	7,56 7,65		15,56
9Z	CN	H	CH ₃	86-88,5	hallado calculado	55,95 55,90	2,80 2,81	8,62 8,72		17,68 17,69

TABLA I (cont.)

Ejem plo	X	Y	Z	P.f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl		
10Z	Cl	H	OCH ₂ CF ₃	78-80	hallado calculado	43,30 43,35	1,77 1,94	3,22 3,37	8,60 8,54	27,60 27,40
11Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ OH	76-77	hallado calculado	47,53 47,70	2,92 2,94	3,55 3,71	9,88 9,38	14,98 15,09
12Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	62-64	hallado calculado	50,75 50,32	3,82 3,73	3,37 3,45	8,48 8,74	14,00 14,05
13Z	Cl	H	OCOCH ₃	85-89	hallado calculado	47,82 47,90	2,50 2,42	3,65 3,73	9,58 9,44	14,79 15,20
14Z	Cl	H	NHC ₂ H ₅	82-83	hallado calculado	50,01 49,94	3,23 3,35	7,82 7,77	9,95 9,83	15,48 15,80
15Z	Cl	H	N(CH ₃) ₂	62-83	hallado calculado	50,27 49,97	3,45 3,35	7,95 7,77	9,62 9,83	15,50 15,80
16Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅) ₂	*170°C/0,01 mm	hallado calculado	52,80 52,50	3,89 4,15	7,10 7,20	9,25 9,12	14,58 14,68
17Z	Cl	H	NHCH ₂ CH ₂ OH	85-87	hallado calculado	46,22 47,82	3,33 3,21	7,06 7,44	8,50 9,42	15,30 15,13
18Z	Cl	H	OCH ₂ CO ₂ H	94-96	hallado calculado	45,96 46,00	2,21 2,32	3,71 3,57	9,17 9,05	13,99 14,56
19Z	Cl	H	OCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	76-77	hallado calculado	48,49 48,60	2,93 3,13	3,25 3,34	8,58 8,46	13,65 13,62
20Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ H	108-109	hallado calculado	47,34 47,35	2,63 2,73	3,52 3,45	8,78 8,73	13,70 14,05
21Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ C ₂ H ₅	71-72,5	hallado calculado	49,78 49,85	3,40 3,49	3,07 3,23	8,31 8,18	12,90 13,15
22Z	Cl	H		*180-185°C/0,04 mm	hallado calculado	50,61 50,70	3,39 3,50	6,80 6,96	8,95 8,80	13,71 14,15

* punto de ebullición

TABLA I (cont.)

Ejem plo	X	Y	Z	p.f. (°C)	Análisis					
					%C	%H	%N	%Cl	%F	
23Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ COCH ₃	74-76	hallado calculado	50,44 50,60	3,27 3,25	3,36 3,47	8,81 8,75	14,49 14,12
24Z	Cl	H	OCH(CH ₃)COCH ₃	aceite	hallado calculado	48,07 50,60	3,26 3,25	3,17 3,47	8,18 8,75	14,26 14,12
25Z	Cl	H	OCNHCH ₃	85-88	hallado calculado	45,57 46,10	3,21 2,58	8,02 7,18	9,48 9,08	14,76 14,60
26Z	Cl	H	NHCOC ₂ H ₅	aceite	hallado calculado	49,50 49,40	3,14 3,12	7,01 7,20	9,12 9,12	14,71 14,68
27Z	Cl	H	NHCOCH ₂ Cl	aceite	hallado calculado	44,51 44,03	1,85 2,22	6,60 6,85	17,34 17,33	14,90 13,93
28Z	Cl	H	CH ₃	≈135°C/0,08 mm	hallado calculado	50,91 50,70	2,81 2,73	4,31 4,22	10,63 10,69	16,95 17,19
29Z	Cl	H	Cl	≈153°C/0,24 mm	hallado calculado	44,15 44,34	1,58 1,72	4,09 3,98	18,13 20,14	18,48 16,19
30Z	Cl	H	OCH ₂ CHCH ₂	49-53	hallado calculado	47,88 49,30	2,50 2,84	3,32 3,60	10,58 9,11	14,82 14,63
31Z	Cl	H	OCH ₂ CHOHCH ₂ OH	59-64	hallado calculado	47,49 49,00	3,32 3,35	3,35 3,58	8,88 9,05	14,73 14,58
32Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ SCH ₃	42-45	hallado calculado	47,09 47,12	2,95 3,21	3,34 3,44	8,80 8,69	14,05 13,98
33Z	Cl	H	N(C ₃ H ₇ -m) ₂	aceite	hallado calculado	54,04 54,75	4,62 4,84	6,34 6,72	8,71 8,50	13,55 13,67
34Z	Cl	H	OCH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	127,5-129,5	hallado calculado	43,53 43,69	2,71 2,98	2,99 3,19	8,27 8,06	13,19 12,96
35Z	Cl	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	aceite	hallado calculado	48,95 49,18	3,65 3,61	7,18 7,17	9,29 9,07	14,87 14,59

* punto de ebullición

TABLA I (cont.)

Ejem pico	X		Z	p. f. (°C)	Análisis					
	Y	H			N	%C	%H	%N	%Cl	%F
36Z	Cl	H	NHCONHCH ₃	204-208	hallado calculado	46,52 46,22	2,56 2,85	10,76 10,78	9,40 9,10	14,47 14,53
37Z	Cl	H	NHCOSC ₂ H ₅	111-112	hallado calculado	45,76 45,66	2,88 2,88	6,77 6,66	8,58 8,42	13,24 13,55
38Z	Cl	H	N(COSC ₂ H ₅) ₂	99-100	hallado calculado	45,08 44,84	3,14 3,17	5,53 5,50	7,20 6,97	11,03 11,20
39Z	Cl	H	CN	95-103	hallado calculado	49,92 49,05	1,82 1,77	7,68 8,18	11,57 10,35	15,69 16,65
40Z	Cl	H	CO ₂ H	140-150	hallado calculado	46,26 46,50	1,86 1,95	3,45 3,87	11,03 9,82	14,48 15,78
41Z	Cl	H	CO ₂ CH ₃	aceite	hallado calculado	47,77 47,90	2,64 2,42	3,48 3,73	10,49 9,45	12,93 15,20
42Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CO ₂ CH ₃	68-70	hallado calculado	48,58 48,60	2,98 2,98	3,15 3,35	6,58 6,43	13,73 13,58
43Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CONH ₂	108-111	hallado calculado	47,61 47,50	3,21 2,99	6,70 6,93	8,98 8,78	14,37 14,10
44Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CONHCH ₃	121-126	hallado calculado	48,68 48,80	3,53 3,37	6,54 6,70	8,78 8,48	13,72 13,62
45Z	Cl	H	OCH(CH ₃)CON(CH ₃) ₂	83-85	hallado calculado	50,17 50,00	3,78 3,73	6,25 6,48	8,37 8,20	13,22 13,18
46Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ OH		hallado calculado	50,44 50,27	3,99 4,10	6,92 6,89	8,76 8,86	14,08 14,18
47Z	Cl	H	N(C ₂ H ₅)CONHCH ₃	127,5-128,5	hallado calculado	49,51 48,87	3,91 3,62	9,95 10,06	8,64 8,49	12,60 13,64
48Z	Cl	Cl	OC ₂ H ₅	100,5-102	hallado calculado	45,26 45,47	2,43 2,54	3,36 3,54	18,00 17,90	12,33 14,39

Los siguientes Ejemplos A-D muestran las propiedades herbicidas de los éteres de difenilo utilizados según la invención. - - - - -

EJEMPLO A

5. Este ejemplo muestra la actividad herbicida de los éteres de difenilo utilizados según la invención en contra de hierbas comunes. Utilizando el proceso que se describe después, los éteres de difenilo se evaluaron para el control de las siguientes hierbas: - - - - -

10. A 11,2 kg/Ha
Monocotiledóneas

hierba de corral (Echinochloa crusgalli)

hierba rastrera (Digitaria spp.)

junco de muez (Cyperus esculentus)

15. avena silvestre (Avena fatua)

Dicotiledóneas

enredadera (Convolvulus arvensis)

bardana crespa (Rumex crispus)

heno blanco (Abutilon theophrasis)

20. mostaza silvestre (Brassica haber)

A 2,24 y 4,48 kg/Ha

Monocotiledóneas

hierba de corral (Echinochloa crusgalli)

- ***hierba de Bermuda (Cyanodon dactylon)
hierba rastrera (Digitaria spp.)
*bromo velloso (Bromus tectorum)
alopecuro (Setaria faberii)
5. hierba de Johnson (Sorghum halepense)
junco de nuez (Cyperus esculentus)
hierba de curandero (Agropyron repens)
*césped inglés (Lolium perenne)
*avena silvestre (Avena fatua)
10. *mijo amarillo (Panicum miliaceum)

Dicotiledóneas

- enredadera (Convolvulus arvensis)
cadillo (Xanthium pensylvanicum)
***hierba de café (Sesbania macrocarpa)
15. *bardana crespa (Rumex crispus)
*"lambsquartars" (Chenopodium album)
*dondiego de día (Ipomoea purpurea)
*quelite (Amaranthus retroflexus)
***ambrosia (Ambrosia artemisiifolia)
20. *pimienta de agua (Polygonum pensylvanicum)
***tomate (Lycopersicon esculentum)
heno blanco (Abutilon theophrasti)
*zanahoria silvestre (Daucus carota)
*mostaza silvestre (Brassica habor)
25. *Ejemplos 1 a 4, solamente.
***Ejemplos 5 a 7, solamente.

Se utilizó el siguiente proceso de prueba: Semillas de cosechas y hierbas seleccionadas se plantaron en el suelo de semilleros de cajón. Para las pruebas anteriores al brote, los semilleros de cajón se trataron con el compuesto de prueba inmediatamente después de la plantación. Para las pruebas posteriores al brote, se dejó que las semillas germinaran y después de 2 semanas los semilleros de cajón se trataron con el compuesto de prueba. El compuesto a evaluar se disolvió en acetona, se diluyó con agua y se roció sobre los semilleros de cajón utilizando un volumen de vehículo equivalente a 467 litros/hectárea al régimen de dosificación (kg/Ha) especificado en las tablas. Después de 2 semanas posteriores a la aplicación del compuesto de prueba, se observó el estado de crecimiento de las plantas y se evaluó el efecto fitotóxico del compuesto. La Tabla II proporciona el porcentaje de control promedio logrado con los compuestos de prueba en términos del porcentaje de plantas muertas por los compuestos. - - - - -

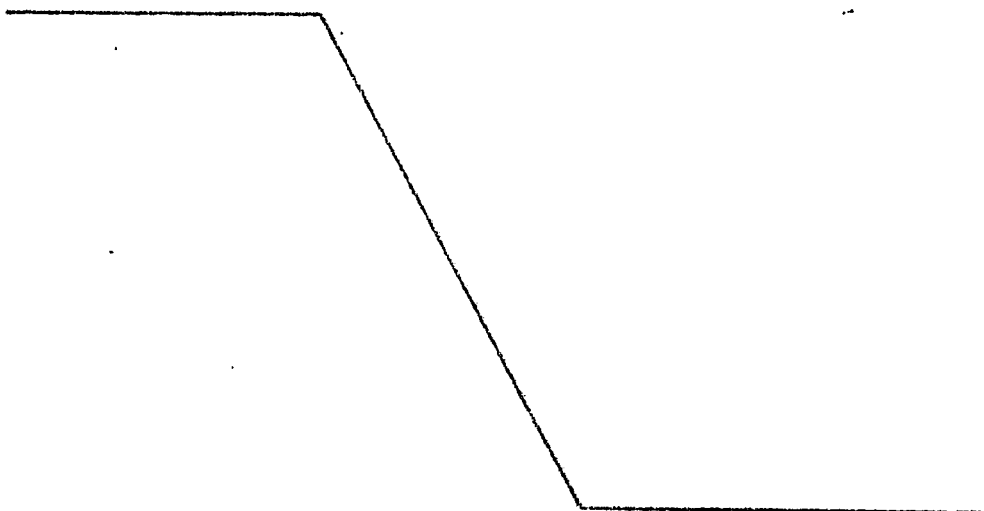


TABLA II
ACTIVIDAD HERBICIDA
(% control)

Compuesto del Ejemplo N ^o		kg/Ha			kg/Ha		
		antes del brotado			después del brotado		
		11,2	4,5	2,24	11,2	4,5	2,24
1	M ^{*E}	96	82	71	99	75	74
	D ^{*E}	97	52	51	100	74	81
2	M	94		96	100		87
	D	95		71	100		77
3	M	87	99		100	94	
	D	100	83		100	94	
4	M	0	73		77	19	
	D	0	39		90	49	
5	M		100			86	
	D		100			99	
6	M		86	75		34	46
	D		85	73		73	92
7	M		81	72		24	35
	D		82	78		70	73

*M = Monocotiledóneas; D = Dicotiledóneas.

EJEMPLO B

Este ejemplo muestra la actividad herbicida selectiva de los éteres de difenilo utilizados según la invención en algunas cosechas agronómicas. Siguiendo el proceso de prueba del Ejemplo A, los éteres de difenilo se evaluaron por lo que se refiere a su tolerancia significativa (tal como se muestra por el 50% o menos de muertes de las cosechas de prueba a dosis de aplicación que originan más del 50% de muertes de una gran parte o todas las malas hierbas del Ejem

plo A respecto algunas o todas las cosechas agronómicas comunes que siguen (no todos los compuestos se ensayaron con la totalidad de las cosechas): alfalfa, judías verdes, maíz, algodón, pepino, cacahuete, nabo, soja, arroz, cártamo, tomates y trigo. - - - - -

5.

La tolerancia de las judías verdes en las aplicaciones antes del brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 1 y 5. La tolerancia del maíz en las aplicaciones antes del brote se muestra por medio del compuesto del Ejemplo 1 y en las aplicaciones después del brote mediante los compuestos de los Ejemplos 1 y 5. La tolerancia del algodón a las aplicaciones antes del brote se indica por medio del compuesto de los Ejemplos 1 y 5, y en las aplicaciones después del brote mediante el compuesto del Ejemplo

10.

1. La tolerancia del cacahuete a las aplicaciones antes del brote se indica mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia de la soja en las aplicaciones antes del brote se muestra mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia del arroz en las aplicaciones antes del brote se indica con el compuesto del Ejemplo 1 y en las aplicaciones después del brote o en aplicaciones en arroz transplantado con los compuestos de los Ejemplos 1 y 7. La tolerancia del trigo en las aplicaciones antes del brote y después del brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 1 y 5. - - - - -

15.

1. La tolerancia del cacahuete a las aplicaciones antes del brote se indica mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia de la soja en las aplicaciones antes del brote se muestra mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia del arroz en las aplicaciones antes del brote se indica con el compuesto del Ejemplo 1 y en las aplicaciones después del brote o en aplicaciones en arroz transplantado con los compuestos de los Ejemplos 1 y 7. La tolerancia del trigo en las aplicaciones antes del brote y después del brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 1 y 5. - - - - -

20.

1. La tolerancia del cacahuete a las aplicaciones antes del brote se indica mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia de la soja en las aplicaciones antes del brote se muestra mediante el compuesto del Ejemplo 1. La tolerancia del arroz en las aplicaciones antes del brote se indica con el compuesto del Ejemplo 1 y en las aplicaciones después del brote o en aplicaciones en arroz transplantado con los compuestos de los Ejemplos 1 y 7. La tolerancia del trigo en las aplicaciones antes del brote y después del brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 1 y 5. - - - - -

25.

EJEMPLO C

Este ejemplo muestra la actividad herbicida de los

ésteres de difenilo utilizados según la invención en contra de hierbas comunes. Utilizando el proceso que se describe después, los ésteres de difenilo se evaluaron para el control de las siguientes hierbas: - - - - -

5. A 11,2 kg/Ha
Monocotiledóneas

- hierba de corral (Echinochloa crusgalli)
- hierba rastrera (Digitaria spp.)
- junco de nuez (Cyperus esculentus)
- 10. avena silvestre (Avena fatua)

Dicotiledóneas

- enredadera (Convolvulus arvensis)
- bardana cresta (Rumex crispus)
- heno blanco (Abutilon theophrasti)
- 15. mostaza silvestre (Brassica haber)

A 2,24 y 4,48 kg/Ha

Monocotiledóneas

- hierba de corral (Echinochloa crusgalli)
- **hierba de Bermuda (Cynodon dactylon)
- 20. hierba rastrera (Digitaria spp.)
- *bromo veloso (Bromus tectorum)
- alopecuro (Setaria faberii)
- hierba de Johnson (Sorghum halepense)
- junco de nuez (Cyperus esculentus)

hierba de curandero (Agropyron repens)
³²césped inglés (Lolium perenne)
³²avena silvestre (Avena fatua)
³²mijo amarillo (Panicum miliaceum)

5. Dicotiledóneas

enredadera (Convolvulus arvensis)
cadillo (Xanthium pensylvanicum)
³²hierba de café (Sesbania macrocarpa)
³²bardana crespa (Rumex crispus)
10. ³²"lambaquarters" (Chenopodium album)
dondiego de día (Ipomoea purpurea)
³²quelite (Amaranthus retroflexus)
³²ambrosia (Ambrosia artemisiifolia)
³²pimienta de agua (Polygonum pensylvanicum)
15. ³²tomate (Lycopersicon esculentum)
heno blanco (Abutilon theophrasti)
³²zanahoria silvestre (Daucus carota)
³²mostaza silvestre (Brassica haber)

³²Ejemplos 1Z a 9Z, solamente.

20.

³²Ejemplos 10Z a 48Z, solamente.

25.

Se utilizó el siguiente proceso de prueba: Semillas de cosechas y hierbas seleccionadas se plantaron en el suelo de semilleros de cajón. Para las pruebas anteriores al brote, los semilleros de cajón se trataron con el compuesto de prueba inmediatamente después de la plantación. Para

- las pruebas posteriores al brote, se dejó que las semillas germinaran y después de 2 semanas los semilleros de cajón se trataron con el compuesto de prueba. El compuesto a evaluar se disolvió en acetona, se diluyó con agua y se roció sobre los semilleros de cajón utilizando un volumen de vehículo equivalente a 562 litros/hectárea al régimen de dosificación (kg/ha) especificado en las tablas. Después de 2 semanas posteriores a la aplicación del compuesto de prueba, se observó el estado de crecimiento de las plantas y se evaluó el efecto fitotóxico del compuesto. La Tabla III proporciona el porcentaje de control promedio logrado con los compuestos de prueba en términos del porcentaje de plantas muertas por los compuestos. - - - - -

TABLA III
ACTIVIDAD HERBICIDA
(% control)

Compuesto del Ejemplo		kg/Ha			kg/Ha		
		antes del brotado			después del brotado		
		11,2	4,5	2,24	11,2	4,5	2,24
1Z	M*	42	76		82	57	
	D*	35	45		100	58	
2Z	M	97	97		100	99	
	D	100	80		100	100	
3Z	M	99	89	**84	100	99	+96
	D	100	99	**66	100	100	+97
4Z	M		98			80	
	D		100			100	
5Z	M	97	84		100	99	
	D	100	78		100	100	
6Z	M	65	77		97	91	
	D	70	55		100	94	

TABLA III (cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA

(% control)

<u>Compuesto del</u> <u>Ejemplo</u>		<u>kg/Ha</u> <u>antes del brotado</u>			<u>kg/Ha</u> <u>después del brotado</u>		
		<u>11,2</u>	<u>4,5</u>	<u>2,24</u>	<u>11,2</u>	<u>4,5</u>	<u>2,24</u>
		7Z	M	61	65	65	100
	D	60	57	54	100	77	80
8Z	M	81	61	52	85	48	35
	D	82	57	46	100	80	66
9Z	M	99	90	81	100	97	82
	D	92	66	67	100	81	75
10Z	M		81	88		82	100
	D		98	99		99	100
11Z	M		99	68		79	76
	D		100	90		99	94
12Z	M		86	67		77	82
	D		94	75		96	94
13Z	M		67	99		28	28
	D		100	100		86	98
14Z	M		91	77		84	94
	D		96	91		98	97
15Z	M		88	80		78	80
	D		99	93		88	97
16Z	M		91	79		74	90
	D		99	90		96	94
17Z	M		72	63		60	70
	D		98	77		99	100
18Z	M		90	55		82	71
	D		64	87		100	100
19Z	M		91	62		86	84
	D		68	97		99	100
20Z	M		87	40		97	88
	D		88	93		100	100
21Z	M		98	75		99	93
	D		100	99		100	100

TABLA III (cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA

(% control)

<u>Compuesto del</u> <u>Ejemplo</u>		<u>kg/Ha</u> <u>antes del brotado</u>		<u>kg/Ha</u> <u>después del brotado</u>	
		<u>4,5</u>	<u>2,24</u>	<u>4,5</u>	<u>2,24</u>
		22Z	M	74	79
	D	95	79	99	100
23Z	M	74	68	61	68
	D	99	69	100	100
24Z	M	86	81	86	100
	D	100	81	100	100
25Z	M	53	79	32	65
	D	99	74	98	100
26Z	M	35	83	32	47
	D	52	85	89	90
27Z	M	40	60	45	63
	D	40	72	98	80
28Z	M	93	100	87	94
	D	100	100	100	98
29Z	M	99	100	92	100
	D	100	100	100	100
30Z	M	47	62	43	51
	D	86	68	98	58
31Z	M	65	77	64	61
	D	99	80	98	100
32Z	M	86	88	64	81
	D	92	98	100	100
33Z	M	60	84	71	56
	D	96	62	95	94
34Z	M	62	83	38	63
	D	80	60	98	88
35Z	M	0	99	2	61
	D	48	100	47	80

**POOR
QUALITY**

TABLA III (cont.)

ACTIVIDAD HERBICIDA

(% control)

<u>Compuesto del</u> <u>Ejemplo</u>		<u>kg/Ha</u>		<u>kg/Ha</u>	
		<u>antes del brotado</u>		<u>después del brotado</u>	
		<u>4,5</u>	<u>2,24</u>	<u>4,5</u>	<u>2,24</u>
36Z	M	66	0	60	7
	D	96	17	98	10
37Z	M	13	68	17	53
	D	58	77	88	78
38Z	M	0	34	0	0
	D	20	87	30	4
39Z	M	61	80	11	24
	D	40	80	72	84
40Z	M	99	100	75	84
	D	97	100	100	97
41Z	M	92	100	86	77
	D	95	100	100	100
42Z	M	90	98	97	100
	D	83	100	100	100
43Z	M	79	96	75	86
	D	100	100	100	98
44Z	M	79	98	87	93
	D	67	75	100	100
45Z	M	98	98	79	81
	D	83	100	100	100
46Z	M	83	98	79	71
	D	75	98	100	100
47Z	M	91		69	31
	D	73		95	96
48Z	M	91	100	99	100
	D	83	100	100	99

* M = Monocotiledóneas; D = Dicotiledóneas

EJEMPLO D

Este ejemplo muestra la actividad herbicida selectiva de éteres de difenilo utilizados según la invención en algunas cosechas agronómicas. Aplicando el proceso general del Ejemplo C los éteres de difenilo se evaluaron en cuanto a su tolerancia significativa (indicada por el 50% o menos de muertes de la cosecha de prueba a dosis de aplicación que originan más del 50% de muertes en muchas o todas las hierbas del Ejemplo C) respecto algunas o todas las cosechas agronómicas comunes que se indican a continuación (no todos los compuestos se probaron con todas las cosechas): alfalfa, judías verdes, maíz, algodón, pepino, cacahuete, nabo, arroz, cártamo, soja, tomates y trigo. - - - - -

La tolerancia de las judías verdes en las aplicaciones anteriores al brote se indica por medio de los compuestos correspondientes a los Ejemplos 4Z y 21Z. La tolerancia del maíz en las aplicaciones anteriores al brote se indica por medio de los compuestos de los Ejemplos 4Z, 10Z, 14Z, 16Z, 26Z, 32Z, 44Z y 46Z y en las aplicaciones posteriores al brote mediante los compuestos de los Ejemplos 4Z, 13Z, 14Z, 16Z, 21Z, 26Z, 28Z, 32Z, 41Z, 44Z, 45Z, 46Z y 48Z. La tolerancia del algodón en las aplicaciones anteriores al brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 3Z y 4Z y en las aplicaciones posteriores al brote mediante el compuesto del Ejemplo 3Z. La tolerancia del cacahuete en las aplicaciones anteriores al brote se muestra por medio de los compues-

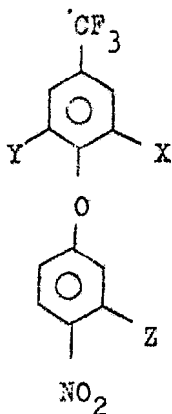
- tos de los Ejemplos 3Z, 14Z, 16Z, 26Z, 28Z, 32Z, 40Z, 41Z, 42Z, 44Z, 45Z y 48Z, mientras que en las aplicaciones posteriores al brote se indica por medio de los compuestos correspondientes a los Ejemplos 4Z, 13Z, 26Z, 28Z, 29Z, 32Z, 40Z, 45Z y 46Z. La tolerancia del arroz en las aplicaciones anteriores al brote se indica mediante los compuestos de los Ejemplos 4Z, 14Z, 16Z, 26Z, 32Z, 44Z y 46Z, y en las aplicaciones posteriores al brote o en arroz transplantado por medio de los compuestos de los Ejemplos 3Z, 10Z, 13Z, 15Z, 26Z, 32Z, 40Z, 45Z y 46Z. La tolerancia del cártamo en las aplicaciones anteriores al brote se muestra por medio del compuesto del Ejemplo 3Z. La tolerancia de la soja en la aplicación de preemergencia se muestra por medio de los compuestos correspondientes a los Ejemplos 3Z, 4Z, 10Z, 13Z, 14Z, 16Z, 21Z, 26Z, 32Z, 40Z, 41Z, 42Z, 44Z, 45Z y 46Z, mientras que en las aplicaciones posteriores al brote se indica con los compuestos de los Ejemplos 3Z y 26Z. La tolerancia del trigo en las aplicaciones anteriores al brote se muestra por medio de los compuestos de los Ejemplos 4Z, 13Z, 14Z, 21Z, 26Z, 32Z, 42Z, 46Z y 48Z, y en las aplicaciones posteriores al brote se indica con los compuestos de los Ejemplos 4Z, 13Z, 16Z, 26Z, 38Z, 40Z y 46Z. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

N O T A

25. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

1.- Método para preparar una composición herbicida difeniletérica, caracterizado porque, partiendo de un éter de difenilo trifluometilsubstituido de la fórmula - - - - -



5. en que X es hidrógeno, halógeno, trihalometilo, alquilo o ciano, Y es hidrógeno, halógeno o trihalometilo y Z se elige entre alcoxi, alcoxialcoxi, hidroxialcoxi, carboxialcoxi, carbalcoxialcoxi, halógeno, alquiltío, alquilo, amino sustituido -con un grupo dialquilcarbamoilo, uno o dos grupos alquilo, un grupo alquilcarbonilo o un grupo carbalcoxi-, carboxi, carbalcoxi, carboxialquilo o carbalcoxialquilo, incluye las etapas de dispersar uniformemente el éter de difenilo trifluometilsubstituido en un vehículo agrícolamente aceptable e incorporar, en su caso, en el vehículo un agente de actividad superficial y convertir, por tratamiento físico, la masa que resulta de la dispersión en gránulos, polvo, concentrado emulsionable o en concentrado en emulsión fluyente. -
- 10.
- 15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque X es hidrógeno, halógeno, trifluometilo, alquilo

IV

(C₁-C₄) o ciano e Y es hidrógeno, halógeno o trifluometilo.

5. 3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque Z es (1) cloro o flúor, (2) alquilo (C₁-C₄), (3) alcoxi (C₁-C₆), (4) alcoxialcoxi, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada porción alcoxi, ó (5) alquiltío que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. - - - - -

4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque X es halógeno e Y es hidrógeno. - - - - -

10. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque X es cloro. - - - - -

15. 6.- Método según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque Z es halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₆), alcoxialcoxi que tiene hasta 4 átomos de carbono en cada porción alcoxi, alquiltío (C₁-C₄) o alcanoilamino que tiene hasta 4 átomos de carbono. - - - - -

7.- Método según la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque Z es alquil- o dialquilamino que tienen cada uno hasta 6 átomos de carbono. - - - - -

20. 8.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque X es cloro, Y es hidrógeno y Z es alcoxi (C₁-C₆).-

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque Z es etoxi. - - - - -

10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque X es cloro, Y es hidrógeno y Z es carbalcoxi o carbalcoxialcoxi. - - - - -

5. 11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque Z es carbalcoxi de hasta 5 átomos de carbono. - - -

12.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque Z es (1-carbetoxi)etoxi. - - - - -

13.- "MÉTODO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION HERBICIDA DIFENILETERICA". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y cuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 1 JUL. 1975
P.A. M.CURELL SUÑOL

M. Curell