

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 SET. 1978

10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	467701		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 9 MAR. 1978		



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

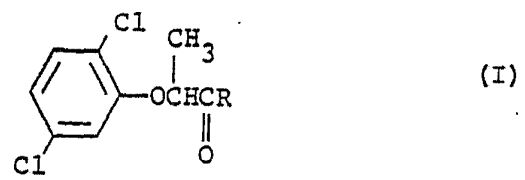
30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
9878/77	9-3-77	INGLATERRA
37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>COFC; DOD</i>	
40 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA DESECAR PLANTAS DE ALGODON EN CRECIMIENTO.		
71 SOLICITANTE (S)		
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Imperial Chemical House, Millbak, Londres S.W.1., Inglaterra		
72 INVENTOR (ES)		
John Edward Duncan Barton, Donald William Ronald, Davil John Collins		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

Esta invención se relaciona con la desecación de plantas de algodón.

5. En la recogida mecánica de cosechas de algodón, la presencia de hojas y tallos verdes en las plantas de algodón constituye un inconveniente puesto que dichas hojas y tallos tienden a triturarse durante la operación de recogida dejando manchas verdes sobre el algodón. En consecuencia, generalmente se pulveriza la cosecha, en un intervalo conveniente antes de la recogida, con un desecante químico al objeto de secar las hojas y tallos verdes.

10. Para esta finalidad, se ha encontrado ahora, sorprendentemente, una determinada clase de derivados clorados de ácido fenoxipropiónico.

15. Según la presente invención, se proporciona un proceso para desecar plantas de algodón en crecimiento, que comprende aplicar al follaje de las plantas un derivado de ácido fenoxipropiónico de fórmula (I):



20. en la que R es un grupo -OH; un grupo OM en donde M es un catión; un grupo fenoxi opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno o grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono; un grupo cicloalcoxi; un grupo alcoxi opcionalmente sustituido por uno ó más átomos de cloro, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos alfa-

25. fenilo opcionalmente sustituidos por uno ó más átomos de cloro, grupos fenoxi o grupos metilo; un grupo alquenilo; un grupo

- alquiltio opcionalmente sustituido por uno o más grupos fenilo opcionalmente sustituidos por metilo o cloro; un grupo alquencilio; o un grupo $-NR^1R^2$ en donde R^1 es un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi, un radical alquilo, un radical alquencilo, un radical fenilo, un radical monoalquilamino o un radical dialquilamino, y R^2 es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo o un radical alquencilo, o R^1 y R^2 , junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo pirrolidina o piperidina.
- 5.
- Cuando M es un catión este puede ser,
10. por ejemplo, un catión de metal alcalino o metal alcalinotérreo, por ejemplo un catión sodio, potasio, calcio o magnesio. M puede ser también, por ejemplo, un catión amonio o un catión amonio mono-, di-, tri- ó tetra-sustituido en donde los sustituyentes pueden ser, por ejemplo, radicales alifáticos de 1 a 6 átomos de
15. carbono. Estos pueden ser, por ejemplo, radicales alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Cuando R es un grupo fenoxi sustituido por uno ó más átomos de halógeno, estos últimos pueden ser fluor, cloro, bromo o yodo.
- Cuando R es un grupo alcoxi, este puede
20. ser por ejemplo un grupo alcoxi de 1 a 20 ó más átomos de carbono. Ejemplos de radicales alcoxi dentro de esta gama incluyen aquellos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, pentiloxi, hexiloxi, ciclohexiloxi, octiloxi y dodeciloxi. Cuando R es un radical alcoxi sustituido,
25. este puede ser, por ejemplo, un radical benciloxi o un radical benciloxi sustituido por uno ó más átomos de cloro o grupos metilo, por ejemplo un radical 2-clorobenciloxi, 3-clorobenciloxi, 4-clorobenciloxi, 2,4-diclorobenciloxi, ó 4-metilbenciloxi. Otros ejemplos de radicales alcoxi sustituidos incluyen los radicales
30. alcoxi sustituidos por uno ó más grupos hidroxilo, grupos alcoxi

(por ejemplo grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono), átomos de cloro, grupos dialquilamino ó grupos alfa-(2,5-diclorofenoxi) propioniloxi. El grupo R puede ser así, por ejemplo, un radical 2-hidroxietoxi, 2-cloroetoxi, 2-dietilaminoetoxi, 2-etoxietoxi, 2-butoxietoxi, ó 2/α(2,5-diclorofenoxi)-propioniloxi/etoxi.

5.

Cuando R es un radical alquenciloxi este puede ser un radical alquenciloxi de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 3 a 12 átomos de carbono. Ejemplos particulares de radicales alquenciloxi dentro de esta gama incluyen radicales aliloxi y octadeceniloxi.

10.

Ejemplos de radicales alquiltio incluyen aquellos que tienen de 1 a 12 ó más átomos de carbono, por ejemplo radicales metiltio y etiltio. Ejemplos de radicales alquiltio sustituidos incluyen el radical benciltio y los radicales benciltio sustituidos en el anillo fenilo con uno ó más grupos metilo o átomos de cloro, por ejemplo los radicales 2-clorobenciltio, 3-clorobenciltio, 4-clorobenciltio, y 4-metilbenciltio.

15.

Ejemplos de radicales alquenciltio incluyen aquellos de 3 a 12 átomos de carbono, por ejemplo el radical aliltio.

20.

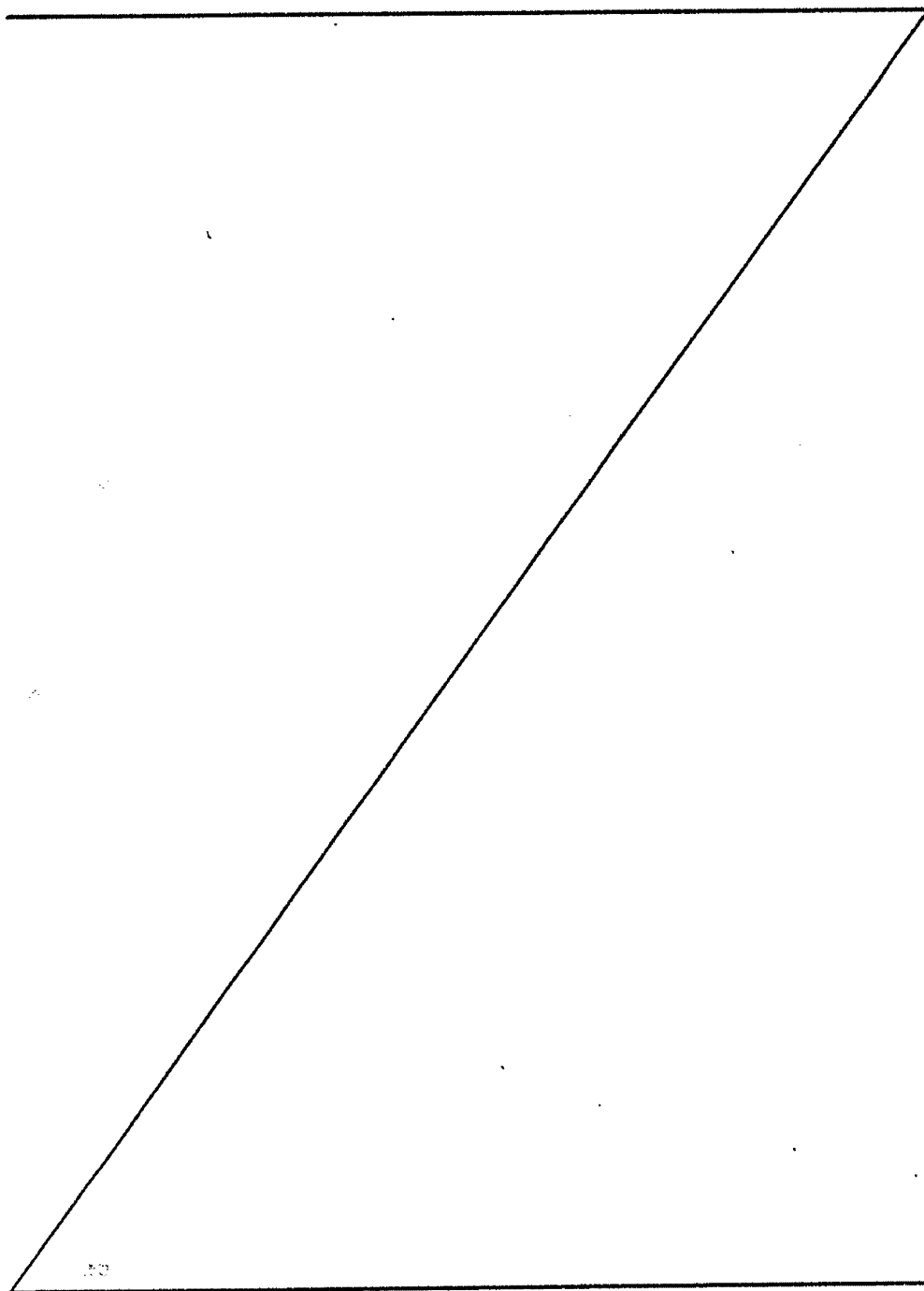
Cuando R^1 es un radical alcoxi, este puede ser, por ejemplo, un radical alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo un radical metoxi. Cuando R^1 es un radical alquilo, este puede ser, por ejemplo, un radical metilo, etilo, propilo ó butilo. Cuando R^1 es un radical alquencilo este puede ser, por ejemplo, un radical alilo o but-2-enilo. Cuando R^1 es un radical monoalquilamino ó dialquilamino, los grupos alquilo de estos radicales pueden contener cada uno, por ejemplo, de 1 a 4 átomos de carbono. Cuando R^2 es un radical alquilo este puede contener, por ejemplo, de 1 a 4 ó más átomos de carbono. Cuando

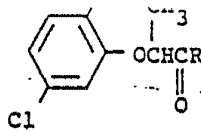
25.

30.

R^2 es un radical alqueno este puede ser, por ejemplo, un radical alilo o but-2-enilo.

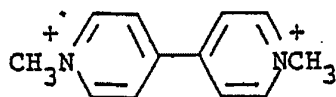
Ejemplos particulares de compuestos útiles en el proceso de la invención, se ofrecen en la siguiente Tabla I:



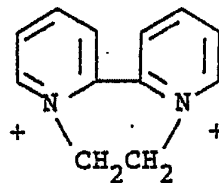


Compuesto. n°	R	Constante física
1	.OH	p.f. 146°
2	.OC ₂ H ₅	p.e. 97-99°/0.1 Torr
3	.OCH(CH ₃) ₂	p.e. 120°/0.2 Torr
4		p.e. 142-145°/0.2 Torr
5	.OC ₈ H ₁₇	p.e. 150-155°/0.25 Torr
6	.OCH ₂ CH=CH ₂	p.e. 124-127°/0.2 Torr
7	.OCH ₂ C ₆ H ₅	p.f. 56-58°
8	-NH ₂	p.f. 149°
9	-NHCH ₃	p.f. 149°
10	-NHCH ₂ CH=CH ₂	p.f. 104-107°
11	NHC ₆ H ₅	p.f. 123-125°
12	-NHN(CH ₃) ₂	p.f. 158°
13	-N(CH ₃) ₂	p.f. 86-87°
14		p.f. 59°
15	-N(C ₂ H ₅) ₂	p.f. 55-57°
16	-N(C ₃ H ₇) ₂	p.f. 62-64°
17	-N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	p.e. 160-180°/0.2 Torr
18		p.f. 102°
19		p.f. 78-80°
20	-OCH ₂ .C ₆ H ₄ .Clp	p.f. 40-42°
21	-OCH ₂ .C ₆ H ₄ .CH ₃ R	p.e. 180°/0.3 Torr
22	.OC ₁₈ H ₃₇	p.e. 200°/0.2 Torr
23	.OCH ₂ C ₆ H ₄ .OPhm	p.e. 230°/0.2 Torr
24	.OC ₁₃ H ₂₇	p.e. 220°/0.2 Torr
25	.OCH ₂ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CH ₃	p.e. 180°/0.2 Torr
26		p.e. 230°/0.2 Torr
27	.OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	p.e. 140°/0.2 Torr
28	.OCH ₂ CH ₂ O.	p.f. 130-132°
29	.OCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	p.e. 190°/0.2 Torr
30	.SCH ₂ C ₆ H ₄ .Clp	p.e. 250°/0.4 Torr

Si se desea, los derivados de ácido fenoxipropiónicos se pueden aplicar en mezcla con otros herbicidas para desecar algodón. Ejemplos de herbicidas que pueden mezclarse con los derivados fenoxipropiónicos para esta finalidad, incluyen sales de los herbicidas de bipyridilio paraquat y diquat. El Paraquat es el nombre común aceptado para el catión 1,1'-dimetil-4,4'-bipyridilio, que tiene la fórmula estructural (II). El Diquat es el nombre común aceptado para el catión 1,1'-etilen-2,2'-bipyridilio que tiene la fórmula estructural (III):



(II)



(III)

10.

15.

20.

25.

La sal particular de paraquat o diquat a utilizar no es crítico. Convenientemente, la sal es aquella que es fácilmente soluble en agua. Ejemplos de sales de paraquat incluyen el cloruro, bromuro, yoduro, metilsulfato, sulfato, metilfosfato y fosfato. Ejemplos de sales de diquat incluyen el cloruro, bromuro, yoduro, metilsulfato, sulfato, fosfato y p-tolueno sulfonato. Puesto que la actividad herbicida característica de las sales de paraquat y diquat reside solamente en el catión paraquat ó diquat, es normal anotar las concentraciones de ingrediente activo y proporciones de aplicación en términos de la cantidad de catión paraquat o diquat empleado, evitando así el inconveniente de tener que anotar diferentes proporciones de aplicación para las distintas sales de paraquat o diquat. Las proporciones de aplicación y las concentraciones anotadas en esta memoria se relacionan por tanto con la cantidad de catión pa-

paraquat ó diquat salvo cuando se indique lo contrario.

- La proporción en la cual se aplican los derivados de ácido fenoxipropiónico para desecar algodón, dependerá de diversos factores, por ejemplo, identidad del compuesto
5. particular elegido, pero en general la proporción será del orden de 0,06 a 1 kilogramo por hectarea y con frecuencia de 0,1 a 0,5 kilogramos por hectarea. Cuando se aplican en mezcla con paraquat o diquat, la cantidad de derivado de ácido fenoxipropiónico se puede reducir de forma correspondiente; normalmente se puede sustituir hasta la mitad o más del peso de derivado de ácido fenoxipropiónico por el mismo peso de paraquat o diquat. De este modo, en lugar de usar 0,5 kilogramos por hectarea del derivado de ácido fenoxipropiónico, podría aplicarse una mezcla del derivado de ácido fenoxipropiónico y paraquat, cada uno de ellos en una
 10. proporción de 0,25 kilogramos por hectarea. Una ventaja que surge del empleo de una mezcla de derivado de ácido fenoxipropiónico y paraquat o diquat consiste en que el proceso de desecación es más rapido que cuando se utiliza solamente el derivado de ácido propiónico.
 - 15.
 20. Los derivados de ácido fenoxipropiónico se aplican preferentemente en forma de composiciones, en las cuales el ingrediente activo se mezcla con un vehículo que comprende un diluyente sólido o líquido. Preferiblemente, está presente también un agente de superficie activa. Convenientemente, los derivados de ácido fenoxipropiónico se aplican en forma de una solución o dispersión en agua, junto con un agente de superficie
 25. activa. Cuando se aplican junto con paraquat o diquat, la composición de pulverización puede comprender una solución del derivado de ácido fenoxipropiónico en un disolvente orgánico inmiscible
 30. en agua que ha sido emulsionado con una solución acuosa de para-

quat o. diquat, conteniéndolo la mezcla un agente de superficie activa para facilitar su emulsificación. Ejemplos de disolventes orgánicos inmiscibles en agua incluyen disolventes hidrocarbonados, por ejemplo bencenos alquil-sustituídos, e hidrocarburos clorados, por ejemplo dicloruro de etileno.

5.

Los compuestos se aplican preferentemente en forma de composiciones, en las cuales el ingrediente activo está mezclado con un vehículo que comprende un diluyente sólido o líquido. Preferiblemente, está presente igualmente un agente de superficie activa. Convenientemente, los compuestos se aplican en forma de una solución o dispersión en agua, junto con un agente de superficie activa.

10.

Los agentes de superficie activa pueden ser del tipo catiónico, aniónico o no iónico. Agentes adecuados del tipo catiónico incluyen, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo bromuro de cetiltrimetilamonio. Agentes adecuados del tipo aniónico incluyen, por ejemplo, jabones, sales de monoésteres alifáticos de ácido sulfúrico, por ejemplo laurilsulfato de sodio; y sales de compuestos aromáticos sulfonados, por ejemplo dodecilmencenosulfonato, lignosulfonato de

15.

20.

sodio, calcio y amonio, butilnaftaleno sulfonato y una mezcla de las sales sódicas de ácido diisopropil- y triisopropil-naftaleno sulfónico. Agentes adecuados del tipo no iónico incluyen, por ejemplo los productos de condensación de óxido de etileno, con

25.

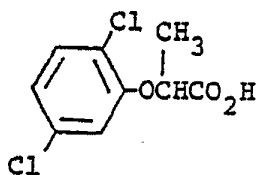
alcoholes grasos tales como alcohol oleílico y alcohol cetílico, o con alquilfenoles tales como octilfenol, nonilfenol y octilcreosol. Otros agentes no iónicos son los ésteres parciales derivados

30.

de ácidos grasos de cadena larga y anhídridos de hexitol, por ejemplo monolaurato de sorbitol; los productos de condensación de dichos ésteres parciales con óxido de etileno y las lecitinas.

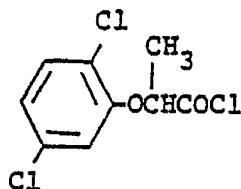
Cuando se preparan composiciones conteniendo paraquat o diquat, deben evitarse generalmente los agentes de superficie activa aniónicos puesto que pueden interactuar desfavorablemente con dichos herbicidas catiónicos. Por conveniencia en el transporte, almacenamiento y venta, se pueden preparar composiciones concentradas, conteniendo una elevada proporción de ingrediente activo, por ejemplo de 10 a 85% y con preferencia de 25 a 60% en peso de ingrediente activo. Estos concentrados se diluyen con agua antes de su empleo.

10. Los compuestos de ácido fenoxipropiónico usados en la invención son en general compuestos conocidos, si bien algunos de ellos son nuevos y forman una característica adicional de la invención. Los compuestos pueden prepararse por métodos convencionales conocidos en la técnica. De este modo, los compuestos en donde R es un radical alcoxi o alquenoiloxi se pueden preparar a partir del derivado de ácido propiónico conocido de la siguiente fórmula:



(IV)

20. por esterificación del ácido con el alcohol o alquenoil adecuado ROH , para proporcionar el radical requerido R. Similarmente, los compuestos en donde R representa un radical $-NR^1R^2$ pueden prepararse convirtiendo el ácido (IV) al cloruro de ácido (V):



(V)

y reaccionando (V) con la amina adecuada HNR^1R^2 según procedimientos convencionales.

5. Los compuestos que son nuevos y que constituyen otra característica de la invención, son aquellos de la fórmula anterior (I) en la que el grupo R es un grupo benciloxi ó benciltio, cuya mitad fenilo puede estar sustituida opcionalmente con uno o más átomos de cloro o grupos metilo. El compuesto (I) en donde el grupo R es un grupo benciloxi insustituido es un desecante particularmente eficaz para el algodón.
- 10.

La invención se ilustra por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las temperaturas se ofrecen en grados centígrados y las partes en peso, a menos que se diga lo contrario.

15. EJEMPLO 1

- Este ejemplo ilustra el efecto de los compuestos 2,5-diclorofenoxi usados en el proceso de la invención para desecar algodón, en comparación con el efecto del herbicida conocido 2,4-D en forma de su sal sódica y en comparación con el efecto del herbicida paraquat conocido.
- 20.

Plantas de algodón, de 12 semanas de edad, crecidas en el invernadero en tiestos de 75 mm, y que tienen bases de tallos de madera, 8 hojas verdaderas y 2 brotes de flor, se pulverizan con soluciones o dispersiones acuosas de los com-

5. puestos del ensayo. Por cada tratamiento se emplean tres replicas. El volumen de pulverización es equivalente a 200 litros por hectarea. Cada compuesto se formula como una dispersión o solución acuosa conteniendo 10% en volumen de una solución que comprende 21,8 gramos por litro de Span 80 y 78,2 gramos por litro de Tween 20 en metilciclohexanona. Span 80 es una marca registrada para un surfactante que comprende monolaurato de sorbitan y Tween 20 es una marca registrada para un surfactante que comprende monolaurato de sorbitan condensado con 20 proporciones molares de óxido de etileno.
- 10.

Después de la pulverización se efectúa a intervalos, la evaluación visual del porcentaje de destrucción de las plantas de algodón. Los resultados se ofrecen en la siguiente Tabla II.

TABLA II

15.

Compuesto	Proporción de aplicación kg/ha	% destrucción, días post-pulverización				
		1 día	3 días	8 días	14 días	21 días
1	0.33	0	7	48	83	90
1	1	3	10	62	93	95
1	3.0	17	17	72	95	100
2	0.33	5	13	83	95	95
2	1	13	13	80	93	97
2	3.0	17	28	80	97	99
2,4-D	0.33	0	0	30	60	83
2,4-D	1	0	2	35	62	82
2,4-D	3.0	0	8	38	65	82
PQ	0.33	33	55	73	82	72
PQ	1	53	75	82	83	77
PQ	3.0	80	88	93	100	100
Control	-	0	0	0	0	0

En la tabla anterior, PQ representa paraquat, empleado en forma de su dicloruro; este herbicida se utiliza comercialmente para la desecación de algodón. Los trata-

- mientos con paraquat proporcionan una rápida desecación inicial de las hojas pero el recrecimiento a partir del vértice y de los brotes auxiliares basales produjeron nuevas hojas a dosis inferiores a 3 kilogramos por hectarea; en consecuencia, la evaluación final para la proporciones de aplicación menores fué inferior a la penúltima evaluación. Los tratamientos con 2,4-D fueron de lenta actuación y proporcionaron una destrucción de hojas incompleta incluso a los 21 días. Los compuestos números 1 y 2 tenían una velocidad de desecación intermedia. A los 14 días dichos compuestos habían proporcionado una destrucción muy buena de las partes superiores y no se produjo el recrecimiento verde, que frecuentemente se observó con los desecantes de la entidad solicitante bajo las condiciones prácticas del campo.

EJEMPLO 2

15. Este ejemplo ilustra el efecto selectivo del compuesto número 1 a la hora de inducir la desecación del algodón. El compuesto fué formulado para su ensayo mezclando una cantidad adecuada del compuesto con 5 ml de una emulsión preparada por dilución de 160 ml de una solución que contenía 21,8
20. gramos por litro de Span 80 y 78,2 gramos por litro de Tween 20 en metilciclohexanona hasta 500 ml con agua. La mezcla del compuesto y emulsión se sacudió con perlas de cristal y se diluyó a 40 ml con agua.
25. La composición de pulverización así preparada fué pulverizada sobre plantas jóvenes de tiesto de las especies indicadas en la siguiente Tabla III en una proporción equivalente a 1.000 litros por hectárea (1 kilogramo por hectárea). El daño producido a las plantas fué evaluado después de dos semanas, en una escala de 0 a 5 en donde 0 representa la ausencia
30. de efectos y 5 la destrucción completa. Los resultados se ofre-

cen en la siguiente Tabla III:

TABLA III

Plantas ensayo																						
Sb	Rp	Ct	Sy	Mz	Wh	Rc	Sn	Ip	Am	Pi	Ca	Po	Ka	Ab	Ot	Dg	Pn	St	Ec	Sh	Ag	Cn
2	1	5	1	0	0	0	0	4	1	1	4	2	2	1	0	2	1	2	0	1	0	1

Plantas ensayo

Sb	Sugar beet	Ip	<u>Ipomoea purpurea</u>	Dg	<u>Digitaria sanguinalis</u>
Rp	Rapa	Am	<u>Amaranthus retroflexus</u>	Pn	<u>Poa annua</u>
Ct	Cotton	Pi	<u>Polygonum aviculare</u>	St	<u>Setaria viridis</u>
Sy	Soyabean	Ca	<u>Chenopodium album</u>	Ec	<u>Echinochloa crus-galli</u>
Mz	Maize	Po	<u>Portulaca oleracea</u>	Sh	<u>Sorghum halepense</u>
Wh	Wheat	Ka	<u>Xanthium pennsylvanicum</u>	Ag	<u>Agropyron repens</u>
Rc	Rice	Ab	<u>Abutilon theophrastii</u>	Cn	<u>Cyperus rotundus</u>
Sn	<u>Senecio vulgaris</u>	Ot	<u>Avena fatua</u>		

- Apartir de los resultados de la Tabla III, puede apreciarse que solamente en el caso del algodón se observó una destrucción completa bajo la proporción de aplicación usada en este ensayo.

EJEMPLO 3

- Este Ejemplo ilustra el efecto desecante del algodón de las mezclas paraquat con los compuestos números 13 y 2. Se realizaron ensayos con estas mezclas según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. El paraquat fué usado en forma de su sal y cloruro. El porcentaje de destrucción de plantas de algodón (el valor medio para 3 replicas) fué evaluado visualmente a intervalos después del tratamiento. Las siguientes Tablas proporcionan los resultados de los ensayos.

TABLA IV

Tratamiento	Días post-tratamiento				
	1	3	7	14	21
Compuesto 13 (0.25 kg/ha)	0	0	25	35	55
Paraquat (0.25 kg/ha)	60	70	75	75	65
Mezcla de paraquat (0.25 kg/ha y compuesto 13 (0.25 kg/ha)	55	80	85	90	85
Efecto esperado de la mezcla	60	70	81	84	84

TABLA V

Tratamiento	Días post-tratamiento				
	1	3	7	14	21
Compuesto 2 (0.25 kg/ha)	0	20	45	45	60
Paraquat (0.25 kg/ha)	60	70	75	75	65
Mezcla de compuesto 2 (0.25 kg/ha y paraquat (0.25 kg/ha)	85	90	100	100	95
Efecto esperado de la mezcla	60	76	86	86	86

En las Tablas anteriores, las cifras opuestas al encabezamiento "efecto esperado de la mezcla" se calculan a partir de los efectos de los dos componentes de la mezcla aplicados por separado, usando la fórmula:

$$E = P + \frac{(100-P)C}{100}$$

en donde E es el efecto esperado, P es porcentaje de destrucción causado por paraquat y C es el porcentaje de destrucción causado por el compuesto del ensayo.

5.

10.

Podrá observarse que en las Tablas anteriores el efecto observado de la mezcla de paraquat y compues-
to del ensayo es en la mayoría de los casos superior al efecto
esperado, es decir, las mezclas muestran efecto sinérgico. Las
5. mezclas proporcionan una rápida destrucción del follaje con muy
poca producción de nuevas hojas. El paraquat proporciona por si
mismo una rápida desecación del follaje pero se observa recreci-
miento a partir del vértice y de brotes auxiliares sobre el ta-
llo.

10. EJEMPLO 4

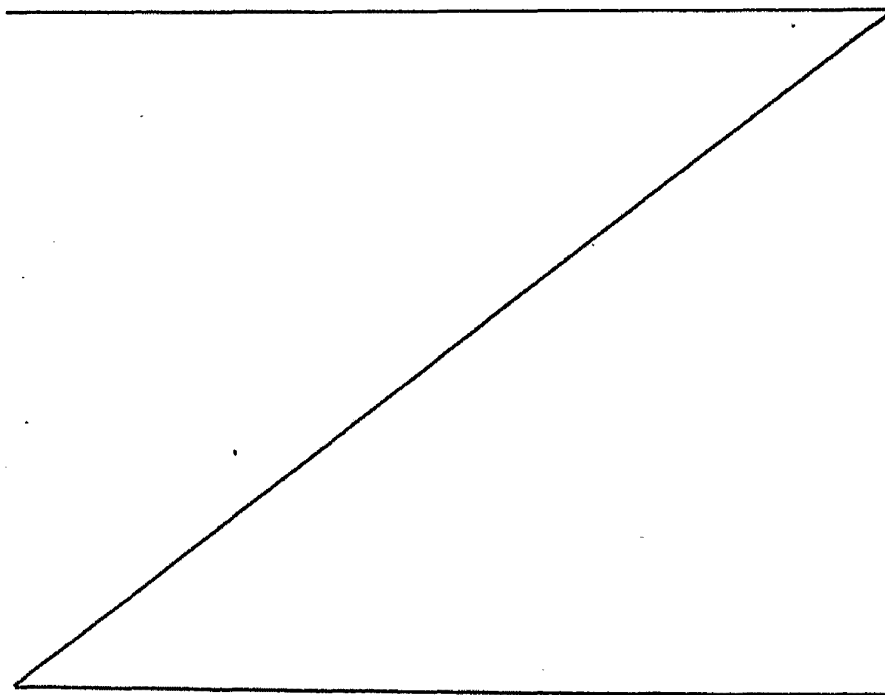
Siguiendo los procedimientos de ensa-
yo descritos en los Ejemplos 1 y 3, se ensayan otros compuestos
indicados en la Tabla I con respecto a su capacidad para dese-
car algodón, solos o en mezcla con paraquat (PQ) en forma de su
15. sal dicloruro. Los resultados se ofrecen en la Tabla VI siguiente:

TABLA VI

Compuesto	Proporción aplica- ción kg/ha	% desecación 28 días después de la pulverización.
2	0.25	77
2	1.0	99
4	0.25	88
4	1.0	99
5	0.25	99
5	1.0	99
7	0.25	99
7	1.0	99
14	0.25	55
14	1.0	77
16	0.25	77
16	1.0	88

TABLA VI (Continuación)

Compuesto No.	Proporción de aplicación kg/ha	% desecación 28 días después pulverización
18	0,25	88
18	1,0	88
PQ	0,25	77
PQ	1,0	99
PQ + compuesto 2	0,25 + 0,25	88
PQ + compuesto 4	0,25 + 0,25	66
PQ + compuesto 5	0,25 + 0,25	88
PQ + compuesto 7	0,25 + 0,25	99
PQ + compuesto 14	0,25 + 0,25	66
PQ + compuesto 16	0,25 + 0,25	66
PQ + compuesto 18	0,25 + 0,25	88
Control (sin pulverizar)	-	0



EJEMPLO 5

Este Ejemplo ilustra la actividad desecante de algodón de los compuestos usados en el proceso de la invención, solos y en mezcla con paraquat (PQ) en forma de su sal dicloruro.

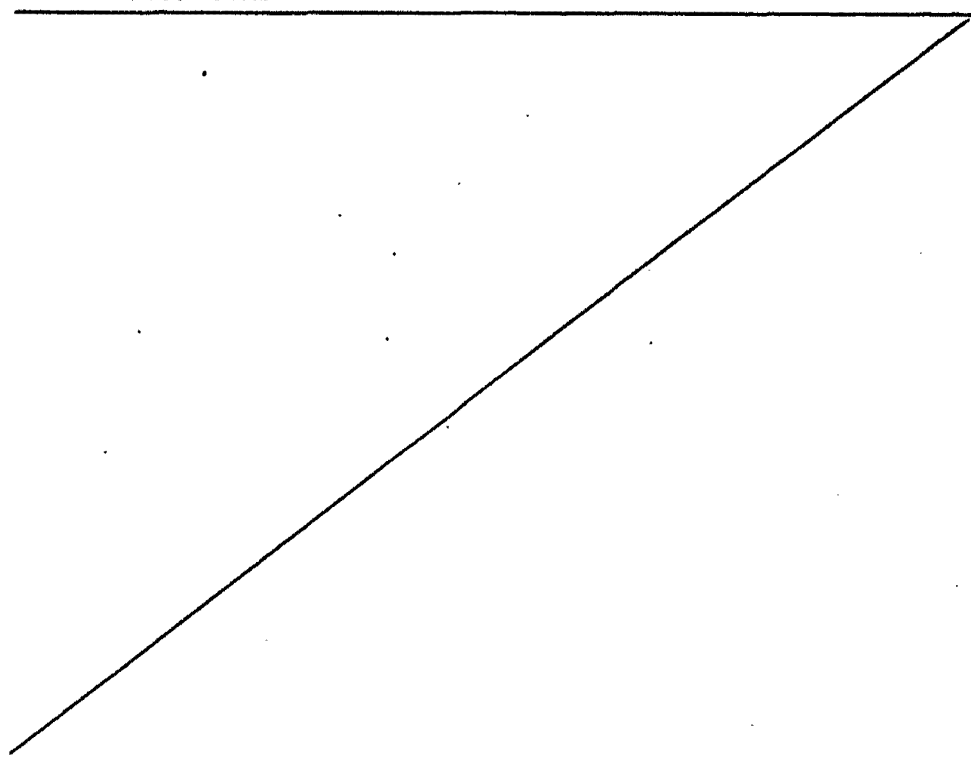
Se llevan a cabo dos experimentos en campo de algodón, en España. Las plantas de algodón se pulverizan con dispersiones acuosas de los compuestos y se evalúa el porcentaje de desecación después de transcurrir el periodo de tiempo indicado en las siguientes Tablas. Los resultados se ofrecen en las Tablas dadas a continuación.

Resultados del experimento 1 en el campo

Compuesto No.	Proporción de aplicación kg/ha	% desecación 14 días después de la aplicación.
Compuesto 13	0.5	28
	1.0	43
	2.0	58
Compuesto 13 + PQ	0.5 + 0.25	48
Compuesto 13 + PQ	1.0 + 0.25	53
Compuesto 2	0.5	60
	1.0	75
	2.0	89
Compuesto 2 + PQ	0.5 + 0.25	73
Compuesto 2 + PQ	1.0 + 0.25	53
PQ	0.25	9
PQ	0.5	20
Control (sin pulverizar)	-	0

Resultados del experimento 2 en el campo

Compuesto No.	Proporción de aplicación kg/ha	% desecación 15 días después de la aplicación
Compuesto 13	0.5	68
	1.0	88
	2.0	98
Compuesto 13 + PQ	0.5 + 0.25	90
Compuesto 13 + PQ	1.0 + 0.25	93
Compuesto 2	0.5	95
	1.0	100
	2.0	100
Compuesto 2 + PQ	0.5 + 0.25	95
Compuesto 2 + PQ	1.0 + 0.25	100
PQ	0.25	70
PQ	0.5	85
Control (sin pulverizar)	-	0



EJEMPLO 6

5. Este Ejemplo ilustra la preparación de ésteres de ácido alfa-(2,5-diclorofenoxi) propiónico por medio de la descripción de la preparación de alfa-(2,5-diclorofenoxi) propionato de etilo.

10. Se calientan bajo reflujo, en 100 ml de metil-etil-cetona, durante 2 horas, 8,2 gramos de 2,5-diclorofenol, 6,9 gramos de carbonato potásico anhidro y 9,05 gramos de alfa-bromopropionato de etilo. La mezcla se enfría y el disolvente se separa bajo presión reducida. El residuo se diluye con agua y se extracta con diclorometano. Los extractos se secan y evaporan para dar un aceite. La destilación del aceite proporciona el éster etílico requerido (compuesto no. 2), con un punto de ebullición de 97-99°C/0,1 Torr.

15. EJEMPLO 7

Este Ejemplo ilustra la preparación de amidas de ácido alfa-(2,5-diclorofenoxi) propiónico por medio de la descripción de la preparación de N,N-dimetil-alfa-(2,5-diclorofenoxi) propionamida (compuesto no. 13).

20. (a) Preparación de cloruro de alfa-(2,5-diclorofenoxi) propionilo.

25. Se añaden 23,8 gramos de cloruro de tionilo a una solución agitada de 17,5 gramos de ácido alfa-(2,5-diclorofenoxi) propiónico en 100 ml de tolueno seco. La mezcla se calienta bajo reflujo durante 2 horas y se deja enfriar entonces durante la noche. El disolvente se separa bajo presión reducida y el resto del cloruro de ácido se utiliza sin purificación adicional.

(b) Preparación de la amida.

30. Se añade una solución de 78 gramos de

5. cloruro de ácido de (a) en 50 ml de éter, con agitación, a una solución de 45 gramos de dimetilamina en 200 ml de agua recubierta con una capa de 200 ml de éter, y se enfria a 0-5°C, manteniendo la temperatura de reacción por debajo de 15°C durante la adición. Al término de la adición, la mezcla de reacción se agita durante 2 horas más a temperatura ambiente. La capa acuosa se separa y se extracta con éter. El extracto etéreo se combina con la capa de éter original, se seca y se evapora para dar un sólido blanco. La recristalización en petróleo (p.e. 80-100°C) proporciona la amida con un punto de fusión de 86-87°C.

EJEMPLO 8

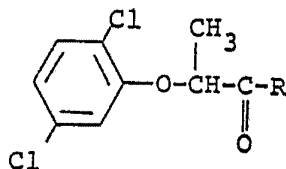
Este Ejemplo ilustra un método para preparar ésteres de ácido alfa-(2,5-diclorofenoxi) propiónico, distinto al descrito en el Ejemplo 1.

15. Se añaden 4 gramos del cloruro de ácido preparado como en el párrafo (a) del Ejemplo 6, disuelto en 5 ml de éter, a una solución de 1,6 gramos de trietilamina en 25 ml de alcohol bencílico, a una temperatura inicial de 10°C, manteniéndolo la temperatura por debajo de 20°C durante la adición.
20. Después de agitar durante una hora a 15°C, la temperatura se eleva a 60°C durante 2 horas. La mezcla se enfria entonces y se destila bajo presión reducida. Después de separar el exceso de alcohol bencílico, se obtiene un destilado que solidifica. La recristalización de este sólido en etanol proporciona alfa-(2,5-diclorofenoxi) propionato de bencilo (compuesto no. 7 de la Tabla I) punto de fusión de 56-58°C.

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

- REIVINDICACIONES -

- 1.- Procedimiento para desecar plantas de algodón en crecimiento, caracterizado porque comprende aplicar al follaje de las plantas un derivado de ácido fenoxipropiónico de la siguiente fórmula (I):



5. en la que R es un grupo -OH; un grupo OM en donde M es un catión; un grupo fenoxi opcionalmente sustituido por uno o más átomos de halógeno o grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono;
10. un grupo cicloalcoxi; un grupo alcoxi opcionalmente sustituido por uno o más átomos de cloro, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos alfa(2,5-diclorofenoxi) propioniloxi, grupos dialquilamino o grupos fenilo opcionalmente sustituidos por uno o más átomos de cloro, grupos fenoxi o grupos metilo; un grupo alquenoiloxi;
15. un grupo alquiltio opcionalmente sustituido por uno o más grupos fenilo; un grupo alquenoiltio; o un grupo -NR¹R² en donde R¹ es un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi, un radical alquilo, un radical alquenoilo, un radical fenilo, un radical monoalquilamino o un radical dialquilamino; y R² es un átomo de hidrógeno,
20. un radical alquilo o un radical alquenoilo; o R¹ y R², junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo pirrolidina o piperidina.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el grupo R del derivado de ácido fenoxipropiónico es un grupo alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituido por uno o más átomos de cloro, grupos hidroxilo, grupos alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alfa(2,5-diclorofenoxi) propioniloxi o grupos fenilo opcionalmente

sustituídos por uno o más átomos de cloro o grupos metilo.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el grupo R del derivado de ácido fenoxipropiónico es un radical benciloxi o un radical benciloxi sustituido con uno o más átomos de cloro o grupos metilo.
- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la proporción de aplicación del derivado de ácido fenoxipropiónico es de 0,06 a 1 kilogramo por hectárea.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la proporción de aplicación de derivado de ácido fenoxipropiónico es de 0,1 a 0,50 kilogramos por hectárea.
15. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el derivado de ácido propiónico se aplica en mezcla con una sal de paraquat ó diquat.
20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el derivado de ácido propiónico es aquel en donde R es un radical benciloxi.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se aplican de 1 a 4 partes en peso del derivado de ácido fenoxipropiónico junto con una parte de paraquat o diquat.
25. 9.- Procedimiento para preparar composiciones desecantes del algodón, caracterizado porque comprende disolver un derivado de ácido fenoxipropiónico de la fórmula (I) anteriormente indicada en un disolvente orgánico inmisible en agua y dispersar dicha solución en una solución acuosa de una
30. sal de paraquat ó diquat en presencia de un agente de superficie

activa para formar una emulsión.

10.-Procedimiento para desecar plantas de algodón en crecimiento, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -9 MAR. 1978

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

J. M. GOMEZ ACEBS Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

