



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 264 992**

51 Int. Cl.:

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 41/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01980303 .0**

86 Fecha de presentación : **30.08.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1315420**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54 Título: **Mezclas herbicidas.**

30 Prioridad: **31.08.2000 DE 100 43 121**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Zagar, Cyril;**
Nuyken, Wessel;
Schmidt, Oskar;
Jäger, Karl-Friedrich y
Westphalen, Karl-Otto

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas herbicidas.

La presente invención se refiere a una mezcla herbicida con acción sinérgica de tritosulfurón y al menos un herbicida adicional así como dado el caso al menos un material de soporte líquido o sólido y dado el caso al menos un material tensioactivo.

Además se refiere la invención a un procedimiento para el control del crecimiento de plantas no deseadas, especialmente en cultivos de cereales o maíz.

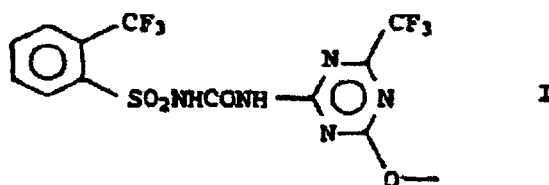
A partir del documento WO 97/10714 se conocen las mezclas herbicidas de sulfonilureas, tal como por ejemplo tritosulfurón, con otros herbicidas determinados.

Se conocen todavía herbicidas adicionales además de los del documento WO 97/10714 tal como por ejemplo a partir de Farm Chemicals Handbook 2000, volumen 86, Meister Publishing Company, 2000 (sulfosulfurón, acifluorfen, sal de sodio de acifluorfen, carfentrazona-etilo, cinidon-etilo, flumiclorac-pentilo, flutiacet-metilo, oxifluorfen, 2,4-D, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir-meptyl, MCPA, mecoprop-P, diflufenican, flurtamone), del documento EP 559814 (tritosulfurón, sal de sodio de tritosulfurón, sal de calcio de tritosulfurón), del documento EP 507171 (flucarbazona, propoxicarbazona), de la Brighton Crop Protection Conference Weeds de 1997, procedimientos de la conferencia, volumen 1, página 45 (fluazolat (= JV 485 o isopropazol)) y página 59 (azafenidin), del documento US 5344812 (benzfendizona), de Agrow, número 324, 12.03.1999, página 26 (tritosulfurón, sal de sodio de procarbazona, florasulam, benzfendizona, butafenacil), de Agrow, número 347, 03.03.2000, página 22 (flufenpir, flufenpir-etilo), del documento WO 97/15576 (profluazol), del documento EP 361114 (pirafufen-etilo), de B. Hock, C. Fedtke, R. R. Schmidt, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995, página 154 (flurocloridona), página 254 (2,4-DB), página 238 (fluroxipir), del documento EP 239414 (beflubutamida). Son herbicidas conocidos flupirsulfurón-metilo, foramsulfurón, yodosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, mesotriona, petoxamida y amicarbazona y safeners conocidos mefenpir-dietilo y isoxadifen-etilo, véase por ejemplo The Compendium of Pesticide Common Names (<http://www.hclrss.demon.co.uk/index.html>).

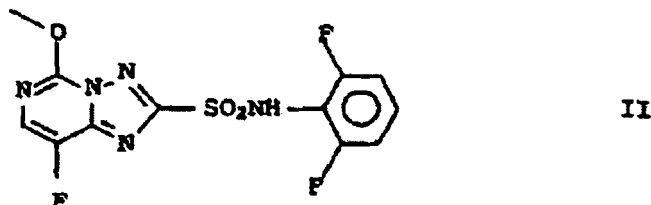
En el caso de los productos fitosanitarios es principalmente deseable, aumentar la acción específica de un principio activo y la seguridad de acción. Por tanto la invención se basó en el objetivo, de aumentar la acción del tritosulfurón de fórmula I o de una sal agrícolamente útil del mismo.

Este objetivo se solucionó mediante una mezcla herbicida, que contiene

a) tritosulfurón de fórmula I o una sal agrícolamente útil del mismo



b) florasulam de fórmula II, así como sus sales agrícolamente útiles.



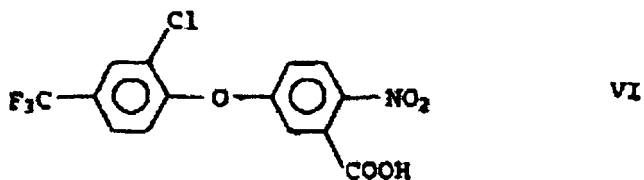
Con la mezcla herbicida según la invención pueden usarse además herbicidas c) adicionales, seleccionados del grupo que compuesto de acifluorfen, azafenidin, benzfendizona, butafenacil, cinidon-etilo, flufenpir, flufenpir-etilo, flumiclorac-pentilo, flutiacet-metilo, oxifluorfen, profluazol, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, fluroxipir-meptyl, MCPA y mecoprop-P.

Además pueden usarse conjuntamente también safeners d), seleccionados del grupo compuesto de mefenpir-dietilo de fórmula XXXVI e isoxadifen-etilo de fórmula XXXVII, para aumentar la compatibilidad con las plantas de cultivo.

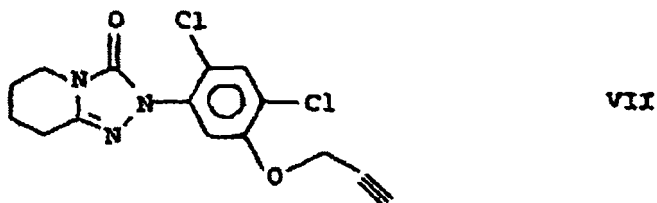
Además se encontraron procedimientos para el control del crecimiento de plantas no deseadas con la mezcla según la invención así como su uso para el control del crecimiento de plantas no deseadas, especialmente en cultivos de cereales y maíz.

Los herbicidas c) tienen las fórmulas siguientes:

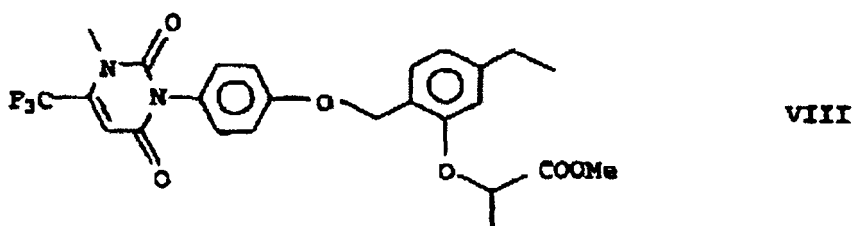
Acifluorfen de fórmula VI,



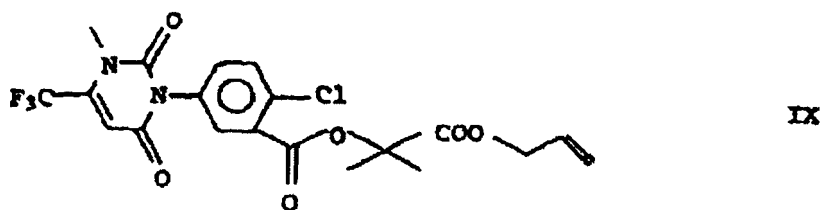
azafenidin de fórmula VII,



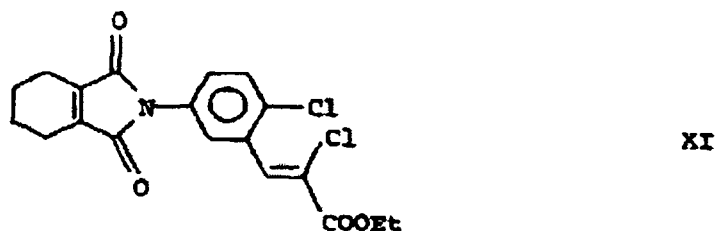
benzfendizona de fórmula VIII,



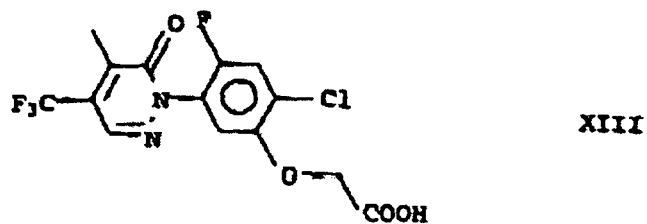
butafenacil de fórmula IX,



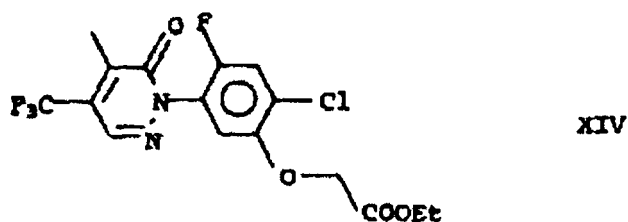
cinidon-etilo de fórmula XI,



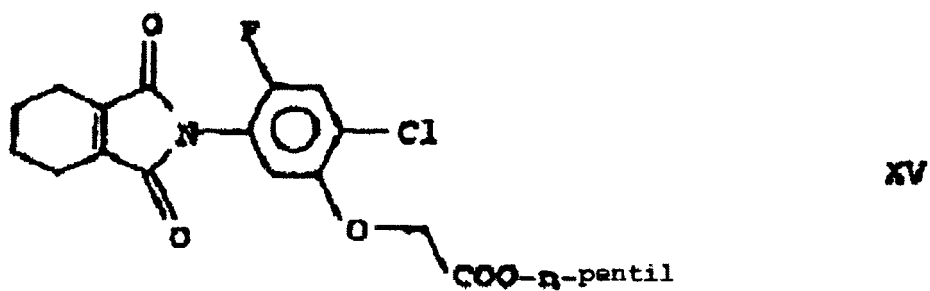
flufenpir de fórmula XIII,



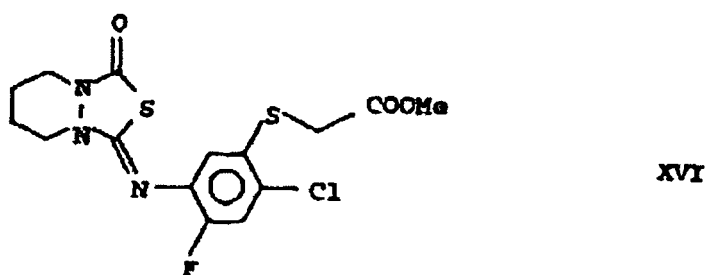
flufenpir-etilo de fórmula XIV,



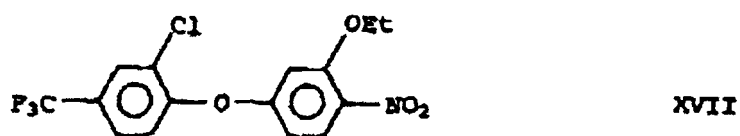
flumiclorac-pentilo de fórmula XV,



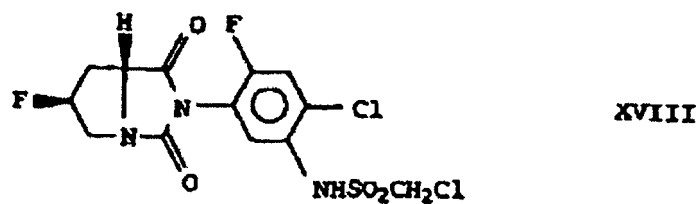
flutiacet-metilo de fórmula XVI



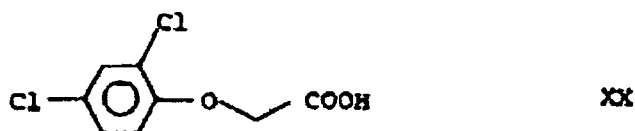
oxifluorfen de fórmula XVII,



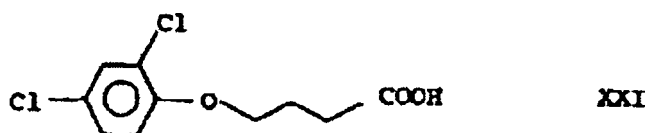
profluazol de fórmula XVIII,



2,4-D de fórmula XX,



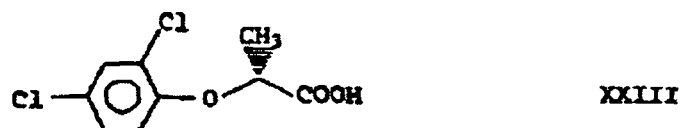
2,4-DB de fórmula XXI,



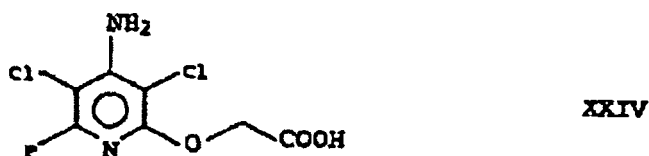
dicamba de fórmula XXII,



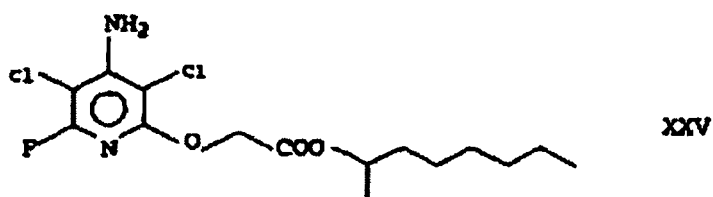
diclorprop-P de fórmula XXIII,



fluroxipir de fórmula XXIV,



fluroxipir-meptyl de fórmula XXV,



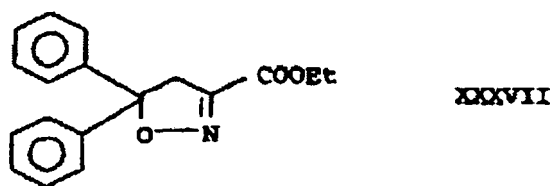
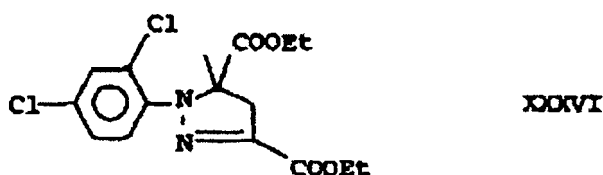
MCPA de fórmula XXVI,



mecoprop-P de fórmula XXVII.



Los safeners d) tienen las siguientes fórmulas XXXVI-XXXVII.



Son objeto de la presente invención tanto los herbicidas mencionados como sus sales agrícolamente útiles. Especialmente los principios activos tritosulfurón, florasulam, acifluorfen, flufenpir, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, MCPA y mecoprop-P pueden ser en caso deseado constituyentes de la mezcla según la invención como sales de cationes agrícolamente útiles. Los cationes agrícolamente útiles son por ejemplo cationes de metal alcalino tales como litio, sodio o potasio, cationes de metal alcalinotérreo tales como por ejemplo magnesio o calcio. Se consideran también cationes orgánicos tales como por ejemplo trimetilsulfonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, benciltrietilamonio, etanolamonio o dietiletanolamonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, isopropilamonio, 2-(2-hidroxietoxi)etilamonio.

Además son objeto de la invención las alquilamidas, arilamidas, alquilésteres, alcoxialquilésteres y alquiltioésteres de cada uno de los herbicidas mencionados, que presentan una función ácido carboxílico (-COOH), especialmente los principios activos 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, MCPA y mecoprop-P.

Las alquilamidas preferidas son por ejemplo la metil o dimetilamida. Las arilamidas preferidas son por ejemplo la anilida o la 2-cloroanilida. Los alquilésteres preferidos son los alquilésteres C₁-C₁₀ lineales o ramificados, por ejemplo el metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, o isoocetiléster. Los alcoxialquilésteres preferidos son los alcoxiésteres C₁-C₄ lineales o ramificados, por ejemplo el metoxietil, etoxietil o butoxietiléster. Los alquiltioésteres preferidos son los alquiltioésteres C₁-C₁₀ lineales o ramificados, por ejemplo el etiltioéster.

Como mezclas herbicidas se prefieren las mezclas mencionadas a continuación; siempre que los principios activos tritosulfurón, florasulam, acifluorfen, flufenpir, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, MCPA y/o mecoprop-P sean constituyentes de las mezclas, se prefieren además también aquellas mezclas, en las que se sustituyen los principios activos mencionados por sus sales de sodio, de potasio o de calcio; por lo demás, siempre que los principios activos 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, MCPA y/o mecoprop-P sean constituyentes de las mezclas, se prefieren además también aquellas mezclas, en las que se sustituyen los principios activos mencionados por sus sales de etanolamonio, dietanolamonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, isopropilamonio, o 2-(2-hidroxietoxi)etilamonio, sus metil o dimetilamidas, sus anilidas o 2-cloroanilidas, sus metil, etil, propil, isopropil, butil, isobutil, isoocetil, metoxietil, etoxietil o butoxietilésteres o sus etiltioésteres:

ES 2 264 992 T3

tritosulfurón + florasulam, tritosulfurón + florasulam + azafenidín, tritosulfurón + florasulam + benzfendizona, tritosulfurón + florasulam + butafenacil, tritosulfurón + florasulam + cinidon-etilo, tritosulfurón + florasulam + flufenpir, tritosulfurón + florasulam + flufenpir-etilo, tritosulfurón + florasulam + flumiclorac-pentilo, tritosulfurón + florasulam + flutiacet-metilo, tritosulfurón + florasulam + oxifluorfen, tritosulfurón + florasulam + profluaol, tritosulfurón + florasulam + 2,4-D, tritosulfurón + florasulam + 2,4-DB, tritosulfurón + florasulam + dicamba, tritosulfurón + florasulam + diclorprop-P, tritosulfurón + florasulam + fluroxipir, tritosulfurón + florasulam + fluroxipir-meptyl, tritosulfurón + florasulam + MCPA, tritosulfurón + florasulam + mecoprop-P.

Las razones de mezcla del componente a) con respecto al b) se encuentran en una razón en peso de desde 1:0,1 hasta 1:10, preferiblemente de desde 1:0,2 hasta 1:5 y especialmente preferible de desde 1:0,5 hasta 1:1, especialmente preferible de desde 1:0,3 hasta 1:3.

Si se usan conjuntamente los componentes c) o d), las razones de mezcla del componente a) con respecto a b) con respecto a c) con respecto a d) se encuentran en una razón en peso de desde 1:0,1:0,1:0,1 hasta 1:10:10:10, preferiblemente de desde 1:0,2:0,2:0,2 hasta 1:5:5:5, especialmente preferible de desde 1:0,3:0,3:0,3 hasta 1:3:3:3.

En la preparación lista para la aplicación pueden encontrarse los componentes desde a) hasta d) formulados juntos o separados en forma suspendida, emulsionada o disuelta. Las formas de aplicación se ajustan completamente a los fines de uso.

Los productos según la invención pueden aplicarse por ejemplo en forma de soluciones acuosas pulverizables directamente, polvos, suspensiones, también dispersiones o suspensiones acuosas, aceitosas u otras, de alto porcentaje, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, agentes en polvo, agentes dispersables o productos granulados mediante atomización, pulverización, formación de polvo, esparcimiento o fundición. Las formas de aplicación se ajustan a los fines de uso; deben garantizar en cada caso la distribución más fina posible de los principios activos.

Los productos herbicidas contienen los componentes a) y b) así como dado el caso c) y d) y excipientes habituales para la formulación de productos fitosanitarios.

Como excipientes inertes se consideran esencialmente:

fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de desde medio hasta alto tal como queroseno y gasóleo, además aceites de alquitran de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafina, tetrahidronaftalina, naftalina alquilada y sus derivados, bencenos alquilados y sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, cetonas tales como ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo aminas tal como N-metilpirrolidona y agua.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, suspensiones, pastas, polvos humectables o productos granulados dispersables en agua mediante la adición de agua. Para la preparación de emulsiones, pastas o dispersiones de aceite pueden homogeneizarse los principios activos desde a) hasta d) como tales o disueltos en un disolvente o aceite, por medio de agentes humectantes, agentes adherentes, agentes dispersantes o emulsionantes en agua. Pero también pueden producirse a partir de sustancias, agentes humectantes, agentes adherentes, agentes dispersantes o emulsionantes eficaces y eventualmente disolvente o aceite concentrados compuestos, que son adecuados para la dilución con agua.

Como materiales tensioactivos se consideran las sales de amonio, alcalinas, alcalinotérricas de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido ligninsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido naftalinsulfónico y ácido dibutilnaftalinsulfónico, así como de ácidos grasos, alquil y alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, lauriléter y alcohol graso, así como sales de hexa, hepta y octadecanoles sulfatados así como de glicoléter de alcohol graso, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftalina o de ácido naftalinsulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isooctil, octil o nonilfenol etoxilado, alquilfenil, tributilfenilpoliglicoléter, alquilarilpolietilalcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso-óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxoetilenalquiléter o polioxipropilenalquiléter, acetato de poliglicoléter de alcohol laurílico, éster de sorbitol, lixiviados de sulfito de lignina o metilcelulosa.

Pueden producirse polvos, agentes dispersables y agentes en polvo mediante el mezclado o la molienda conjunta de las sustancias eficaces con un material de soporte sólido.

Pueden producirse los productos granulados, por ejemplo granulados homogéneos, impregnantes y de revestimiento mediante la unión de los principios activos a materiales de soporte sólidos. Los materiales de soporte sólidos son tierras minerales tales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, creta, bolo, loess, arcilla, dolomita, diatomita, sulfato de calcio y de magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales tales como harina de cereales, polvo de corteza, polvo de madera y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa u otros materiales de soporte sólidos.

ES 2 264 992 T3

Las concentraciones de los principios activos en las composiciones listas para la aplicación pueden variar en intervalos amplios. Las formulaciones contienen en general aproximadamente desde el 0,001 hasta el 98% en peso, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 95% en peso de principios activos. Los principios activos se utilizan a este respecto en una pureza de desde el 90% hasta el 100%, preferiblemente desde el 95% hasta el 100% (según el espectro de RMN).

Pueden aplicarse los componentes a) y b) con dado el caso c) y d) juntos o separados, al mismo tiempo o sucesivamente, antes, durante o tras la aparición de las plantas.

Si los componentes desde a) hasta b) y dado el caso c) y d) son menos compatibles para ciertas plantas de cultivo, entonces pueden aplicarse técnicas de producción, en las que los productos herbicidas se pulverizan con ayuda de los pulverizadores de tal modo, que no se alcancen las hojas de las plantas de cultivo susceptibles según sea posible, mientras que los principios activos llegan a las hojas por debajo de las plantas no deseadas en crecimiento o a la superficie del suelo no recubierta (post-directed, lay-by).

La cantidad de consumo necesaria de una mezcla de principio activo puro, es decir a) y b) así como dado el caso c) y d) sin agente auxiliar de formulación, depende de la composición del componente de las plantas, del estadio de desarrollo de las plantas, de las condiciones climáticas en el lugar de explotación así como de las técnicas de aplicación. En general, la cantidad de consumo asciende a desde a) + b) de 0,001 hasta 3 kg/ha, preferiblemente desde 0,01 hasta 1 kg/ha de sustancia activa (s.a.).

Los productos se suministran en particular a las plantas mediante inyección a las hojas. A este respecto puede tener lugar la aplicación por ejemplo con agua como material de soporte mediante técnicas de inyección habituales con cantidades de caldo de pulverización de desde aproximadamente 100 hasta 1.000 l/ha. Es además posible una aplicación del producto herbicida en el denominado procedimiento de "bajo volumen" y de "ultra bajo volumen" tal como su aplicación en forma de los denominados microgránulos.

Además puede ser de utilidad, esparcir conjuntamente el producto según la invención mezclado también además con productos fitosanitarios adicionales, por ejemplo con productos para el control de parásitos o bacterias u hongos fitopatógenos. Además es de interés la miscibilidad con soluciones de sales minerales, que se utilizan para la eliminación de la deficiencia de oligoelementos y de nutrición. Pueden añadirse también concentrados de aceite y aceites no fitotóxicos.

Pueden aplicarse también las mezclas según la presente invención en plantas de cultivo, que se han hecho resistentes mediante métodos de cultivo o de ingeniería genética frente herbicidas y/o parásitos y/o bacterias u hongos fitopatógenos. Se tienen en cuenta en el presente documento preferiblemente plantas de cereales y maíz modificadas por ingeniería genética, especialmente plantas de maíz, que son resistentes frente a inhibidores PPO herbicidas, tales como por ejemplo acifluorfen, azafenidin, benzfendizona, butafenacil, cinidon-etilo, flufenpir, flufenpir-etilo, flumiclorac-pentilo, flutiacet-metilo, oxifluorfen, profluzol o pirafufen-etilo, o plantas de maíz que son resistentes frente a la infestación de determinados insectos mediante la introducción por ingeniería genética de la toxina Bt, o plantas de cereales o de maíz que son resistentes frente a inhibidores de sintetasa EPSP herbicidas, tales como por ejemplo glifosato o sulfosato, o frente a inhibidores ALS herbicidas, tales como por ejemplo imazapic, imazametabenz-metil, imazamox, imazapir, imazaquin o imazetapir.

Ejemplo de aplicación

La acción de las mezclas herbicidas según la invención de los componentes a) y b) y dado el caso c) y d) en el crecimiento de las plantas no deseadas en comparación con los principios activos solos puede probarse mediante los siguientes experimentos de invernadero:

para el tratamiento tras el brote, se cultiva en primer lugar cada una de las plantas de prueba según la forma de crecimiento hasta una altura de crecimiento de desde 3 hasta 20 cm y sólo entonces se trata. A este respecto se suspenden o se emulsionan los agentes herbicidas en agua como agente de distribución y se pulverizan por medio de toberas de distribución fina.

Se formula tritosulfurón como concentrado de emulsión y se utiliza con adición de aquella cantidad de sistema de disolvente en el caldo de pulverización, con el que se aplica el principio activo.

El componente b) indicado respectivamente así como dado el caso c) y/o d) y/o e) se formula como concentrado de emulsión al 10% en peso y se utiliza con adición de aquella cantidad de sistema de disolvente en el caldo de pulverización, con el que se aplica el principio activo.

El periodo de investigación se extiende a 20-22 días. Durante este tiempo se conservan las plantas, registrándose sus reacciones a los tratamientos del principio activo.

Se evalúa la acción perjudicial por el producto químico mediante una escala de desde el 0 hasta el 100% en comparación con las plantas control no tratadas. A este respecto 0 significa ninguna acción perjudicial y 100 una destrucción total de las plantas.

ES 2 264 992 T3

Según el método de S.R. Colby (1967) "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, página 22 y siguientes, se calcula aquel valor de E, que se espera para una acción solamente aditiva del principio activo por separado.

5
$$E = X + Y - (XY/100)$$

en la que significan

10 X = porcentaje de acción con preparado A en una cantidad de consumo a;

Y = porcentaje de acción con preparado B en una cantidad de consumo b;

15 E = acción esperada (en %) mediante A + B en cantidades de consumo a + b.

Si el valor medido es mayor que el valor E calculado según Colby, entonces tiene lugar una acción sinérgica.

20

25

30

35

40

45

50

55

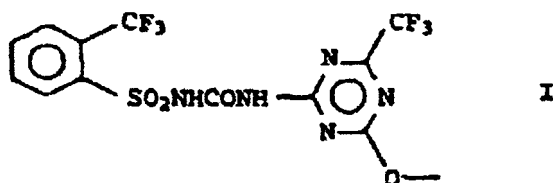
60

65

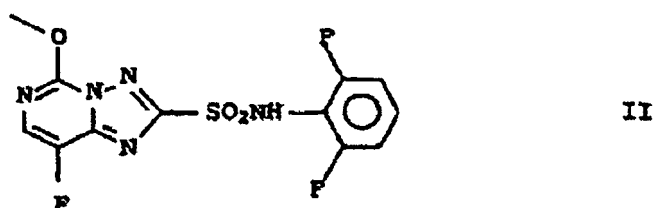
REIVINDICACIONES

1. Mezcla herbicida, que contiene

a) tritosulfurón de fórmula I o una sal agrícolamente útil del mismo

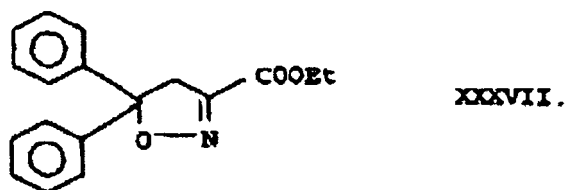
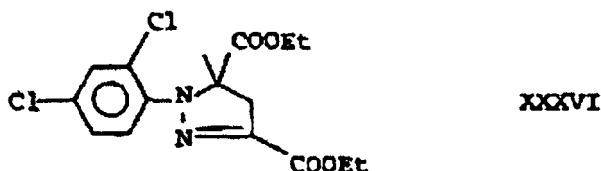


b) florasulam de fórmula II, así como sus sales agrícolamente útiles,



2. Mezcla herbicida según la reivindicación 1, que contiene además un herbicida c), seleccionado del grupo compuesto de acifluorfen, azafenidin, benzfendizona, butafenacil, cinidon-etilo, flufenpir, flufenpir-etilo, flumiclorac-pentilo, flutiacet-metilo, oxifluorfen, profuazol, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop-P, fluroxipir, fluroxipir-meptyl, MCPA y mecoprop-P.

3. Mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 o 2, que contiene además un safener d), seleccionado del grupo compuesto de mefenpir-dietilo de fórmula XXXVI y isoxadifen-etilo de fórmula XXXVII



4. Mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene además al menos un material de soporte líquido o sólido.

5. Mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene además un material tensioactivo.

6. Procedimiento para el control del crecimiento de plantas no deseadas, **caracterizado** porque se deja actuar una cantidad eficaz de herbicida de una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 3 en plantas, su hábitat o simientes.

7. Procedimiento para el control del crecimiento de plantas no deseadas, **caracterizado** porque se aplica la mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 5 simultánea o sucesivamente, antes, durante o tras la aparición de las plantas no deseadas.

8. Procedimiento para el control del crecimiento de plantas no deseadas, **caracterizado** porque se tratan las hojas de las plantas no deseadas simultánea o sucesivamente con la mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 5.

ES 2 264 992 T3

9. Uso de las mezclas herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el control del crecimiento de plantas no deseadas.

5 10. Uso de las mezclas herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el control del crecimiento de plantas no deseadas en cultivos de cereales.

11. Uso de las mezclas herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 5 para el control del crecimiento de plantas no deseadas en cultivos de maíz.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65