



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 330 554**

(51) Int. Cl.:

**A01N 47/36** (2006.01)

**A01N 33/18** (2006.01)

**A01N 41/10** (2006.01)

**A01N 41/06** (2006.01)

**A01P 13/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06119631 .7**

(96) Fecha de presentación : **12.09.1996**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1723851**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

(54) Título: **Mezclas herbicidas sinérgicas que contienen un derivado de una sulfonilurea y una dinitroanilina.**

(30) Prioridad: **20.09.1995 DE 195 34 910**

(73) Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.12.2009**

(72) Inventor/es: **Landes, Max;**  
**Sievernich, Bernd;**  
**Kibler, Elmar;**  
**Nuyken, Wessel;**  
**Walter, Helmut;**  
**Westphalen, Karl-Otto;**  
**Mayer, Horst;**  
**Haden, Egon;**  
**Mulder, Christiaan;**  
**Schönhammer, Alfons y**  
**Hamprecht, Gerhard**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.12.2009**

(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 sinérgicas que contienen un derivado de una sulfonilurea y una dinitroanilina.

La presente invención se refiere a una mezcla herbicida con acción sinérgica de un derivado de la sulfonilurea (a) de la fórmula I y uno o más compuestos herbicidas b17.

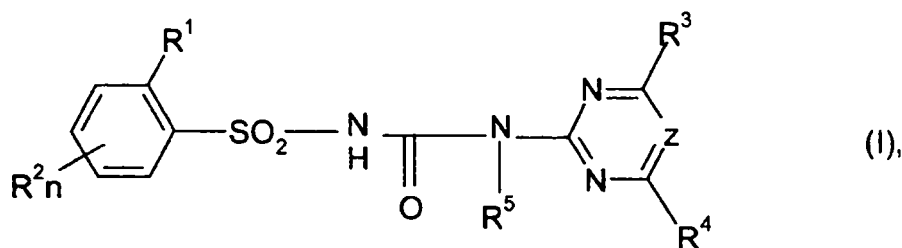
Las sulfonilureas de la fórmula I con efecto herbicida son conocidas del estado de la técnica, por ejemplo de EP-388 873, EP-559 814, EP-291 851 y DE-40 07 683 y de las Conference Proceedings (Actas de la conferencia) "Fluorine in Agriculture" (Flúor en agricultura), 9.-11. Enero 1995, Manchester, Kap. "New Fluoro Intermediates for Herbicidal Sulfonylureas" (Nuevos intermedios de flúor para sulfonilureas herbicidas).

Compuestos herbicidas b17 se describen, por ejemplo, en "Short Review of Herbicides & PGRs 1991" (Revisión corta de herbicidas & PGRs 1991), Hodogaya Chemicals, véase "Benefin" página 54, "Butralin" página 58, "Dinitramin" página 56, "Ethalfuralin" página 60, "Fluchloralin" página 54, "Prodiamine" página 62, "Oryzalin" página 60, "Profluralin" página 54, "Trifluralin" página 54, nitralina, página 58, isopropalina.

En los agentes de protección de vegetales es básicamente deseable aumentar el efecto específico de una sustancia activa y la seguridad de la acción. Por lo tanto, el problema base de la invención es aumentar el efecto de sulfonilureas efectivas como herbicidas, ya conocidas, de la fórmula I.

Conforme a esto, se encontró una mezcla herbicida que contiene

a) al menos un derivado de la sulfonilurea de la fórmula I



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R¹ es alquilo de C₁-C₆, el cual puede tener de uno a cinco de los siguientes grupos: metoxi, etoxi, SO₂CH₃, ciano, cloro, flúor, SCH₃, S(O)CH₃;

Halógeno;

Un grupo ER⁶, en el cual E significa O, S o NR⁷;

COOR⁸;

NO₂;

S(O)ₙR⁹, SO₂NR¹⁰R¹¹, CONR¹⁰¹R¹¹;

R² es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alquenilo de C₂-C₄, alquinilo de C₂-C₄, halógeno, alcoxi de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₄; haloalquilo de C₁-C₄, un grupo alquilsulfonilo de C₁-C₂, nitro, ciano o alquiltio de C₁-C₄,

R³ es F, CH₃, CF₂Cl, CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl o si R¹ representa CO₂CH₃ y simultáneamente R² representa flúor, es Cl, o, si R¹ representa CH₂CF₃ o CF₂CF₃, es metilo, o si R⁴ representa OCF₃ o OCF₂Cl, es OCF₂H o OCF₂Br;

R⁴ es alcoxi de C₁-C₂, alquilo de C₁-C₂, alquiltio de C₁-C₂, alquilamino de C₁-C₂, Dialquilo de C₁-C₂-amina, halógeno, haloalquilo de C₁-C₂, haloalcoxi de C₁-C₂,

R⁵ es hidrógeno, alcoxi de C₁-C₂, alquilo de C₁-C₄;

R⁶ es alquilo de C₁-C₄, alquenilo de C₂-C₄, alquilil de C₂-C₄ o cicloalquilo de C₃-C₆, los cuales pueden tener de 1 a 5 átomos de halógeno, con excepción de alilo, difluorometoxi, clorodifluorometoxi y 2-cloroetoxi, si E significa O o S. R⁶ también significa, en el caso en que E represente O o NR⁷, metilosulfonil, etilsulfonil, trifluorometilosulfonil, alilsulfonil, propargilsulfonil o dimetilosulfamoi;

R⁷ es hidrógeno, metilo o etilo

## ES 2 330 554 T3

$R_8$  es un grupo alquilo de  $C_1-C_6$ , el cual puede tener hasta tres de los siguientes residuos: halógeno, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$ , haloalcoxi de  $C_1-C_4$ , alcóxidos de  $C_1-C_4$ - alcoxi de  $C_1-C_2$ , cicloalquilo de  $C_3-C_7$  y/o fenilo; un grupo cicloalquilo de  $C_3-C_7$ , el cual puede tener hasta tres grupos alquilo de  $C_1-C_4$ ; alqueno de  $C_3-C_6$  o alquino de  $C_3-C_6$ ;

$R^9$  es un grupo alquilo de  $C_1-C_6$ , el cual puede tener hasta tres de los siguientes residuos: halógeno, alcoxi de  $C_1-C_4$ , alquiltio de  $C_1-C_4$ , haloalcoxi de  $C_1-C_4$ , alcoxi de  $C_1-C_4$ - alcoxi de  $C_1-C_2$ , cicloalquilo de  $C_3-C_7$  y/o fenilo; un grupo cicloalquilo de  $C_3-C_7$ , el cual puede tener hasta tres grupos alquilo de  $C_1-C_4$ ; un grupo alqueno de  $C_2-C_6$  o un grupo alquino de  $C_3-C_6$ ;

$R^{10}$  es hidrógeno, un grupo alcoxi de  $C_1-C_2$ , un grupo alquilo de  $C_1-C_6$ , o conjuntamente con  $R^{11}$  puede ser una cadena de alqueno de  $C_4-C_6$ , en la cual está reemplazado un grupo metileno por un átomo de oxígeno o un grupo alquinoxilino de  $C_1-C_4$ ;

$R^{11}$  es un grupo alquilo de  $C_1-C_4$  el cual puede tener de uno hasta cuatro residuos de halógeno o de alcoxi de  $C_1-C_4$ ; cicloalquilo de  $C_3-C_6$

n es 0-3

o es 1-2

z es N, CH

y

b) una cantidad sinérgicamente efectiva de al menos un compuesto herbicida del grupo b17 de las dinitroanilinas: benefin, butralin, dinitramin, etalfuralin, flucloalrin, isopropalin, nitratin, oryzalin, pendimetalin, prodiamine, profluralin, trifluralin o sus sales compatibles con el medio ambiente.

La mezcla herbicida según la invención presenta una acción sinérgica hiperaditiva y es selectiva para aquellos cultivos de plantas para los cuales los compuestos individuales también sean tolerables por sí mismos.

Tomando en cuenta su efecto sinérgico, las sulfonilureas particularmente preferidas de la fórmula I son aquellas en las que

$R^1$  es  $CO_2CH_3$ ,  $CO_2C_2H_5$ ,  $CO_2iC_3H_7$ ,  $CF_3$ ,  $CF_2H$ ;  $OSO_2CH_3$ ,  $OSO_2N(CH_3)_2$ ,  $Cl$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2N(CH_3)_2$ ,  $SO_2CH_3$  y  $N(CH_3)SO_2CH_3$

$R^2$  es hidrógeno,  $Cl$ ,  $F$  o alquilo de  $C_1-C_2$

$R^3$  es  $CF_2H$ ,  $OCF_3$ ,  $OCF_2Cl$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_3$  o  $F$

$R^4$  es  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OCF_3$ ,  $OCF_2Cl$ ;  $CF_3$ ,  $Cl$ ,  $F$ ,  $NH(CH_3)$ ,  $N(CH_3)_2$  o alquilo de  $C_1-C_2$

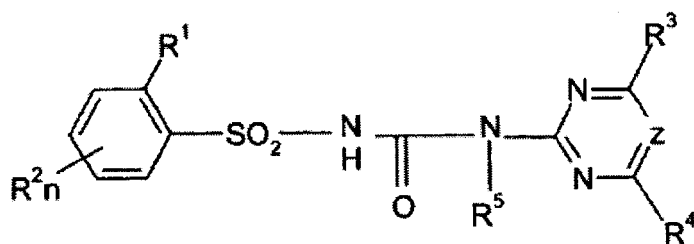
$R_5$  es hidrógeno

Z es N o CH

n es 0 ó 1.

En la siguiente tabla se compilan los compuestos preferidos de la fórmula I.

TABLA



Nr.	R¹	R²	R⁵	R³	R⁴	Z
1	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
2	CO <sub>2</sub> CH <sub>5</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
3	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
4	NO <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
5	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
6	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
7	Cl	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
8	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
9	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
10	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
11	CF <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
12	CF <sub>2</sub> H	H	H	OCF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
13	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
14	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
15	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
16	NO <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
17	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
18	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
19	Cl	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
20	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
21	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
22	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
23	CF <sub>3</sub>	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
24	CF <sub>2</sub> H	H	H	OCF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
25	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
26	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
27	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
28	NO <sub>2</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
29	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
30	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH

# ES 2 330 554 T3

TABLA (continuación)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Z
31	Cl	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
32	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
33	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
34	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
35	CF <sub>3</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
36	CF <sub>2</sub> H	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH
37	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
38	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
39	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
40	NO <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
41	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
42	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
43	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
44	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
45	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
46	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
47	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
48	CF <sub>2</sub> H	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
49	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
50	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
51	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
52	NO <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
53	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
54	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
55	Cl	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
56	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
57	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
58	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
59	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
60	CF <sub>2</sub> H	H	H	CF <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH
61	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
62	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
63	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
64	NO <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
65	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
66	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
67	Cl	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
68	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N

# ES 2 330 554 T3

TABLA (continuación)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Z
69	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
70	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
71	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
72	CF <sub>2</sub> H	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	N
73	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
74	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
75	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
76	NO <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
77	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
78	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
79	Cl	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
80	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
81	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
82	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
83	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
84	CF <sub>2</sub> H	H	H	CF <sub>2</sub> H	OCH <sub>3</sub>	CH
85	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
86	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
87	CO <sub>2</sub> iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
88	NO <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
89	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
90	SO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
91	Cl	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
92	N(CH <sub>3</sub> )SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
93	OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
94	OSO <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
95	CF <sub>3</sub>	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
96	CF <sub>2</sub> H	H	H	CF <sub>2</sub> Cl	OCH <sub>3</sub>	N
97	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3-F	H	Cl	OCH <sub>3</sub>	CH
98	CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
99	CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	N
100	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	F	OCH <sub>3</sub>	CH

Un compuesto preferido (b) es pendimetalina.

La presente invención también va dirigida a agentes herbicidas que contienen al menos una cantidad efectiva como herbicida de una sulfonilurea (a) de la fórmula I descrita arriba o de sus sales compatibles con el medio ambiente, una cantidad sinérgicamente efectiva de al menos un compuesto (b) herbicida arriba descrito o de sus sales compatibles con el medio ambiente, al menos un material de soporte, líquido y/o sólido, y al menos un adyuvante, si se desea.

En las mezclas herbicidas y agentes herbicidas según la invención, las sulfonilureas de la fórmula I o sus sales compatibles con el medio ambiente y los compuestos herbicidas b17 o sus sales compatibles con el medio ambiente se usan en tales partes por peso en las que se presenta el efecto sinérgico deseado. Preferiblemente, las proporciones de mezcla de sulfonilurea de la fórmula I y un compuesto herbicida b17 se encuentran de 1 a 1 : 0.1 a 1 : 40, especialmente de 1 : 0,2 a 1 : 20, particularmente preferible de 1 : 0,5 a 1 : 15.

Según la invención, las mezclas herbicidas y los agentes herbicidas a partir de las sulfonilureas de la fórmula I o de sus sales compatibles con el medio ambiente, por ejemplo de metales alcalinos, metales alcalino-térreos o amoniaco y aminas, y de los compuestos herbicidas b17 o de sus sales compatibles con el medio ambiente, por ejemplo de metales alcalinos, metales alcalino-térreos o amoniaco y aminas, pueden combatir muy bien las malezas y las hierbas en el cultivo de arroz sin dañar las plantas cultivadas y el efecto se presenta también, especialmente, con cantidades bajas de aplicación.

Tomando en cuenta la versatilidad de los métodos de aplicación, las mezclas herbicidas y los agentes herbicidas según la invención también pueden emplearse en otro número de cultivos de plantas para eliminar la vegetación indeseada. Se toman en consideración, por ejemplo, los siguientes cultivos

*Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris* spp. *altissima*, *Beta vulgaris* spp. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illioninensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canophora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cinodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus* spp., *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa* spp., *Nicotiana tabacum* (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus* spp., *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes silestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (s. *vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera*, *Zea mays*.

Además, las mezclas y productos herbicidas según la invención también pueden emplearse en cultivos que son tolerantes frente a la acción de herbicidas por efecto de mejoramiento en su cultivo e incluyendo métodos de ingeniería genética.

La aplicación de las mezclas y agentes herbicidas según la invención puede efectuarse antes o después de la emergencia. Si las sustancias activas para ciertos cultivos son menos toleradas, pueden usarse técnicas de aplicación en las que los agentes herbicidas se aspergen con ayuda de dispositivos de aspersión de tal modo que las hojas de las plantas cultivadas susceptibles en lo posible no se vean afectadas, mientras que las sustancias activas llegan a las hojas de las plantas indeseadas que crecen bajo las cultivadas o a la superficie descubierta del suelo (post-directed, lay-by).

Los agentes herbicidas según la invención pueden aplicarse, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas aspergibles, suspensiones o dispersiones con porcentaje alto de agua, oleosas u otras, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, productos en polvo, productos para esparcir o granulados, mediante aspersión, nebulización, empolvamiento, aspersión o riego. Las formas de aplicación dependen de los propósitos de uso; deben asegurar en cada caso la distribución más fina posible de las sustancias activas de la invención.

En calidad de aditivos inertes se toman en consideración fracciones de aceite mineral con punto de ebullición desde medio hasta alto, tales como kerosene, o aceite diesel, también aceites de alquitrán de carbón, así como aceites de procedencia vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafina, tetrahidronaftalina, naftalinas alquiladas o sus derivados, bencenos alquilados o sus derivados, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona o solventes fuertemente polares como N-metilpirrolidona o agua.

Pueden prepararse formas acuosas de aplicación a partir de concentrados de emulsión, suspensiones, pastas, polvos humedecibles o granulados capaces de dispersarse en agua mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones, pastas o dispersiones en aceite pueden homogeneizarse en agua los sustratos como tales o disolverse en un aceite o solvente, mediante un agente humectante, adherente, dispersante o emulsionante. Sin embargo, también pueden prepararse concentrados que se componen de la sustancia activa, un agente humectante, adherente, dispersante o emulsionante y, eventualmente, un solvente o un aceite, y que son adecuados para la disolución en agua.

Como sustancias tensioactivas se toman en consideración las sales de metal alcalino, alcalino-térreo y amonio de los ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido ligninosulfónico, fenolsulfónico, naftalinosulfónico y dibutilnaftalinosulfónico, así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, sulfatos de éter alquilo, laurilo y de alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados, así como éteres glicólicos de alcohol graso, productos de condensación de naftalina sulfonada y sus derivados con formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, éter poliglicólico etoxilado de isooctilo, octilo o nonilfenol, alquilfenilo, tributilfenilo, alcoholes polietéricos de alquilarilo, alcohol de isotridecilo, condensados de alcohol graso óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres alquilo de polioxietileno o éteres alquilo de polioxipropileno, acetato de poliglicoléter alcohol laurílico, éster de sorbitol, las lejías residuales sulfíticas y metilcelulosa.

## ES 2 330 554 T3

Pueden prepararse agentes de pulverización, esparsión y atomización mezclando conjuntamente la mezcla herbicida con un soporte sólido.

Los granulados, por ejemplo granulados recubiertos, impregnados y homogéneos, pueden prepararse mediante enlazamiento de las sustancias activas a soportes sólidos. Soportes sólidos son tierras minerales tales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolina, caliza, cal, yeso, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomea, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos vegetales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, de madera y de cáscaras de nuez, polvo de celulosa u otros materiales sólidos de soporte.

Las formulaciones contienen en general 0,01 a 95% en peso, preferiblemente 0,5 a 90% en peso, de la mezcla herbicida.

Además, puede ser de utilidad aplicar las mezclas o los agentes herbicidas según la invención mezclados con otros productos para la protección de los vegetales, por ejemplo con productos para combatir plagas u hongos o bacterias fitopatógenos. También es de interés la miscibilidad con soluciones de sales minerales que se usan para subsanar deficiencias en la alimentación y en los microelementos. También pueden adicionarse aceites y concentrados de aceite no fitotóxicos.

Las cantidades de aplicación de mezcla herbicida pura, es decir sin los adyuvantes de formulación, según los objetivos a combatir, la estación del año, las plantas objetivo y la etapa de crecimiento, alcanzan 0,01 a 5 kg/ha, preferiblemente 0,03 a 4 kg/ha, particularmente preferible 0,1 a 3,0 kg/ha de sustancia activa (s.a.).

Los agentes herbicidas según la invención se aplican a las plantas preponderantemente mediante aspersión sobre las hojas. En tal caso la aplicación puede efectuarse, por ejemplo, con agua en calidad de sustancia portadora o soporte mediante técnicas usuales de aspersión con cantidades de líquido de aspersión desde aproximadamente 100 a 1000 l/ha. También es posible una aplicación de los productos en el método llamado de "Low Volume"- y "Ultra-low-Volume" como su aplicación en forma de los así llamados granulados.

### Ejemplos de aplicación

La aplicación de las mezclas herbicidas se efectuó en el método después de emergencia (tratamiento de hojas); se aplicaron los derivados de sulfonilurea como granulados al 10 hasta el 75 por ciento y los compuestos herbicidas b17 en la formulación en la que están presentes como producto comercial.

Se trata de ensayos a campo abierto con pequeñas parcelas en un lugar con limo arenoso (pH 6,2 hasta 7,0) o arcilla arenosa (pH 5,0 a 6,7) en calidad de suelos.

Las malezas o malas yerbas tenían diferentes tamaños y etapas de desarrollo, en promedio tenían 5 a 20 cm según forma de crecimiento.

Los agentes herbicidas se aplicaron solos y en conjunto, en éste último en parte como mezcla de tanque y en parte como formulación lista. Esto sucedió en agua (350 l/ha) como agente de distribución según la preparación de sustancias activas en forma de emulsiones, soluciones acuosas o suspensiones. La aplicación se efectuó con ayuda de una máquina pulverizadora de parcelas.

El período de prueba se extendió por 3 a 8 semanas y las existencias se observaron aún por tiempos más largos.

El daño por los agentes herbicidas se evaluó por medio de una escala de 0% a 100% en comparación con parcelas de control no tratadas. En este caso, 0 significa ningún daño y 100 una destrucción completa de las plantas.

En los siguientes ejemplos se muestra la acción de los agentes herbicidas que pueden emplearse de acuerdo con la invención, sin la posibilidad de que se excluyan más aplicaciones.

En estos ejemplos se calcula según el método de S.R. Colby (1967): Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicid combinations, Weeds 15, 20 y siguientes aquel valor E a esperar en un efecto aditivo de las sustancias activas individuales.

El cálculo se efectúa según

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$



## ES 2 330 554 T3

donde

X = el porcentaje de efecto con el preparado A en una cantidad de aplicación a

5 Y = el porcentaje de efecto con el preparado B en una cantidad de aplicación b

E = efecto a esperar (en %) a través de A + B en cantidades de aplicación a + b.

10 Si el valor observado es mayor que el valor E calculado según Colby, se presenta un efecto sinérgico.

Los agentes herbicidas según la invención tienen un efecto herbicida que es mayor que aquel a esperarse según Colby con base en los efectos observados de los componentes individuales en una aplicación por sí solos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

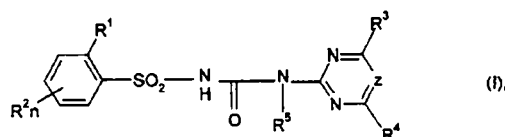
60

65

## REIVINDICACIONES

1. Mezcla herbicida que contiene

a) al menos un derivado de la sulfonilurea de la fórmula I



en la cual los sustituyentes tienen el siguiente significado:

R¹ es alquilo de C₁-C₆, el cual puede tener uno hasta cinco de los siguientes grupos: metoxi, etoxi, SO₂CH₃, ciano, cloro, flúor, SCH₃, S(O)CH₃;

Halógeno;

Un grupo ER⁶, en el cual E significa O, S o NR⁷;

COOR⁸;

NO₂;

S(O)₆R⁹, SO₂NR¹⁰R¹¹, CONR¹⁰R¹¹;

R² es hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₄, alquino de C₂-C₄, halógeno, alcoxi de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₄; haloalquilo de C₁-C₄, un grupo alquilsulfonilo de C₁-C₂, nitro, ciano o alquiltio de C₁-C₄,

R³ es F, CH₃, CF₂Cl, CF₂H, OCF₃, OCF₂Cl o si R¹ representa CO₂CH₃ y simultáneamente R² representa flúor, es Cl, o, si R¹ representa CH₂CF₃ o CF₂CF₃, es metilo, o si R⁴ representa OCF₃ o OCF₂Cl, es OCF₂H o OCF₂Br;

R⁴ es alcoxi de C₁-C₂, alquilo de C₁-C₂, alquiltio de C₁-C₂, alquilamino de C₁-C₂, Di-alquilamino de C₁-C₂, halógeno, haloalquilo de C₁-C₂, haloalcoxi de C₁-C₂,

R⁵ es hidrógeno, alcoxi de C₁-C₂, alquilo de C₁-C₄;

R⁶ es alquilo de C₁-C₄, alqueno de C₂-C₄, alquino de C₂-C₄ o cicloalquilo de C₃-C₆, los cuales pueden tener 1 a 5 átomos de halógeno, con la excepción de alilo, difluormetoxi, clorodifluormetoxi y 2-cloroetoxi, si E significa O o S. En el caso en que E represente O o NR⁷, R⁶ significa además metilosulfonilo, etilsulfonilo, trifluormetilosulfonilo, alilsulfonilo, propargilsulfonilo o dimetilsulfamoil;

R⁷ es hidrógeno, metilo o etilo

R⁸ es un grupo alquilo de C₁-C₈, el cual puede tener hasta tres de los siguientes residuos: halógeno, alcoxi de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄- alcoxi de C₁-C₂, cicloalquilo de C₃-C₇ y/o fenilo; un grupo cicloalquilo de C₅-C₇, el cual puede tener hasta tres grupos alquilo de C₁-C; alqueno de C₃-C₆ o alquino de C₃-C₆;

R⁹ es un grupo alquilo de C₁-C₆, el cual puede tener uno hasta tres de los siguientes residuos: halógeno, alcoxi de C₁-C₄, alquiltio de C₁-C₄, haloalcoxi de C₁-C₄, alcoxi de C₁-C₄- alcoxi de C₁-C₂, cicloalquilo de C₃-C₇ y/o fenilo; un grupo cicloalquilo de C₅-C₇, el cual puede tener uno hasta tres grupos alquilo de C₁-C₄; un grupo alqueno de C₂-C₆ o un grupo alquino de C₃-C₆;

R¹⁰ es hidrógeno, un grupo alcoxi de C₁-C₂, un grupo alquilo de C₁-C₆, o junto con R¹¹ una cadena alqueno de C₄-C₆, donde un grupo metilo puede reemplazarse por un átomo de oxígeno o un grupo alquilimino de C₁-C₄;

R¹¹ es un grupo alquilo de C₁-C₄, el cual puede tener uno hasta cuatro residuos halógeno o de alcoxi de C₁-C₄; cicloalquilo de C₃-C₆

n es 0-3

o es 1-2

Z es N, CH

o sus sales compatibles con el medio ambiente

5 y

b) una cantidad sinérgicamente efectiva de al menos un compuesto herbicida del grupo b17 de dinitroanilinas: benefin, butralin, dinitramin, etalfluralin, flucloralin, isopropalin, nitratin, oryzalin, pendimetalin, prodiamine, profluralin, trifluralin o sus sales compatibles con el medio ambiente.

10

2. Mezcla herbicida según la reivindicación 1, la cual contiene una sulfonilurea de la fórmula I, en la que

15  $R^1$  es  $CO_2CH_3$ ,  $CO_2C_2H_5$ ,  $CO_2iC_3H_7$ ,  $CF_3$ ,  $CF_2H$ ;  $OSO_2CH_3$ ,  $OSO_2N(CH_3)_2$ , Cl,  $NO_2SO_2N(CH_3)_2$ ,  $SO_2CH_3$  y  $N(CH_3)SO_2CH_3$

$R^2$  es hidrógeno, Cl, F o alquilo de  $C_1-C_2$

20  $R^3$  es  $CF_2H$ ,  $OCF_3$ ,  $OCF_2Cl$ ,  $CF_2Cl$ ,  $CF_3$  o F

$R^4$  es  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $OCF_3$ ,  $OCF_2Cl$ ;  $CF_3$ , Cl, F,  $NH(CH_3)$ ,  $N(CH_3)_2$  o alquilo de  $C_1-C_2$

$R^5$  es hidrógeno

25 z es N o CH

n es 0 o 1.

30 3. Mezcla herbicida según la reivindicación 1 o 2, la cual contienen una sulfonilurea de la fórmula I, en la cual

$R^1$  es  $CF_3$ ,

35  $R^2$  es hidrógeno,

$R^3$  es  $CF_3$ ,

$R^4$  es  $OCH_3$ ,

40  $R^5$  es hidrógeno y

Z es N.

45 4. Mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 3, la cual contiene el compuesto herbicida pendimethalin.

5. Mezcla herbicida según una de las reivindicaciones 1 a 4, la cual contiene una sulfonilurea (a) de la fórmula I y uno o más compuestos herbicidas b17 en la proporción de peso 1 : 0,1 a 1 : 40.

50 6. Mezcla herbicida según la reivindicación 5, la cual contiene una sulfonilurea (a) de la fórmula I y uno o más compuestos herbicidas b17 en la proporción de peso 1 : 0,2 a 1 : 20.

55 7. Agente herbicida que contiene una cantidad efectiva herbicida de una sulfonilurea (a) de la fórmula I según una de las reivindicaciones 1 a 3, una cantidad sinérgicamente efectiva de al menos un compuesto herbicida b17 según la reivindicación 1 ó 4, al menos un material portador líquido y/o sólido y, si se desea, al menos un adyuvante.

8. Agente herbicida según la reivindicación 7, **caracterizado** porque contiene la sulfonilurea (a) de la fórmula I y uno o más compuestos herbicidas b17 en la proporción de peso 1 : 0,1 a 1 : 40.

60 9. Agente herbicida según la reivindicación 7 o 8, **caracterizado** porque contiene la sulfonilurea (a) de la fórmula I y uno o más compuestos herbicidas b17 en la proporción de peso 1 : 0,2 a 1 : 20.

10. Método para combatir el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado** porque se aplica una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o un agente según una de las reivindicaciones 7 a 9 antes o después de la emergencia.

65

11. Método para combatir el crecimiento indeseado de plantas, **caracterizado** porque se aplica una mezcla según una de las reivindicaciones 1 a 6 o un agente según una de las reivindicaciones 7 a 9 a las plantas mediante aspersión de la hoja.