



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 294 156**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/56 (2006.01)

A01N 43/70 (2006.01)

A01N 47/30 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 43/78 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02758201 .4**

(86) Fecha de presentación : **23.05.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1399022**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2004**

(54) Título: **Agentes herbicidas que contienen benzoil-pirazoles y antidotos.**

(30) Prioridad: **06.06.2001 DE 101 27 328**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

(73) Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es: **Ziemer, Frank;**
Van Almsick, Andreas;
Köhn, Arnim;
Willms, Lothar;
Zeiss, Hans-Joachim;
Bieringer, Hermann y
Hacker, Erwin

(74) Agente: **Lehmann Novo, María 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

Agentes herbicidas que contienen benzoil-pirazoles y antídotos.

5 El invento se refiere al sector técnico de los agentes protectores de plantas, en particular a combinaciones de herbicidas y antídotos (combinaciones de sustancias activas y antídotos), que se adecuan para su empleo contra plantas dañinas competitivas en cultivos de plantas útiles.

10 Numerosas sustancias activas herbicidas son conocidas como agentes inhibidores de la enzima p-hidroxifenil-piruvato-dioxigenasa (HPPD). En época más reciente se divulgaron, por ejemplo en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/58509 otras sustancias activas de este tipo.

15 Igual que en los casos de muchas otras sustancias activas herbicidas, tampoco estos agentes inhibidores de la HPPD son siempre suficientemente compatibles con (es decir no son suficientemente selectivos en el caso de) algunas plantas cultivadas útiles importantes, tales como las de maíz, arroz o cereales, por lo que para su empleo se han establecido estrechos límites. Por lo tanto, en algunos cultivos, ellos no se pueden emplear, o solamente se pueden emplear en unas cantidades consumidas tan pequeñas, que no está garantizada la deseada amplia actividad herbicida frente a plantas dañinas. Especialmente, muchos de los herbicidas mencionados no pueden emplearse de un modo totalmente selectivo contra plantas dañinas en maíz, arroz, cereales, caña de azúcar y algunos otros cultivos.

20 Para solventar estas desventajas, es conocido emplear sustancias activas herbicidas en combinación con un denominado asegurador o antídoto. Así, por ejemplo, en el documento de solicitud de patente internacional WO 99/66795 se describen diferentes combinaciones de determinados agentes inhibidores de la HPPD con un gran número de antídotos.

25 Por un antídoto ha de entenderse un compuesto que suprime o disminuye las propiedades fitotóxicas de un herbicida frente a plantas útiles, sin que se disminuya esencialmente el efecto herbicida contra plantas dañinas.

30 El descubrimiento de un antídoto para un determinado conjunto de herbicidas sigue siendo una misión difícil, puesto que no se conocen los mecanismos exactos, por medio de los cuales un antídoto disminuye el efecto dañino de los herbicidas. El hecho de que un compuesto actúa como antídoto en combinación con un determinado herbicida, no permite por lo tanto sacar ninguna conclusión acerca de si uno de tales compuestos también presenta un efecto de antídoto con otros conjuntos de herbicidas. Así, en el caso de la aplicación de antídotos para la protección de las plantas útiles con respecto a los daños causados por el herbicida, se ha mostrado que los antídotos en muchos casos 35 pueden presentar siempre todavía ciertas desventajas. Entre ellas se cuentan las de que:

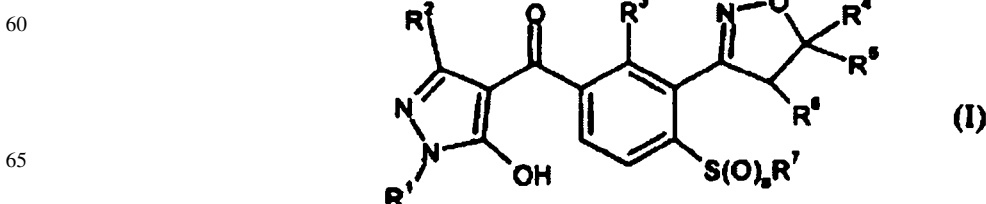
- el antídoto disminuye el efecto de los herbicidas contra las plantas dañinas,
- no son suficientes las propiedades protectoras de las plantas útiles,
- en combinación con un herbicida dado no es suficientemente grande el espectro de las plantas útiles, en las que debe efectuarse el empleo de los antídotos con herbicidas,
- un antídoto dado no se puede combinar con un número suficientemente grande de herbicidas.

45 Fue misión del presente invento poner a disposición otras combinaciones adicionales de herbicidas seleccionados entre el conjunto de los agentes inhibidores de la HPPD con antídotos, que sean apropiados para aumentar la selectividad de estos herbicidas frente a importantes plantas cultivadas.

50 Se descubrieron, por fin, nuevas combinaciones de determinados herbicidas seleccionados entre el conjunto de los agentes inhibidores de la HPPD, especialmente entre el conjunto de los benzoil-pirazoles, que en la posición 3 de la parte de benzoilo llevan sustituyentes seleccionados, con algunos antídotos seleccionados, que aumentan la selectividad de estos herbicidas frente a plantas cultivadas importantes.

55 Por lo tanto, es objeto del invento un agente eficaz como herbicida, que contiene:

A) una cantidad eficaz como herbicida de uno o varios compuestos de la fórmula (I),



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

R^1 es alquilo (C_1-C_6);

5 R^2 es hidrógeno o alquilo (C_1-C_6);

R^3 es hidrógeno, halógeno, alquilo (C_1-C_6), halógeno-alquilo (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6),
halógeno-alcoxi (C_1-C_6), alquil (C_1-C_6)-tio, alquilo (C_1-C_6)-sulfinilo o alquil (C_1-C_6)-sulfonilo;

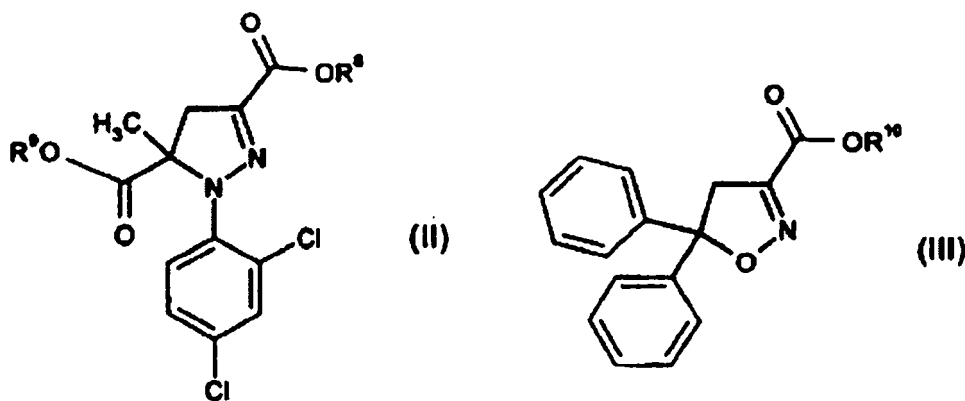
10 R^4, R^5, R^6 son hidrógeno o alquilo (C_1-C_6);

R^7 es alquilo (C_1-C_6);

15 a es 0, 1 ó 2;

y

B) una cantidad eficaz como antídoto de uno o varios compuestos de las fórmulas (II) o (III)



en las que los símbolos tienen los siguientes significados:

R^8, R^9, R^{10} son, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo (C_1-C_4);

40 inclusive los estereoisómeros y las sales habituales en la agricultura.

Una cantidad eficaz como herbicida significa, en el sentido del invento, una cantidad de uno o varios herbicidas, que es apropiada para influir negativamente sobre la vegetación de las plantas.

45 Una cantidad eficaz como antídoto significa, en el sentido del invento, una cantidad de uno o varios antídotos, que es apropiada para contrarrestar por lo menos parcialmente el efecto fitotóxico de un herbicida o de una mezcla de herbicidas en una planta útil.

50 Si, en particular, no se define otra cosa distinta, para los radicales en las fórmulas correspondientes a (I) hasta (III) y en las fórmulas subsiguientes son válidas en general las siguientes definiciones.

Los radicales alquilo, alcoxi, halógeno-alquilo, halógeno-alcoxi y alquil-tio así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos pueden ser en cada caso lineales o ramificados en el entramado de carbonos. Los radicales alquilo, también en los significados compuestos, tales como alcoxi, halo-alquilo, etc., tienen de modo preferido de 1 a 4 átomos de C y significan p. ej. metilo, etilo, n- ó i-propilo, n-, i-, t- ó 2-butilo. "Alquilo (C_1-C_4)" es la denominación abreviada para un alquilo con 1 a 4 átomos de C; lo correspondiente es válido para otras definiciones generales de radicales con intervalos indicados entre paréntesis para el número posible de átomos de C.

60 Un halógeno significa fluoro, cloro, bromo o yodo. Un halógeno-alquilo significa alquilo, alqueno o alquino sustituido parcial o totalmente con halógeno, de modo preferido con fluoro, cloro y/o bromo, en particular con fluoro o cloro, p. ej. CF_3 , CHF_2 , CH_2F , CF_2CF_3 , $CH_2FCClFH$, CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2CH_2Cl . El halógeno-alcoxi es p. ej. OCF_3 , $OCHF_2$, OCH_2F , OCF_2CF_3 , OCH_2CF_3 y OCH_2CH_2Cl . Lo correspondiente es válido para otros radicales sustituidos con halógenos.

65 Por las fórmulas (I) hasta (III) están abarcados también todos los estereoisómeros, que presentan la misma unión topológica de los átomos, y sus mezclas. Tales compuestos contienen uno o varios átomos de C asimétricos o también dobles enlaces, que no se indican por separado en las formulas generales. Los estereoisómeros posibles, que están

definidos por su forma espacial específica, tales como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros Z y E, se pueden obtener de acuerdo con métodos usuales a partir de mezclas de los estereoisómeros o se pueden preparar también por reacciones selectivas estéreamente en combinación con el empleo de sustancias de partida estereoquímicamente puras.

Como sustancias activas herbicidas se adecuan de acuerdo con el invento los compuestos de la fórmula general (I), que por sí solos no se pueden emplear, o no se pueden emplear de manera óptima, en cultivos de plantas útiles, tales como cultivos de cereales, arroz o maíz, puesto que ellos dañan demasiado fuertemente a las plantas cultivadas.

Los herbicidas de la fórmula general (I) son conocidos p. ej. a partir de los documentos WO-A 99/65314 y WO-A 99/58509.

Los documentos citados contienen datos detallados acerca de procedimientos de preparación y materiales de partida. A estos documentos se hace expresamente referencia, ellos se consideran por citación como parte constituyente de esta memoria descriptiva.

Los compuestos de la fórmula (II) son conocidos p. ej. a partir del documento WO 91/07874 y de la bibliografía allí citada, y se pueden preparar de acuerdo con, o de una manera análoga a la de, los procedimientos allí descritos. Los compuestos de la fórmula (III) son conocidos a partir del documento WO 95/07897 y de la bibliografía allí citada, y se pueden preparar de acuerdo con, o de una manera análoga a la de, los procedimientos allí descritos.

Los documentos citados contienen datos detallados acerca de procedimientos de preparación y de materiales de partida. A estos documentos se hace expresamente referencia, ellos se consideran por citación como parte constituyente de esta memoria descriptiva.

Dentro del marco de la presente solicitud, los conceptos de “agentes herbicidas” y “combinaciones de herbicidas y antidotos” han de entenderse como con igual significado.

Son preferidos los agentes herbicidas, que contienen compuestos de la fórmula (I), en los que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

R^1 es alquilo (C_1-C_6);

R^2 es hidrógeno o alquilo (C_1-C_6);

R^3 es halógeno o alquilo (C_1-C_6);

R^4, R^5, R^6 son hidrógeno o alquilo (C_1-C_6);

R^7 es alquilo (C_1-C_6);

a es 0, 1 ó 2;

Son asimismo preferidos los agentes herbicidas que contienen antidotos de las fórmulas (II) y (III), en las que R^8, R^9, R^{10} significan, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo (C_1-C_4).

Son muy especialmente preferidos los agentes herbicidas que contienen compuestos de la fórmula (I), en la que R^3 significa cloro o metilo.

Son muy especialmente preferidos asimismo los agentes herbicidas que contienen compuestos de la fórmula (I), en la que a representa 2.

Los compuestos aquí mencionados como aseguradores (antidotos), reducen o reprimen los efectos fitotóxicos, que pueden aparecer en el caso del empleo de las sustancias activas herbicidas de la fórmula (I) en cultivos de plantas útiles, sin perjudicar esencialmente a la actividad de estas sustancias activas herbicidas contra plantas dañinas. Con esto se puede ampliar muy considerablemente el sector de empleo de los habituales agentes protectores de plantas y se puede extender p. ej. a cultivos tales como los de trigo, cebada, arroz y maíz, en los cuales hasta ahora un empleo de los herbicidas no era posible o era posible solamente de una manera limitada, es decir, en bajas dosificaciones con poco efecto de amplitud.

Las sustancias activas herbicidas y los mencionados antidotos se pueden esparcir en común (como una formulación acabada o según el procedimiento de mezcladura en depósito (*Tank-Mix*) o consecutivamente en cualquier orden de sucesión. La relación de pesos del antidoto al de la sustancia activa herbicida puede variar dentro de amplios límites y está situada de modo preferido en el intervalo de 1:100 a 100:1, en particular de 1:10 a 10:1. Las cantidades en cada caso óptimas de la sustancia activa herbicida y del antidoto son dependientes del tipo de la sustancia activa herbicida utilizada o del antidoto utilizado, así como del tipo de la existencia de plantas que se ha de tratar, y se pueden determinar para cada caso particular por medio de ensayos previos rutinarios sencillos.

Sectores principales de empleo para la aplicación de las combinaciones conformes al invento son sobre todo los de cultivos de maíz y cereales, tales como p. ej. trigo, centeno, cebada, avena, arroz, sorgo, pero también algodón y soja, de modo preferido cereales, arroz y maíz.

5 Los antídotos empleados conforme al invento se pueden utilizar, dependiendo de sus propiedades, para el tratamiento previo de la simiente de la planta cultivada (desinfección de las semillas), o se pueden incorporar antes de la siembra en los surcos de siembra o se pueden aplicar en común con el herbicida antes o después del brote de las plantas. Un tratamiento antes del brote incluye tanto el tratamiento de la superficie a cultivar antes de la siembra como también el tratamiento de las superficies cultivadas que están sembradas, pero todavía no cubiertas con plantas. Se
10 prefiere la utilización en común con el herbicida. Para ello se pueden emplear mezclas en depósito o formulaciones acabadas.

Las cantidades necesarias a consumir de los antídotos pueden fluctuar dentro de amplios límites, dependiendo de la indicación y de la sustancia activa herbicida utilizada, y están situadas por regla general en el intervalo de 0,001 a 5
15 kg, de modo preferido de 0,005 a 0,5 kg de sustancia activa por hectárea.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, también un procedimiento para la protección de plantas cultivadas con respecto a efectos colaterales fitotóxicos de herbicidas de la fórmula (I), el cual está caracterizado porque una cantidad eficaz como antídoto de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) se aplica antes, después, o al mismo tiempo, que
20 la sustancia activa herbicida A de la fórmula (I) sobre las plantas, las semillas de plantas o la superficie cultivada.

La combinación conforme al invento de herbicidas y antídotos se puede emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, que son conocidas o que se tengan que desarrollar todavía. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por unas propiedades ventajosas especiales, por ejemplo por resistencias frente a determinados agentes protectores de plantas, o por resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren p. ej. al material cosechado en lo que se refiere a la cantidad, la calidad, la capacidad para almacenamiento, la composición y sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón
30 o con una calidad modificada del almidón o las que tienen una composición distinta de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de las combinaciones conformes al invento en cultivos transgénicos, económicamente importantes, de plantas útiles y ornamentales, p. ej. de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz y también de cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de legumbres.

En el caso de la aplicación de las combinaciones conformes al invento en cultivos transgénicos, junto con los efectos contra plantas dañinas, que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia unos efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, p. ej. un espectro de malezas que ha sido modificado o ampliado de un modo especial, que se puede combatir, cantidades modificadas a consumir, que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud para la combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como una influencia sobre la vegetación y el rendimiento de cosecha de las plantas cultivadas transgénicas.

45 Es objeto del invento, por lo tanto, también la utilización de la combinación conforme al invento para la represión de plantas dañinas en plantas cultivadas transgénicas.

Los antídotos de las fórmulas (II) y (III) y sus combinaciones con una o varias de las sustancias activas herbicidas mencionadas de la fórmula (I), se pueden formular de diferentes maneras, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químicos - físicos estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación entran en cuestión por ejemplo:

55 Polvos para proyectar (WP), concentrados emulsionables (EC), polvos solubles en agua (SP), concentrados solubles en agua (SL), emulsiones concentradas (BW) tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones atomizables, suspensiones para encapsular (CS), dispersiones sobre la base de aceites o de agua (SC), suspoemulsiones, concentrados para suspensión, agentes para espolvorear (DP), soluciones miscibles con aceites (OL), agentes desinfectantes, granulados (GR) en forma de microgranulados o de granulados para proyectar, extender y adsorber, granulados para la aplicación sobre el suelo o respectivamente por esparcimiento, granulados solubles en agua (SG), granulados dispersables en agua (WG), formulaciones ULV (de volumen ultrabajo), microcápsulas y ceras.

Estos tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

Los agentes coadyuvantes para formulaciones, eventualmente necesarios, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias eficaces como agentes protectores de las plantas, tales como insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con antídotos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p. ej. en forma de una formulación acabada o de una mezcla en depósito.

Los polvos para proyectar son formulaciones dispersables uniformemente en agua, que junto a la sustancia activa, aparte de una sustancia diluyente o inerte, contienen además todavía agentes tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (agentes humectantes, agentes dispersantes), p. ej. alquil-fenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), aminas grasas poli(oxietiladas), (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido dibutil-naftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la producción de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente por ejemplo en usuales equipos, tales como molinos de martillos, molinos de soplane y molinos de chorros de aire, y al mismo tiempo o a continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes de formulaciones.

Los concentrados emulsionables se producen p. ej. por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, tal como butanol, ciclohexanona, DMF o también hidrocarburos de elevado punto de ebullición, tales como compuestos alifáticos o alicíclicos saturados o insaturados, compuestos aromáticos, o mezclas de los disolventes orgánicos mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden utilizar por ejemplo: sales de calcio con ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de Ca, o emulsionantes no iónicos, tales como ésteres de poliglicoles con ácidos grasos, alquilaril-poliglicol-éteres, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poliéteres, ésteres de sorbitán, tales como ésteres con ácidos grasos de sorbitán, o poli(oxietilen)-ésteres de sorbitán, tales como poli(oxietilen)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán. Los agentes para espolvorear se obtienen por lo general mediante molienda de la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, p. ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados para suspensión pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Éstos se pueden preparar por ejemplo por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tales como los que se han reseñado ya p. ej. en los casos de los otros tipos de formulaciones.

Las emulsiones, p. ej. del tipo de aceite en agua (EW), se pueden producir por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han reseñado p. ej. en los casos de los otros tipos de formulaciones.

Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p. ej. un poli(alcohol vinílico), una poli(sal de sodio de ácido acrílico) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales, tales como desecación por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezcladura con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido.

Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusor y por proyección, véanse p. ej. los procedimientos expuestos en "Spray-Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición, 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J. E. Browning, "Agglomeration" (Aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

Para más detalles acerca de la formulación de agentes para la protección de plantas, véanse p. ej. las obras de G.C. Klingman, AWeed Control as a Science@ (Represión de malezas como ciencia), John Wiley and Sons, Inc., Nueva

ES 2 294 156 T3

York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook" (Manual de la represión de malezas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general de 0,1 a 99% en peso, en particular de 0,1 a 95% en peso, de sustancias activas de las fórmulas (II) y/o (III), o de la mezcla de sustancias activas herbicidas y antídotos (I) y (II)/(III), y de 1 a 99,9% en peso, en particular de 5 a 99,8% en peso, de un material aditivo sólido o líquido, y de 0 a 25% en peso, en particular de 0,1 a 25% en peso de un agente tensioactivo.

En polvos para proyectar, la concentración de sustancias activas es p. ej. de aproximadamente 10 a 90% en peso, el resto hasta 100% en peso se compone de constituyentes usuales de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración es de aproximadamente 1 a 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen de aproximadamente 1 a 20% en peso de sustancias activas, las soluciones atomizables contienen de aproximadamente 0,2 a 20% en peso de sustancias activas. En el caso de granulados, tales como granulados dispersables en agua, el contenido de sustancias activas depende en parte de si el compuesto activo se presenta en estado líquido o sólido. Por regla general, el contenido, en el caso de los granulados dispersables en agua, está comprendido entre 10 y 90% en peso.

Junto a ello, las mencionadas formulaciones de sustancias activas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, protectores frente a las heladas y disolventes, materiales de carga, de soporte y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH y sobre la viscosidad, que en cada caso sean usuales.

Con las condiciones externas, tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, etc, varía la necesaria cantidad a consumir de los herbicidas de la fórmula (I). Ésta se puede hacer variar dentro de amplios límites, p. ej. entre 0,001 y 10,0 o más kg/ha de sustancia activa, de modo preferido, sin embargo, ella está situada entre 0,005 y 5 kg/ha.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación del invento:

A. Ejemplos de formulaciones

a) Se obtiene un agente para espolvorear (WP), mezclando 10 partes en peso de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas de las fórmulas (II) y/o (III) y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.

b) Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas (II) y/o (III), 64 partes en peso de cuarzo con un contenido de caolín como material inerte, 10 partes en peso de una sal de potasio de ácido lignina-sulfónico y 1 parte en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.

c) Se obtiene un concentrado para dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas (II) y/o (III), con 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter ([®]Triton X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición p. ej. desde aproximadamente 255 hasta más de 277°C), y moliéndolas en un molino de bolas con fricción hasta una finura de por debajo de 5 micrómetros.

d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas (II) y/o (III), 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de un nonil-fenol oxietilado como emulsionante.

e) Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando

75 partes en peso	de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas (II) y/o (III),
-------------------	--

10 " " "	de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,
----------	--

5 " " "	de lauril-sulfato de sodio,
---------	-----------------------------

3 " " "	de un poli(alcohol vinílico), y
---------	---------------------------------

7 " " "	de caolín,
---------	------------

moliéndolas en un molino de púas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

- f) Se obtiene también un granulado dispersable en agua, homogeneizando y desmenuzando previamente en un molino de coloides

25 parte(s) en peso de un compuesto de las fórmulas (II) y/o (III) o de una mezcla de sustancias activas a base de una sustancia activa herbicida de la fórmula (I) y de un antídoto de las fórmulas (II) y/o (III),

5 " " " de una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico,

2 " " " de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico,

1 " " " de un poli(alcohol vinílico),

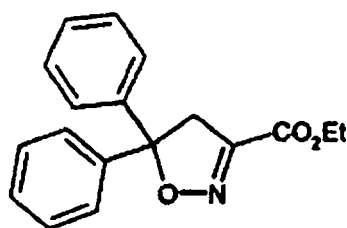
17 " " " de carbonato de calcio, y

50 " " " de agua,

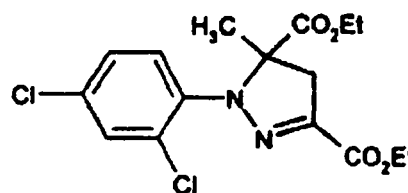
a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando y secando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un solo material.

Ejemplos biológicos

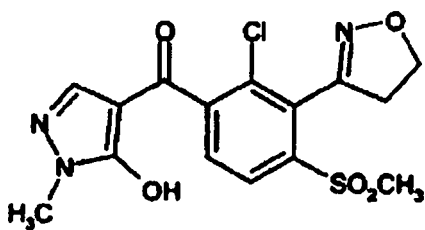
En los siguientes ensayos se emplearon agentes conformes al invento que contenían antídotos S1, S2 así como herbicidas H1 y H2.



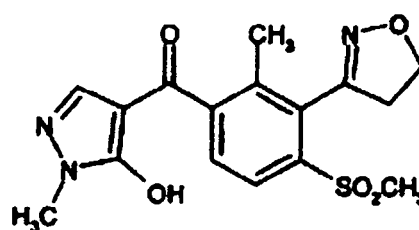
S1



S2



H1



H2

Ensayos después del brote:

Semillas de plantas útiles se extienden en tierra al aire libre y se cubren con tierra. En el estadio de dos hojas, las plantas se tratan en diferentes dosificaciones con los herbicidas formulados como concentrados emulsionables o agentes para espolvorear, y para finalidades de comparación, con herbicidas y antídotos en forma de dispersiones o suspensiones o respectivamente emulsiones acuosas con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 300 a 800 l/ha. La valoración visual de los daños en las plantas se efectúa a los 14 ó 21 días después del tratamiento. Los resultados de los Ejemplos B1 hasta B4 muestran que mediante la utilización de los agentes conformes al invento, que contienen un herbicida y un antídoto, los daños en las plantas útiles se pueden disminuir manifiestamente en comparación con la utilización a solas del herbicida. Según sean la cantidad consumida, el tipo de la planta útil y el tipo del agente conforme al invento, los daños se disminuyen en hasta un 100% en comparación con la utilización a solas del herbicida. La dosificación se indica en gramos de sustancia activa por hectárea (g de i.a./ha)

ES 2 294 156 T3

Ejemplo B1

Disminución de los daños en maíz, a los 14 días después del tratamiento

Dosificación [g de i.a./ha] del antídoto S1	Dosificación [g de i.a./ha] del herbicida H1	Disminución de los daños
50	50	-100 %

Ejemplo B2

Disminución de los daños en trigo, a los 14 días después del tratamiento

Dosificación [g de i.a./ha] del antídoto S2	Dosificación [g de i.a./ha] del herbicida H1	Disminución de los daños
150	150	-57 %

Ejemplo B3

Disminución de los daños en maíz, a los 21 días después del tratamiento

Dosificación [g de i.a./ha] del antídoto S1	Dosificación [g de i.a./ha] del herbicida H1	Disminución de los daños
150	150	-93 %

Ejemplo B4

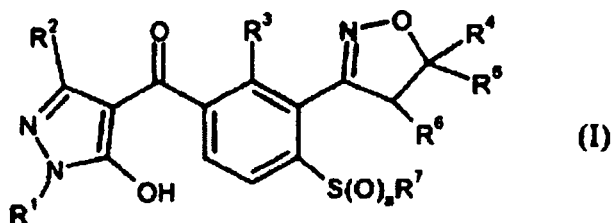
Disminución de los daños en maíz, a los 21 días después del tratamiento

Dosificación [g de i.a./ha] del antídoto S1	Dosificación [g de i.a./ha] del herbicida H2	Disminución de los daños
150	150	-92 %

REIVINDICACIONES

1. Agente herbicida, que contiene:

A) una cantidad eficaz como herbicida de uno o varios compuestos de la fórmula (I)



en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

R¹ es alquilo (C₁-C₆);

R² es hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R³ es hidrógeno, halógeno, alquilo (C₁-C₆), halógeno-alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆),

halógeno-alcoxi (C₁-C₆), alquil (C₁-C₆)-tio, alquilo (C₁-C₆)-sulfinilo o alquil (C₁-C₆)-sulfonilo;

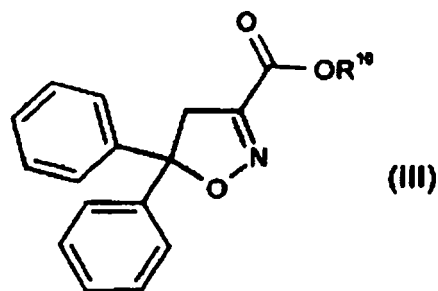
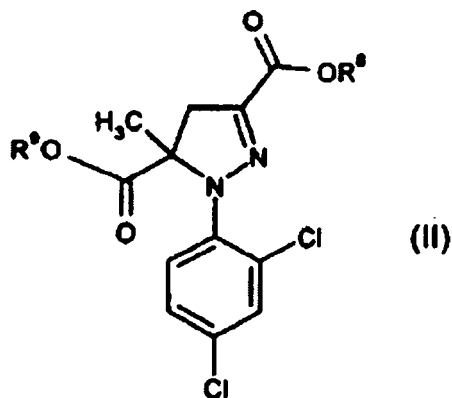
R⁴, R⁵, R⁶ son hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R⁷ es alquilo (C₁-C₆);

a es 0, 1 ó 2;

y

B) una cantidad eficaz como antídoto de uno o varios compuestos de las fórmulas (II) o (III)



en las que R⁸, R⁹ y R¹⁰ significan, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo (C₁-C₄).

2. Agente herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, en que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

R¹ es alquilo (C₁-C₆);

R² es hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R³ es halógeno o alquilo (C₁-C₆);

R⁴, R⁵, R⁶ son independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo (C₁-C₆);

R⁷ es alquilo (C₁-C₆);

a es 0, 1 ó 2

ES 2 294 156 T3

3. Agente herbicida de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en que R^8 , R^9 y R^{10} en las fórmulas II y/o III significan, independientemente unos de otros, hidrógeno o alquilo (C_1 - C_2).

4. Agente herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en que R^3 en la fórmula I significa cloro o metilo.

5. Agente herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en que A en la fórmula I representa 2.

6. Agente herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque la relación de pesos del herbicida al del antídoto es de 1:100 a 100:1.

7. Procedimiento para la represión de plantas dañinas en cultivos,

caracterizado porque una cantidad eficaz como herbicida de una combinación de herbicidas y antídotos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, se aplica sobre las plantas dañinas, las plantas, las semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** porque las plantas proceden del conjunto formado por maíz, trigo, centeno, cebada, avena, arroz, sorgo, algodón y soja.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** porque las plantas han sido modificadas por tecnología genética.