

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 295**

51 Int. Cl.:
A01N 41/10 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)
A01N 25/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09012737 .4**
96 Fecha de presentación: **25.11.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **2140761**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Agentes herbicidas sinérgicos**

30 Prioridad:
07.12.2001 DE 10160139

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2012

73 Titular/es:
**Bayer CropScience Aktiengesellschaft
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:
**Hacker, Erwin;
Bieringer, Hermann y
Krähmer, Hansjörg**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 295 T3

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 sinérgicos

- 5 La invención se refiere al sector técnico de los agentes fitoprotectores que pueden emplearse contra el crecimiento indeseado de plantas y que contienen en calidad de principios activos una combinación de al menos dos herbicidas.
- Más especialmente, se refiere a agentes herbicidas que, en calidad de principio activo, contienen un herbicida del grupo de las benzoilciclohexanodionas en combinación con otro herbicida.
- 10 Herbicidas del grupo de las benzoilciclohexanodionas arriba mencionado son conocidos a partir de numerosos documentos. Así, por ejemplo, en los documentos WO 98/29406 y WO 00/21924 se describen benzoilciclohexanodionas con un efecto herbicida.
- 15 Sin embargo, la aplicación de las benzoilciclohexanodionas conocidas a partir de estos documentos está ligada a menudo, en la práctica, con inconvenientes. Así, la actividad herbicida de los compuestos conocidos no es siempre suficiente o, en el caso de una actividad herbicida suficiente, se observan lesiones indeseadas de las plantas útiles.
- 20 La actividad de herbicidas depende, entre otros, del tipo de herbicida empleado, de su cantidad de aplicación, del preparado, de las plantas nocivas a combatir en cada caso, de las condiciones climatológicas y del suelo, etc. Otro criterio es la duración del efecto o la velocidad de degradación del herbicida. Se han de tener en cuenta, eventualmente, también variaciones en la sensibilidad de plantas nocivas frente a un principio activo, que pueden aparecer en el caso de una aplicación prolongada o de forma geográficamente limitada. Variaciones de este tipo se manifiestan como pérdidas del efecto más o menos intensas y sólo se pueden compensar de manera condicionada mediante cantidades de aplicación superiores de los herbicidas.
- 25 Debido a la pluralidad de posibles factores de influencia, no existe prácticamente ningún principio activo individual que reúna en sí las propiedades deseadas de diferentes requisitos, en particular en relación con la especie de planta nociva y las zonas climáticas. A ello se añade la misión constante de alcanzar el efecto con una cantidad de aplicación cada vez menor de herbicidas. Una cantidad de aplicación menor reduce no solamente la cantidad de un principio activo necesaria para la aplicación, sino que, por norma general, reduce también la cantidad de coadyuvantes de formulación necesarios. Ambas cosas reducen el coste industrial y mejoran la compatibilidad ecológica del tratamiento con herbicidas.
- 30 Un método a menudo aplicado para mejorar el perfil de aplicación de un herbicida consiste en la combinación del principio activo con uno o varios otros principios activos que contribuyen a controlar las propiedades adicionales deseadas. No obstante, en la aplicación combinada de varios principios activos aparecen con frecuencia fenómenos de incompatibilidad física y biológica, p. ej. una estabilidad deficiente de una formulación común, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Por el contrario, se desean combinaciones de principios activos con un perfil de acción favorable, una elevada estabilidad y un efecto a ser posible sinérgicamente reforzado que permita una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos a combinar.
- 35 A partir del documento WO 01/28341 se conocen combinaciones de herbicidas del grupo de los inhibidores de la hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa con otros numerosos herbicidas de otros grupos de sustancias y efectos. El documento WO 97/48276 A1 da a conocer mezclas de mesotriona con nicosulfurona. A partir de Beraud J.M. et al.: "La sulcotrione – Herbicide selectif de post-levée du maïs" Phytoma. La defense des vegetaux, Ruralia, Boulogne, FR, tomo 456, 1 de diciembre de 1993, páginas 55-57 se conocen mezclas de sulcotriona con nicosulfurona. A partir del documento JP 04 230301 A se conocen mezclas de 3-(4-metilsulfonilbenzoil)-bicyclo[3.1.0]heptan-2,4-
- 45 dionas con nicosulfurona. Las combinaciones allí dadas a conocer no cumplen, por el contrario, siempre los criterios exigidos en relación con un perfil de acción favorable, una elevada estabilidad y un efecto reforzado de modo sinérgico en lo posible.
- 50 Misión de la presente invención es proporcionar agentes herbicidas con propiedades mejoradas con respecto al estado conocido de la técnica.
- 55

Un objeto de la invención son agentes herbicidas, caracterizados por un contenido eficaz

A) del compuesto 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-4-metilsulfonil-benzoil]ciclohexan-1,3-diona así como de sus sales usuales en agricultura (Componente A)

5

y

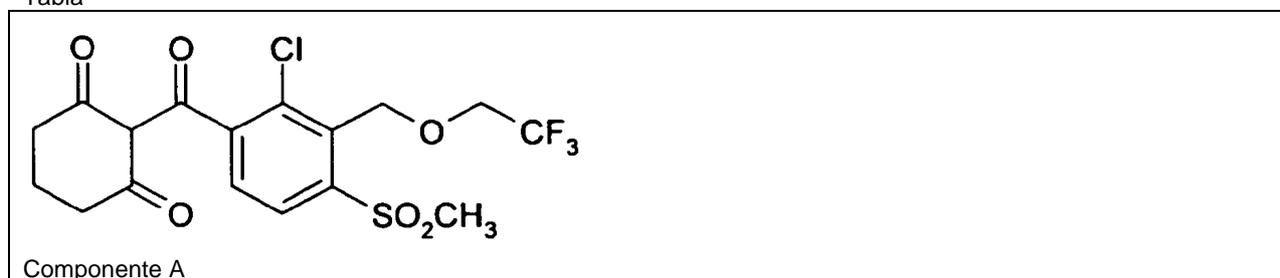
B) nicosulfurona (Componente B), un inhibidor de la biosíntesis de aminoácidos ramificados,

10 conteniendo estos agentes el Componente A o sus sales y el compuestos del grupo B (Componente B) en una relación ponderal de 1:2000 a 2000:1.

2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-4-metilsulfonil-benzoil]ciclohexan-1,3-diona (Componente A) es conocida por el documento WO 00/21924. Nicosulfurona es conocido, p. ej., del "The Pesticida Manual" 12 edición, 2000, British Crop Protection Council.

15

Tabla



20

En las combinaciones de acuerdo con la invención se requieren, por norma general, cantidades de aplicación en el intervalo de 1 a 2000 g, preferiblemente 10 a 500 g de sustancia activa por hectárea (ai/ha) del Componente A y 1 a 2000 g, preferiblemente 1 a 500 g del Componente B.

25

Las proporciones en peso de los componentes A a B a emplear pueden variar dentro de amplios límites. Se prefiere la relación cuantitativa en el intervalo de 1:50 a 500:1, en particular en el intervalo de 1:20 a 50:1. Relaciones en peso óptimas pueden depender del sector de aplicación respectivo, del espectro de las malezas y de la combinación de principios activos empleada y puede determinarse en ensayos previos.

30

Los agentes de acuerdo con la invención se pueden emplear para combatir selectivamente plantas nocivas monocotiledóneas y dicotiledóneas, anuales y perennes, en cultivos de cereales (por ejemplo cebada, avena, centeno, trigo), maíz y arroz, así como en cultivos de plantas útiles transgénicas o cultivos de plantas útiles seleccionados por vía clásica que son resistentes frente a los principios activos A y B. Igualmente, se pueden emplear para combatir plantas nocivas indeseadas en cultivos de plantaciones tales como palmas oleíferas, cocoteros, árbol del caucho, cítricos, piña tropical, algodón, café, cacao, caña de azúcar, entre otros, así como en la fruticultura y viticultura. Son particularmente bien adecuados para combatir plantas nocivas monocotiledóneas y/o dicotiledóneas en el maíz y la caña de azúcar.

35

40

Los agentes de acuerdo con la invención abarcan un amplio espectro de malezas. Por ejemplo, se adecuan para combatir plantas nocivas anuales y perennes tales como, por ejemplo, de las especies Abutilon, Alopecurus, Avena, Chenopodium, Cynoden, Cyperus, Digitalia, Echinochloa, Elymus, Galium, Ipomoea, Lamium, Matricaria, Scirpus, Setaria, Sorghum, Verónica, Viola y Xanthium.

45

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se distinguen también porque las dosificaciones de los componentes A y B, utilizadas en las combinaciones y eficaces, están reducidas con respecto a una dosificación individual, de modo que se posibilita una reducción de las cantidades de aplicación necesarias de los principios activos.

Objeto de la invención es también un procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas,

caracterizado porque se aplican uno o varios herbicidas A con herbicida B sobre las plantas nocivas, partes de plantas de las mismas o la superficie de cultivo.

5 En el caso de la aplicación común de herbicidas del tipo A y B se manifiestan efectos supra-aditivos (= sinérgicos). En este caso, el efecto en las combinaciones es más intenso que la suma a esperar de los efectos de los herbicidas individuales empleados y del efecto del herbicida A y B individual respectivo. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación, combatir un amplio espectro de maleza y malas hierbas, una acción más rápida del efecto herbicida, un efecto duradero mayor, un mejor control de las plantas nocivas con sólo una o unas pocas aplicaciones, así como una ampliación del posible período de aplicación. Estas propiedades son exigidas para combatir en la práctica la maleza, con el fin de liberar a cultivos agrarios de plantas competitivas indeseadas y, con ello, garantizar y/o aumentar las cosechas de forma cualitativa y cuantitativa. El patrón técnico es claramente superado por estas nuevas combinaciones en relación con las propiedades descritas.

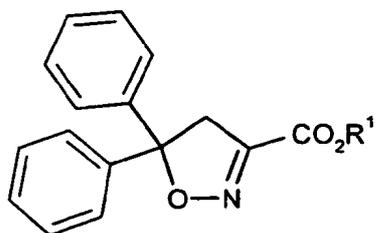
15 Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden presentarse tanto en forma de formulaciones mixtas de los componentes A y B, eventualmente con otros coadyuvantes de formulación habituales que después, diluidos con agua, pasan a aplicarse de manera habitual o pueden prepararse como las denominadas mezclas de tanque mediante dilución común de los componentes formulados por separado o formulados parcialmente por separado con agua.

20 Los componentes A y B pueden formularse de diferentes maneras, en función de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos estén predeterminados. Como posibilidades de formulación generales entran, por ejemplo, en consideración: polvos inyectables (WP), concentrados emulsionables (EC), disoluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), tales como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, disoluciones o emulsiones rociables, dispersiones a base de aceite o agua, suspoemulsiones, agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación al suelo o por dispersión o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones de ULV, microcápsulas o ceras.

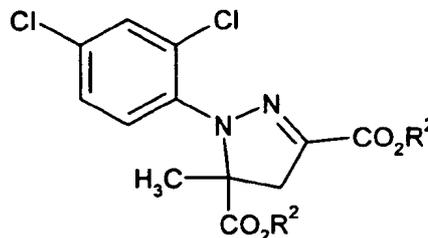
30 Los distintos tipos de formulación son en principio conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag München, 4ª ed. 1986; van Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres. Los coadyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos son asimismo conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed. J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag München, 4ª Ed. 1986.

40 Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias de acción plaguicida tales como otros herbicidas, fungicidas o insecticidas, así como antídotos, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p. ej. en forma de una formulación acabada o como una mezcla de tanque.

45 Las combinaciones de los Componentes A y B de acuerdo con la invención provocan, durante su aplicación, a menudo ningún daño o escasos daños en plantas útiles. Con el fin de disminuir los daños en plantas útiles a un mínimo tolerable o de poder eliminarlos por completo, las combinaciones de los Componentes A y B de acuerdo con la invención pueden aplicarse también, en otra forma de realización preferida, en mezcla con un antídoto de la fórmula (I) o (II)



(I)



(II)

en donde R¹ representa hidrógeno, metilo o etilo, y R² significa metilo o etilo. Los compuestos de la fórmula (I) se conocen del documento WO 95/07897 y la bibliografía allí citada y pueden prepararse según los procedimientos allí descritos o de forma análoga a los mismos. Los compuestos de la fórmula (II) se conocen a partir del documento EP-A 0 635 996 y la bibliografía allí citada y pueden prepararse según los procedimientos allí descritos o de forma análoga a los mismos. Los dos documentos citados contienen amplios datos en cuanto al procedimiento de preparación y los materiales de partida.

Los polvos inyectables (povos humectables) son preparados uniformemente dispersables en agua que, junto al principio activo, contienen, aparte de una sustancia diluyente o inerte, además tensioactivos de tipo iónico o no iónico (agentes humectantes, dispersantes) p. ej. alquilfenoles polioxitilados, alcoholes grasos o aminas grasas polioxitilados, alcanosulfonatos o alquibencenosulfonatos, lignosulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato sódico, dibutilnaftalin-sulfonato sódico o también oleoilmetilaurinato sódico.

Concentrados emulsionables se preparan mediante disolución del principio activo en un disolvente orgánico, p. ej. butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de mayor punto de ebullición, bajo la adición de uno o varios tensioactivos iónicos o no iónico (emulsionantes). En calidad de emulsionantes pueden utilizarse, por ejemplo: sales de alquilarilsulfonato cálcico tales como dodecibencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos tales como ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléteres, poliglicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquiliéteres, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxitilensorbitán o ésteres de polioxitilensorbitán.

Agentes para espolvorear se obtienen por molienda del principio activo con las sustancias sólidas finamente distribuidas, p. ej. talco, arcillas naturales tales como caolín, bentonita y pirofillita, o tierras de diatomeas.

Los granulados pueden prepararse mediante atomización del principio activo sobre un material inerte capaz de adsorción y granulado, o mediante aplicación de concentrados de principios activos mediante pegamentos, p. ej., poli(alcohol vinílico), poliacrilato sódico o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte tales como arena, caolinitas o de material inerte granulado. También pueden granularse principios activos adecuados en la forma habitual para la preparación de granulados de fertilizantes – en caso deseado en mezcla con fertilizantes - . Granulados dispersables en agua se preparan, por norma general, según procedimientos tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluido, granulación en plato, mezcla con mezcladores a alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Los preparados agroquímicos contienen, por norma general, 0,1 a 99 por ciento en peso, en particular 0,2 a 95% en peso de principios activos de los tipos A y B, siendo habituales, en función del tipo de formulación, las siguientes concentraciones: en polvos de inyección la concentración de principio activo asciende, p. ej., a aproximadamente 10 hasta 95% en peso, el resto hasta 100% en peso consiste en componentes habituales de la formulación. En el caso de concentrados emulsionables, la concentración de principio activo puede ascender, p. ej., a 5 hasta 80% en peso. Formulaciones en forma de polvos para espolvorear contienen la mayoría de las veces 5 a 20% de principio activo, las disoluciones rociables contienen aproximadamente 0,2 a 25% en peso de principio activo. En el caso de granulados tales como granulados dispersables, el contenido en principio activo depende, en parte, de si el compuesto activo se presenta en forma líquida o sólida y qué coadyuvantes de granulación y materiales de carga se utilizan. Por norma general, el contenido en el caso de los granulados dispersables en agua oscila entre 10 y

90% en peso. Junto a ello, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen eventualmente los agentes adherentes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, materiales de carga, colorantes y sustancias de soporte, desespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que afectan al valor del pH o la viscosidad.

5 Para la aplicación, las formulaciones presentes en forma usual en el comercio se diluyen eventualmente de manera habitual, p. ej. en el caso de polvos de inyección, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua, por medio de agua. Preparados en forma de polvo para espolvorear, granulados para el suelo o de dispersión, así como disoluciones rociables no se diluyen antes de la aplicación habitualmente ya con
10 otras sustancias inertes.

Los principios activos pueden aplicarse sobre las plantas, partes de plantas, semillas o la superficie de cultivo (tierra cultivable), preferiblemente sobre las plantas y partes de plantas verdes y, eventualmente, de forma adicional sobre la tierra cultivable.

15 Una posibilidad de aplicación es el esparcimiento común de los principios activos en forma de mezclas de tanque, en donde las formulaciones concentradas, óptimamente formuladas, de los principios activos individuales se mezclan conjuntamente en el tanque con agua y se esparce el caldo de inyección obtenido.

20 Una formulación herbicida común de la combinación de acuerdo con la invención de los componentes A y B tiene la ventaja de una aplicabilidad más sencilla, dado que las cantidades de los componentes ya están ajustadas entre sí en la relación correcta. Además, los coadyuvantes pueden estar ajustados óptimamente entre sí en la formulación, mientras que una mezcla de tanque de diferentes formulaciones puede proporcionar combinaciones indeseadas de
25 coadyuvantes.

A. Ejemplos de formulación

a) Se obtiene un agente de pulverización (WP) mezclando 10 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco en calidad de sustancia inerte y desmenuzándola en un molino de
30 martillos.

b) Se obtiene un polvo fácilmente dispersable en agua y humectable (WG) mezclando 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 64 partes en peso de cuarzo con contenido en caolín en calidad de material inerte, 10 partes en peso de lignosulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurinato sódico en
35 calidad de agentes humectantes y dispersantes y moliéndolo en un molino de púas.

c) Se obtiene un concentrado en dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (Triton X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición, p. ej., aprox. 255 a 277°C) y moliéndolo en un molino de bolas por fricción a una finura inferior a 5 micras.

d) Se obtiene un concentrado emulsionable (EC) a partir de 15 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 75 partes en peso de ciclohexanona en calidad de disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol oxetilado en calidad de emulsionante

45 e) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando 75 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos,
10 partes en peso de lignosulfonato cálcico,
5 partes en peso de laurilsulfato sódico, 3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y 7 partes en peso de caolín,
50 moliendo en un molino de púas y granulando el polvo en un lecho fluido mediante rociado de agua en calidad de líquido de granulación.

f) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando y pre-desmenuzando
55 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos,
5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato sódico,
2 partes en peso de oleoilmetiltaurinato sódico,

ES 2 384 295 T3

Ejemplo 2: Efecto herbicida después del brote

Compuesto	Dosificación [g ai/ha]	DIGSA		SORHA	
		encontrado	Valor E según Colby	encontrado	Valor E según Colby
A	75	46 %		50 %	
B	40	50 %		62 %	
A+B	75 + 40	81 %	73 %	95 %	79 %

5

REIVINDICACIONES

1.- Agentes herbicidas, caracterizados por un contenido eficaz en

5 A) el compuesto 2-[2-cloro-3-(2,2,2-trifluoroetoximetil)-4-metilsulfonyl-benzoil]ciclohexan-1,3-diona así como en sus sales usuales en agricultura (Componente A)

y

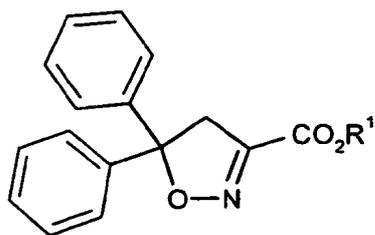
10 B) nicosulfurona

en donde estos agentes contienen el componente A o sus sales y el compuesto B en una relación en peso de 1:2000 a 2000:1.

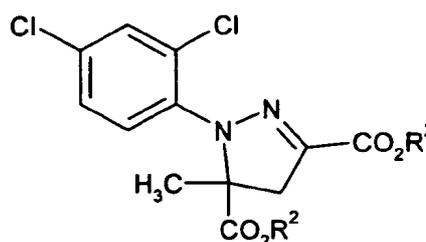
15 2.- Agentes herbicidas según la reivindicación 1, caracterizados porque la relación en peso A:B de los componentes A y B se encuentra en el intervalo de 1:20 a 50:1.

3.- Agentes herbicidas según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados porque contienen 0,1-99% en peso de componentes A y B, así como 99 a 0,1% en peso de agentes de formulación habituales en la fitoprotección.

20 4.- Agentes herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque contienen un compuesto de la fórmula (I) o (II)



(I)



(II)

25 en donde R¹ representa hidrógeno, metilo o etilo, y R² significa metilo o etilo.

5.- Procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas, caracterizado porque el componente A se aplica con el componente B sobre las plantas nocivas, partes de plantas de las mismas o la superficie de cultivo, estando definida la combinación de los componentes A y B como en una de las reivindicaciones 1 a 4.

30 6.- Uso de una combinación a base de los componentes A y B en calidad de agente herbicida para combatir el crecimiento indeseado de plantas, estando definida la combinación de los componentes A y B como en una de las reivindicaciones 1 a 4.