

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 324**

51 Int. Cl.:
A01N 43/50 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07727484 .3**
96 Fecha de presentación: **29.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2007202**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.12.2008**

54 Título: **Mezcla herbicida, que comprende un herbicida de imidazolinona y un adyuvante**

30 Prioridad:
07.04.2006 US 789892 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
BYRNE, Thomas;
ZAWIERUCHA, Joseph;
FINCH, Charles W. y
QUICKE, Harold E.

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 324 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

Mezcla herbicida, que comprende un herbicida de imidazolinona y un adyuvante

La presente invención se refiere a una mezcla herbicida de un herbicida de imidazolinona y un adyuvante.

5 Los herbicidas de imidazolinona de la presente invención abarcan: imazamox, imazapic, imazapir, todos los cuales se especifican adicionalmente en por ejemplo C.D.S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 13ª edición, BCPC (2003), índice 5, 1337-1344 y http://www.hclrss.demon.co.uk/index_cn_frame.html.

10 Al referirse a herbicidas de imidazolinona o especies de herbicidas de imidazolinonas específicos en esta solicitud se querrá decir los compuestos mencionados anteriormente, así como sus a) sales, por ejemplo sales de metales alcalinos o alcalinotérreos o sales de amonio u organoamonio, por ejemplo, sodio, potasio, amonio, preferiblemente isopropilamonio, etc.; b) isómeros respectivos, por ejemplo estereoisómeros tales como los enantiómeros respectivos, en particular los enantiómeros R o S respectivos (incluyendo sales, éster, amidas), c) ésteres respectivos, por ejemplo ésteres alquílicos C1-C8 (ramificados o no ramificados) de ácidos carboxílicos, tales como ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres isopropílicos, d) amidas respectivas, por ejemplo amidas de ácidos carboxílicos o mono o dialquilamidas C1-C8 (ramificadas o no ramificadas) de ácidos carboxílicos, tales como
15 dimetilamidas, dietilamidas, diisopropilamidas o e) cualquier otro derivado que contenga las estructuras de imidazolinona anteriores como resto estructural.

En particular, el término herbicida de imidazolinona o la referencia a herbicidas de imidazolinona específicos en el presente documento, tal como, imazamox, imazapic, imazapir, incluirán sales de alquilamonio, preferiblemente sales de isopropilamonio, por ejemplo sales de diisopropilamonio o monoisopropilamonio.

20 Herbicidas de imidazolinona adecuados adicionales son los isómeros R, por ejemplo R-imazamox, R-imazapic, R-imazapir, en particular R-imazapir. Estos compuestos se conocen por ejemplo del documento US 5.973.154 B (American Cyanamid Company) y US 6.339.158 B1 (American Cyanamid Company).

25 El documento EP 0 356 812 A2 da a conocer composiciones de mezcla en tanque de determinados herbicidas, incluyendo imazaquin e imazetapir, con alquilpolioxialquilen poliéteres no iónicos de baja espumación y por ejemplo tensioactivos aniónicos tales como ésteres de fosfato parciales de éteres de polioxialquileno monohidroxi funcionales. El documento EP 0 356 812 A no dice nada sobre el control de malas hierbas en presencia de árboles.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla herbicida que comprende mezclas herbicidas de un herbicida de imidazolinona y un adyuvante y cuya actividad herbicida es superior a la actividad del compuesto activo puro.

30 Este objeto se logra mediante una mezcla herbicida, que comprende

a) el 20 - 80% en peso de un herbicida de imidazolinona seleccionado del grupo que consiste en imazamox, imazapic, imazapir,

b) el 20 - 80% en peso de un adyuvante seleccionado de un éster fosfórico parcial o un éster sulfúrico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional y opcionalmente

35 c) aditivos adicionales.

La mezcla herbicida según la invención presenta un efecto sinérgico y es selectiva para las plantas de cultivo que también son compatibles con los compuestos individuales.

Adyuvantes adecuados b) son un éster fosfórico parcial o éster sulfúrico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional.

40 Estos ésteres parciales se preparan mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo haciendo reaccionar uno de los éteres de polioxialquileno monohidroxilados comerciales y bien conocidos con ácido sulfúrico o ácido fosfórico o sus equivalentes químicos. El éster de sulfato así obtenido consiste predominantemente en el semiéster (monoéster) mientras que los ésteres de fosfato contienen generalmente tanto mono como diésteres. También son útiles las sales sencillas de estos tensioactivos, por ejemplo las sales de metales alcalinos, metales
45 alcalinotérreos o amonio. Los ésteres de sulfato pueden prepararse por ejemplo haciendo reaccionar un éter de polioxialquileno monofuncional adecuado con ácido sulfúrico o su equivalente químico, preferiblemente ácido sulfámico o trióxido de azufre. Se describen ésteres de fosfato, por ejemplo, en el documento US 5.877.112 columna 2, líneas 32 a 67 (incluido en el presente documento como referencia) y pueden prepararse, por ejemplo, mediante

la reacción del éter de polioxialquileo monofuncional con ácido fosfórico, pentóxido de difósforo, poli(ácido fosfórico) u oxitricloruro de fósforo. Se describen métodos de preparación en el tratado "Nonionic Surfactants", Martin Schick, Ed., Marcel Dekker, Nueva York, 1967, capítulo 11, páginas 372-394.

5 Ésteres sulfúricos parciales y ésteres fosfóricos parciales adecuados de éteres de polialquileo monohidroxi funcionales son aquéllos cuyos radicales de éter de polialquileo pueden prepararse mediante oxalquilación de alcoholes de cadena larga tales como alcanoles C₁₀-C₂₀, preferiblemente alcanoles C₁₀-C₁₆, con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Los óxidos de alquileo pueden emplearse como una mezcla, o así sucesivamente, para preparar copolímeros de bloque.

10 Se da preferencia a éteres de polialquileo que tienen una cadena de alquilo C₁₀-C₁₆ con de 10 a 15 mol de unidades de óxido de etileno y de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 6 mol de unidades de óxido de propileno.

Productos preferidos son Klearfac™ AA 270 de BASF Corporation y Lutensit® A-EP de BASF Aktiengesellschaft.

15 La mezcla herbicida según la invención comprende los componentes a) y b) en las siguientes cantidades (en % en peso): del 20 al 80% en peso del componente a) y del 20 al 80% en peso del componente b). Razones muy preferidas son: del 45 al 55% en peso del componente a) y del 45 al 55% en peso del componente b). En este caso, los componentes juntos son el 100% en peso.

Además del componente b), pueden usarse aditivos adicionales c), solos o en combinación, por ejemplo:

20 c1) tensioactivo a base de aceite de ricino: este es un tensioactivo no iónico de etoxilados de triglicéridos. Los triglicéridos etoxilados son tensioactivos de polioxietileno no iónicos preparados habitualmente mediante la condensación o adición de óxido de etileno a un compuesto hidrófobo, aceite de ricino. El aceite de ricino es un triglicérido (éster) de ácidos grasos con la composición aproximada de un 90% de ácido ricinoleico, un ácido de 18 carbonos que tiene un doble enlace en la posición 9-10 y el grupo hidroxilo en el 12º carbono. El 10% restante consiste en ácidos linoleico, oleico, esteárico, palmítico, dihidroxiesteárico, linolénico y eicosanoico;

25 c2) alquil poliéteres de polioxialquileo. Estos compuestos se conocen y muchos pueden obtenerse comercialmente. Estos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento US 5.238.604, col. 2, líneas 43 a 68. Alquil poliéteres de polioxialquileo adecuados son los que pueden prepararse mediante oxalquilación de alcanoles C₁₀-C₂₅ con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. Se da preferencia a alquil poliéteres de polioxialquileo que tienen una cadena de alquilo C₁₀-C₂₅, preferiblemente una cadena de alquilo C₁₂-C₂₀, con un copolímero de bloque de EO/PO, tal como, por ejemplo, Plurafac® LF, BASF AG, Plurafac RA 20® (BASF Aktiengesellschaft) y en particular Pluraflo L1060® (BASF Corporation).

30 La presente invención también se extiende a composiciones herbicidas que comprenden los componentes a) y b), opcionalmente c), al menos un portador líquido y/o sólido y, si se desea, al menos un aditivo adicional d).

Dichas composiciones herbicidas pueden ser una formulación herbicida acabada, preferiblemente una formulación líquida herbicida acabada, lo más preferiblemente una formulación líquida acuosa herbicida acabada.

35 Sin embargo, estas composiciones herbicidas pueden ser también mezclas en tanque que se preparan a partir de la mezcla herbicida según la invención o preferiblemente a partir de la formulación herbicida acaba según la invención.

40 Una mezcla en tanque de este tipo se obtiene habitualmente diluyendo la mezcla herbicida premezclada a) más b) y opcionalmente c) o preferiblemente diluyendo la formulación acabada según la invención, habitualmente con agua. Opcionalmente pueden añadirse aditivos adicionales d) antes o después de la etapa de dilución o mezclado. Se describen ejemplos y marcas de aditivos adicionales d) en Farm Chemicals Handbook 1997; Meister Publishing 1997 p. C10 "adjuvant" o 1998 Weed Control Manual p. 86.

Preferiblemente, la mezcla en tanque se prepara poco antes de la aplicación de la composición herbicida.

45 Un aditivo adicional preferido d) es aceite de semillas metilado, tal como caprilato-caprato de metilo, laurato de metilo, miristato de metilo, palmitato de metilo, estearato de metilo, oleato de metilo, coconato de metilo, girasolato de metilo, canolato de metilo y sojato de metilo, en particular aquél con el nombre comercial Sunit II. Los aceites de semillas metilados se conocen en la técnica y se describen por ejemplo en Fourth International Symposium on Adjuvants For Agrochemicals, Melbourne Australia, 1995, organizado por The Counsel of Australian Weed Science Societies, editado por Robyn E. Gaskin.

50 Se producen habitualmente ésteres metílicos mediante un procedimiento de transesterificación: se combina una grasa (derivada de animal) o aceite (derivado de vegetal) natural con un catalizador y metanol para producir, tras refinar, el éster metílico completo y un coproducto de glicerina. El éster metílico completo contiene ésteres de todos

los ácidos grasos presentes en la grasa o el aceite. Puede usarse como tal o puede destilarse de manera fraccionada para dar sus componentes. Los aceites de semillas metilados son ésteres o bien saturados o bien insaturados. Los ésteres saturados oscilan habitualmente entre C6 (caproato) y C18 (estearato), los ésteres insaturados oscilan habitualmente entre C14 (miristoleato) y C18 (linolenato).

5 Sunit II™ es una combinación de ésteres metílicos, principalmente oleato de metilo con un tensioactivo no iónico patentado. El aceite de semillas metilado puede añadirse en cantidades (todas en % en peso) de desde el 0,5% hasta el 50%, preferiblemente del 1% al 20%, lo más preferiblemente del 1% al 10%, muy lo más preferiblemente del 0,5% al 5%, todas las cuales se refieren al % de adyuvante en agua.

10 Una formulación herbicida acabada según la invención incluye disoluciones acuosas directamente pulverizables, suspensiones, acuosas, aceitosas altamente concentradas u otras suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, materiales para esparcir, que pueden aplicarse por medio de pulverización, atomización, esparcimiento o vertido.

15 Aditivos inertes adecuados (compuestos auxiliares), por ejemplo fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto tales como queroseno y aceite diesel, además aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen animal o vegetal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafinas, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados y sus derivados, bencenos alquilados y sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, cetonas tales como ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como N-metilpirrolidona y preferiblemente agua.

20 Pueden prepararse formas de uso acuosas a partir de concentrados de emulsión, suspensiones, pastas, añadiendo agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o disolvente, pueden homogeneizarse en agua por medio de agente humectante, agente de adhesividad, dispersante o emulsionante. Sin embargo, también es posible preparar concentrados compuestos por sustancia activa, agente humectante, agente de adhesividad, dispersante o emulsionante y, si es apropiado, disolvente o aceite, y estos concentrados son adecuados para su disolución con agua.

25 Las concentraciones de la mezcla herbicida a) y b) según la invención en las formulaciones herbicidas acabadas pueden variarse dentro de amplios intervalos. En general, las formulaciones herbicidas acabadas comprenden desde el 0,01% hasta el 95% en peso, preferiblemente del 0,5% al 90% en peso, muy preferiblemente del 45% al 55% en peso de la mezcla herbicida a) y b) según la invención.

30 Una formulación herbicida acabada adecuada según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua.

Otra formulación herbicida acabada adecuada según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua y un agente anticongelante. Se conocen en la técnica agentes anticongelantes e incluyen por ejemplo isopropilglicol, diisopropilglicol, etilenglicol.

35 Otra formulación herbicida acabada adecuada según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua y un agente anticongelante, y siendo el componente a) imazapir, imazamox, imazapic o mezclas de esos herbicidas de imidazolinona y siendo el componente b) un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, por ejemplo Klearfac® AA 270, un producto de BASF Corporation, con o sin alquil poliéter de polioxialquileno.

40 Una formulación herbicida acabada preferible según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua y un agente anticongelante, y siendo el componente a) imazapir, imazamox o mezclas de esos herbicidas de imidazolinona y siendo el componente b) un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, por ejemplo Klearfac® AA 270, un producto de BASF Corporation, con o sin alquil poliéter de polioxialquileno.

45 Otra formulación herbicida acabada preferible según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua y un agente anticongelante, y siendo el componente a) imazapir y siendo el componente b) un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, por ejemplo Klearfac® AA 270, un producto de BASF Corporation, con o sin alquil poliéter de polioxialquileno.

50 Una formulación herbicida acabada muy preferible según la invención comprende además de la mezcla herbicida a) y b) agua y un agente anticongelante, y siendo el componente a) imazapir, imazamox o mezclas de esos herbicidas de imidazolinona y siendo el componente b) un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, por ejemplo Klearfac® AA 270, un producto de BASF Corporation, en la que los componentes están contenidos en las siguientes cantidades, refiriéndose el % en peso a la formulación herbicida acabada:

a) imazapir desde el 5% hasta el 40%, preferiblemente del 10% al 20%;

b) un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, por ejemplo Klearfac® AA 270, un producto de BASF Corporation desde el 5% hasta el 50%, preferiblemente del 15% al 25%; y agente anticongelante: desde el 1% hasta el 10%, preferiblemente del 1% al 5%; y agua de la cantidad que suma hasta el 100%.

5 La formulación herbicida acabada según la invención tiene habitualmente un valor de pH en el intervalo desde 6,0 hasta 8,0, en particular de desde 6,8 hasta 7,2.

Una gran ventaja de la formulación herbicida acabada según la invención en la que el herbicida de imidazolinona está presente en forma de sus sales, preferiblemente de sus sales de amonio y en particular de su sal de monoisopropilamonio, es que no necesita ácido adicional para tamponar la formulación.

10 La formulación herbicida acabada según la invención se prepara generalmente según métodos conocidos en la técnica para el tipo específico de dichas formulaciones, véase por ejemplo *Surfactants & Specialities for Plant Protection Rhone-Poulenc* (ahora Rhodia) 3ª edición, 1994.

Un ejemplo de un buen método para la preparación de una formulación herbicida acabada acuosa según la invención es tal como sigue:

15 Habitualmente se añade aproximadamente el 90% de la cantidad total de agua al recipiente del reactor (se usa aproximadamente un 10% al final para el ajuste del principio activo), entonces se añade una amina, por ejemplo, monoisopropilamina al reactor que contiene agua, entonces se añade el componente a), por ejemplo imazapir o imazamox al reactor y se combinan hasta que la reacción con la amina es completa, entonces se añade el agente anticongelante, por ejemplo, propilenglicol al reactor y se combinan, entonces se añade lentamente el aditivo b), por ejemplo Klearfac® AA 270 al reactor y se combinan hasta que el pH se ajusta a de 6,8 a 7,2. Se analiza el lote y se
20 añade el agua restante para lograr el contenido en principio activo de por ejemplo el 22,0%. Todas las etapas se realizan habitualmente a una temperatura de 20 a 25°C, si es necesario enfriando el recipiente de reacción.

Los componentes a) y b) se aplican habitualmente a las plantas, su entorno y/o semillas conjuntamente. Es preferible aplicar los principios activos simultáneamente. Sin embargo, también es posible aplicarlos por separado.

25 Los componentes a) y b) pueden aplicarse usando una formulación herbicida acabada o una mezcla en tanque preparada tal como se describió anteriormente, preferiblemente usando una formulación herbicida acabada.

Además, puede ser ventajoso aplicar las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención con otros agentes de protección de cultivos adicionales, por ejemplo con pesticidas o agentes para controlar hongos o bacterias fitopatógenos. También es de interés la miscibilidad con disoluciones de sales minerales que se emplean para tratar deficiencias de oligoelementos y nutricionales. También pueden
30 añadirse concentrados de aceites y aceites no fitotóxicos, tal como se describió anteriormente.

Las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención pueden emplearse, por ejemplo, en forma de disoluciones acuosas directamente pulverizables, suspensiones, también acuosas o aceitosas altamente concentradas u otras suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones de
35 aceite, pastas, materiales para esparcir o por medio de pulverización, atomización, esparcimiento o vertido. Se prefiere la aplicación de disoluciones acuosas directamente pulverizables.

Las formas de uso dependen de los fines previstos; en cualquier caso, deben garantizar la distribución más fina posible de los principios activos según la invención.

40 Las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención pueden aplicarse antes o después de la emergencia. Es ventajoso aplicar las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención tras la emergencia cuando el cultivo tiene en general de 1 a 6 hojas.

45 Si los principios activos de herbicida de imidazolinona se toleran mal por determinadas plantas de cultivo, pueden usarse técnicas de aplicación en las que las composiciones herbicidas se pulverizan, con la ayuda del aparato de pulverización, en una forma tal que entran en contacto mínimo, si es que hay alguno, con las hojas de las plantas de cultivo sensibles mientras que alcanzan las hojas de plantas no deseable que crecen por debajo, o el suelo desnudo (posdirigido, latente).

50 En el caso de un tratamiento tras la emergencia de las plantas, las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención se aplican preferiblemente mediante aplicación foliar. La aplicación puede efectuarse, por ejemplo, mediante técnicas de pulverización habituales con agua como portador, usando cantidades de mezcla de pulverización de aproximadamente 47 a 473 l/ha. Las mezclas o composiciones pueden aplicarse también mediante los denominados métodos de "bajo volumen" y "ultrabajo volumen".

La tasa de aplicación de principio activo puro a), es decir, sin compuestos auxiliares de formulación, asciende en general hasta de 0,1 a 2000 g/ha, preferiblemente de 1 a 1500 g/ha, en particular de 5 a 1000 g/ha, de sustancia activa (s.a.), dependiendo del objetivo previsto, la estación, las plantas diana y la fase de crecimiento.

5 Las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención pueden efectuar un muy buen control de malas hierbas de pastos y malas hierbas de hoja ancha en muchos cultivos sin dañar a las plantas de cultivo, un efecto observado especialmente a bajas tasas de aplicación.

Cultivos adecuados son por ejemplo maíz, *Brassica napus* (canola, colza), girasol, legumbres, caña de azúcar y soja, o cereales (por ejemplo trigo, centeno).

10 Las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención pueden usarse ventajosamente para lograr un muy buen control de la vegetación no deseada en zonas que no son de cultivo tales como carreteras, vías férreas, césped, tuberías de servicio y en particular en zonas en las que están presentes árboles. Las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención se usan preferiblemente en silvicultura.

15 La vegetación no deseada en zonas que no son de cultivo que se controla mediante las mezclas herbicidas, formulaciones herbicidas acabadas o composiciones herbicidas según la invención incluyen las siguientes hierbas de la tabla 1.

Tabla 1

Poa anual (<i>Poa annua</i>)	Festuca (<i>Festuca spp.</i>)	Zacate tres barbas (<i>Aristida oligantha</i>)
Hierba bahía (<i>Paspalum notatum</i>)	Cola de zorro (<i>Setaria spp.</i>)	Gramma de las boticas (<i>Agropyron repens</i>)
Pasto dentado (<i>Echinochloa crus-galli</i>)	Caña común (<i>Arundo donax</i>)	Hierba cinta (<i>Phalaris arundinacea</i>)
Andropogón (<i>Andropogon spp.</i>)	Capín (<i>Eleusine indica</i>)	Pasto puna (<i>Distichlis stricta</i>)
Pasto Bermuda (<i>Cynodon dactylon</i>)	Pasto Guinea (<i>Panicum maximum</i>)	Zacatón arenoso (<i>Sporobolus cryptandrus</i>)
Pitilla grande (<i>Andropogon gerardii</i>)	Raigrás italiano (<i>Lolium multiflorum</i>)	Abrojo (<i>Cenchrus spp.</i>)
Braquiaria (<i>Brachiaria platyphylla</i>)	Caminadora (<i>Rottboellia exaltata</i>)	Bromo inerme (<i>Bromus inermis</i>)
Pasto azul de Canadá (<i>Poa compressa</i>)	Sorgo de Alepo (<i>Sorghum halepense</i>)	Pajilla (<i>Leptochloa spp.</i>)
Macío (<i>Typha spp.</i>)	Arrocillo (<i>Echinochloa colorum</i>)	Fleo (<i>Pheum pratense</i>)
Bromo (<i>Bromus secalinus</i>)	Poa de los prados (<i>Poa pratensis</i>)	Gramma del norte (<i>Panicum repens</i>)
Cisca (<i>Imperata cylindrica</i>)	Hierba hedionda (<i>Eragrostis spp.</i>)	Pasto macho (<i>Paspalum urvillei</i>)
Digitaria (<i>Digitaria spp.</i>)	Dactilo (<i>Dactyitis glomerata</i>)	Cebadilla del campo (<i>Hordeum spp.</i>)
Gramma egipcia (<i>Dactyloclenium aegyptium</i>)	<i>Panicum spp.</i>	Avena loca (<i>Avena fatua</i>)

ES 2 387 324 T3

(continuación)

Pasto miel (<i>Paspalum dilatatum</i>)	Pasto pará (<i>Brachiaria mutica</i>)	Hierba de Muhly (<i>Muhlenbergia frondosa</i>)
Arabueyes (<i>Bromus tectorum</i>)	Carrizo (<i>Phragmites australis</i>)	Zacate (<i>Panicum capillare</i>)
Mijo (<i>Panicum dichotomiflorum</i>)	Espartina (<i>Spartina pectinata</i>)	Páspalo veloso (<i>Eriochloa villosa</i>)
Rabogato albino (<i>Pennisetum villosum</i>)		

Y las siguientes malas hierbas de hoja ancha de la tabla 2:

5 Tabla 2

Cachanilla (<i>Pluchea sericea</i>)	Ortiga muerta (<i>Lamium amplexicante</i>)	Achicoria dulce (<i>Chondrilla juncea</i>)
Hierba del pasmo (<i>Gutierrezia sarothrae</i>)	Verbena (<i>Verbena stricta</i>)	Cártamo (<i>Centaurea repens</i>)
Cardo negro (<i>Cirsium vulgare</i>)	Hierba de caballo (<i>Conyza canedensia</i>)	Caramillo (<i>Saisol kali</i>)
Trébol de carretilla (<i>Medicago spp.</i>)	Mostaza negra (<i>Brassica juncea</i>)	Armuelle (<i>Atriplex spp.</i>)
Lampazo (<i>Arctium spp.</i>)	Bambú japonés (<i>Polygonum cuspidatum</i>)	Bolsa de pastor (<i>Capsella bursa-pastoris</i>)
Árnica amarilla (<i>Heterotheca subaxillaris</i>)		Solano de hoja de paraíso (<i>Solanum elaeagnifolium</i>)
Geranio de Carolina (<i>Geranium carolinianum</i>)	Centinodia (<i>Polygonum aviculare</i>)	
Anisillo (<i>Mullugo verticitata</i>)	Pinillo (<i>Kochia scoparia</i>)	Polígono (<i>Polygonum spp.</i>)
Moruquilla (<i>Cerastium vulgatum</i>)	Berza perruna (<i>Chenopodium album</i>)	Lengua de vaca (<i>Rumex spp.</i>)
Trébol (<i>Trifolium spp.</i>)	Malva (<i>Malva parviflora</i>)	Cerraja (<i>Sonchus spp.</i>)
Cadillo (<i>Xanthium strumarium</i>)	Asclepia (<i>Asclepias spp.</i>)	Euforbia anual (<i>Euphorbia spp.</i>)
Pamplina (<i>Stellaria media</i>)	Verdolaga de invierno (<i>Montia perfoliata</i>)	Ortiga mayor (<i>Urtica dioica</i>)
Altamisa (<i>Ambrosia artemisiifolia</i>)	Ceñiglo (<i>Chenopodium murale</i>)	Girasol (<i>Helianthus spp.</i>)
Gordolobo (<i>Gnaphalium spp.</i>)	Margarita (<i>Chrysanthemum leucanthemum</i>)	Mostaza tanaceto (<i>Descurainia pinnata</i>)

(continuación)

Diente de león (<i>Taraxacum officinale</i>)		Trébol dulce (<i>Melilotus spp.</i>)
Espina de camello del desierto (<i>Alhegi pseudahagi</i>)	Maca (<i>Lepidium spp.</i>)	Cardo de Tejas (<i>Cirsium texanum</i>)
Centaurea (<i>Centaurea diffusa</i>)	Bledo (<i>Amaranthus spp.</i>)	Yute de la China (<i>Abutilon theophrasti</i>)
Acedera (<i>Rumex spp.</i>)	Plátano (<i>Plantago spp.</i>)	Ambrosia perenne (<i>Ambrosia psilostachya</i>)
Manzanilla cimarrona (<i>Eupatorium capillifolium</i>)	Hierba carmín (<i>Phytolacca americana</i>)	Zanahoria silvestre (<i>Daucus carota</i>)
Ambrosia (<i>Ambrosia trifida</i>)	Prímula (<i>Cenothera kunthiana</i>)	Lechuga silvestre (<i>Lactuca spp.</i>)
Cuello de violín (<i>Amsinckia intermedia</i>)	Cadillo (<i>Tribulus terrestris</i>)	Chirivía (<i>Pastinaca sativa</i>)
Alfileres (<i>Erodium spp.</i>)	Arroyuela (<i>Lynthrum salicaria</i>)	Nabo (<i>Brassica campestris</i>)
Coniza (<i>Erigeron spp.</i>)	Verdolaga (<i>Portulaca spp.</i>)	Ambrosia (<i>Ambrosia grail</i>)
Vara de oro (<i>Solidago spp.</i>)	Ipecacuana (<i>Richardia scabra</i>)	Abrepuño amarillo (<i>Centaurea solstitialis</i>)
Chamisa (<i>Chrysothamnus nauseosus</i>)	Matacandil (<i>Sisymbrium lrio</i>)	Oxalis común amarilla (<i>Oxalis stricta</i>)

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

5 Ejemplos

Captación y translocación de Imazapir

Se correlaciona directamente el efecto herbicida potenciado con la captación y la translocación de la mezcla herbicida según la invención en plantas.

10 Se sometió a prueba la captación en los siguientes experimentos. v/v quiere decir volumen por volumen. ARSENAL® y CHOPPER® son nombres comerciales de BASF Corporation. MSO quiere decir aceite de semillas metilado.

Ejemplo I.

Metodología

15 Se combinó el herbicida Arsenal AC soluble líquido (SL) con diferentes tensioactivos a dos tasas (0,25% y 2% v/v) y se comparó con herbicida Arsenal AC y Chopper soluble líquido (SL) sin tensioactivo o con MSO al 12,5%. Arsenal AC es una formulación libre de tensioactivo de imazapir que contiene 0,48 kg de pa/l l. Chopper contiene un emulsionante y 0,24 kg de pa imazapir por litro. MSO es aproximadamente 0,85 kg/l de aceite de semillas y 0,15 kg/l de tensioactivo no iónico.

Las tasas usadas fueron 0,71 l de Arsenal AC y 1,42 l de Chopper, equivalentes a 0,84 kg de imazapir por hectárea.

20 Los tensioactivos son: PLURAFLO® L-1060 o KLEARFAC® AA-270

5 Se aplicaron tratamientos a roble de agua (*Quercus nigra*). El roble de agua es una especie relativamente difícil de controlar. Se pulverizaron previamente plantas con formulaciones frías a 24 gramos por hectárea en el plazo de unas cuantas horas de aplicación con radiotrazador. Una vez que se secó la prepulverización, dos de las hojas completamente expandidas más altas recibieron 2,4 µl de formulación radiomarcada. Una hora tras aplicación (HAT), se retiró una hoja tratada y se lavó con enjuagues de 3-5 ml de agua destilada, recogiendo un enjuague en embudo de 5 ml en el mismo vial. Entonces se guardó en una bolsa la hoja tratada lavada y se congeló para oxidación posterior. Una semana tras el tratamiento (WAT) comenzó la cosecha final con la retirada y el lavado con agua de la hoja tratada restante (la misma que la hoja HAT). Se cortó la planta por el cuello de raíz y se secó en horno la parte por encima del suelo (tallo). Se lavaron las raíces de tierra orgánica y se secaron en horno. Una vez secadas, se molieron las partes por encima y por debajo del suelo en un molinillo de café y se tomaron submuestras. 10 Se analizó el lavado con agua usando una alícuota de 1 ml combinada con cóctel de centelleo líquido Scintiverse II, se contó en un contador de centelleo líquido (LSC) Packard Tri Carb 2900 TR. Se oxidaron las hojas tratadas en un aparato de oxidación biológica OX-500 Harvey, que convierte carbono-14 en CO₂ en el líquido que va a contarse en el LSC. También se oxidaron las submuestras de tallo y raíz en el OX-500 y se contaron.

15 Resultados de la captación y translocación de Imazapir

Experimento 1.1: Respuesta de KLEARFAC® AA-270 frente a roble de agua (*Quercus nigra*)

Especie	Tasa	Adyuvantes	Eliminación por lavado	Raíz+Tallo	Hoja
Roble de agua	0,00%	Sin adyuvantes	62	2,2	27,1
	0,25%	Klearfac AA 270	54	2,3	37,0
	2,00%	Klearfac AA 270	31	3,3	53,0

Captación de Imazapir. Los números en la tabla anterior son el porcentaje de imazapir aplicado. Los números de la eliminación por lavado son para la semana tras la evaluación del tratamiento.

20 Conclusión

Los ésteres de fosfato reducen la eliminación por lavado mientras que aumentan la concentración en hoja y raíz+tallo de imazapir. Se observa una captación en hoja y raíz+tallo mejorada con el aumento de la tasa de KLEARFAC® AA-270.

Experimento 1.2: Polímeros de bloque plurónicos + ésteres de fosfato frente a la captación de Imazapir.

Especie	Razón de PLURAFLO 1060:KLEARFAC AA270	Eliminación por lavado*		Raíz+Tallo		Hoja	
		0,25%	2,0%	0,25%	2,0%	0,25%	2,0%
	% de lo aplicado					
Roble de agua	100:0	54	61	2,0	3,3	33,5	27,0
	90:10	59	57	2,1	4,0	29,7	33,6
	70:30	59	59	2,3	3,0	31,5	30,6
	50:50	48	45	2,1	2,9	39,5	42,1
	0:100	54	32	2,3	3,4	36,9	52,1
	Sin adyuvante	62	62	2,2	2,2	27,1	27,1

(continuación)

Especie	Razón de PLURAFLO 1060:KLEARFAC AA270	Eliminación por lavado*		Raíz+Tallo		Hoja	
		0,25%	2,0%	0,25%	2,0%	0,25%	2,0%
	% de lo aplicado					
*Eliminación por lavado, los números de raíz+tallo y hoja son para la semana tras la evaluación del tratamiento.							

Conclusiones:

- 5 Los ésteres de fosfato y combinaciones con tensioactivos de tipo plurónico reducen las pérdidas por lavado mientras que aumentan la concentración en hoja y raíz+tallo de imazapir. Una combinación de Pluraflo 1060 y Klearfac AA 270 proporciona una captación aumentada. Por ejemplo, en la eliminación por lavado, raíz+tallo y hoja mejoran con el aumento de la concentración del adyuvante.

Ejemplo II.

- 10 Absorción de Imazapir:

METODOLOGÍA

Se combinó el herbicida Arsenal® AC con diferentes tensioactivos a una tasa (50% v/v), solo y con MSO al 1,0% v/v. Se comparó esto con el herbicida Chopper® sin tensioactivo solo y con MSO al 1,0% v/v.

- 15 Arsenal AC es una formulación libre de tensioactivo de imazapir que contiene 0,48 kg/l. Chopper contiene un emulsivo y 0,24 kg/l de imazapir por galón. MSO es aproximadamente 0,85 kg/l de aceite de semillas y 0,15 kg/l de tensioactivo no iónico.

Se midió la absorción mediante el porcentaje relativo de daño en comparación con Chopper solo y con MSO. Las tasas usadas fueron 320 g de principio activo/ha. Se aplicaron tratamientos a girasoles tolerantes a IMI, una especie relativamente difícil de controlar. Los tensioactivos se enumeran a continuación:

<u>Código de ID</u>	<u>Tensioactivo</u>	<u>Descripción química</u>	<u>Proveedor</u>
A-4	Berol DGR 81	Tensioactivo de combinación a base de aceite de ricino.	Akzo Nobel
B-4	Klearfac AA 270	Éster de fosfato de alcohol alcoxilado	BASF Corporation
B-6	Plurafac RA 20	Etoxilato de alcohol lineal	BASF AG

Resultados de la absorción de Imazapir

Formulación sin MSO		
ID de forma	% de aumento de la absorción	
	7 DAT	20 DAT
Check	0	0
Chopper	0	0
A-4	30,0	10,0
B-4	69,7	76,3
B-6	33,3	40,0

Formulación más MSO		
ID de forma	% aumento de la absorción	
	7 DAT	20 DAT
Chopper	60,0	40,0
B-4	80,0	73,3

REIVINDICACIONES

1. Mezcla herbicida, que comprende
 - a) del 20 al 80% en peso de un herbicida de imidazolinona seleccionado del grupo que consiste en imazamox, imazapic, imazapir,
 - 5 b) del 20 al 80% en peso de un adyuvante seleccionado de un éster fosfórico parcial o un éster sulfúrico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional, y opcionalmente
 - c) un aditivo adicional.
2. Mezcla herbicida según la reivindicación 1, en la que el herbicida de imidazolinona es imazapir, imazamox o una mezcla de ambos.
- 10 3. Mezcla herbicida según la reivindicación 1 ó 2, en la que el herbicida de imidazolinona es imazapir.
4. Mezcla herbicida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el adyuvante b) es un éster fosfórico parcial de un polialquil éter monohidroxi funcional y el componente c) es un alquil poliéter de polioxialquileno.
5. Mezcla herbicida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el adyuvante b) es KLEARFAC® AA 270.
- 15 6. Mezcla herbicida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el adyuvante b) es KLEARFAC® AA 270 y el componente c) está presente y es un alquil poliéter de polioxialquileno.
7. Formulación acabada herbicida que comprende la mezcla herbicida según las reivindicaciones 1 a 6 y aditivos adicionales.
8. Composición herbicida que comprende la mezcla herbicida según las reivindicaciones 1 a 6 o la formulación herbicida según la reivindicación 7 y agua.
- 20 9. Procedimiento para preparar una mezcla herbicida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende mezclar los componentes a) y b) de la mezcla herbicida.
10. Procedimiento para preparar una composición herbicida según la reivindicación 7, que comprende mezclar los componentes a) y b) de la mezcla herbicida y aditivos adicionales.
- 25 11. Procedimiento para preparar una composición herbicida según la reivindicación 8, que comprende mezclar agua con los componentes a) y b) de la mezcla herbicida con o sin aditivos adicionales.
12. Método para controlar la vegetación no deseable, que comprende dejar que una cantidad herbicidamente eficaz de los componentes a) y b) de la mezcla herbicida, composición o formulación acabada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 actúe por separado o conjuntamente sobre las plantas o su hábitat.
- 30 13. Método para controlar la vegetación no deseable según la reivindicación 12, en el que la vegetación no deseada está en presencia de árboles.
14. Método para controlar la vegetación no deseable en silvicultura, que comprende dejar que una cantidad herbicidamente eficaz de los componentes a) y b) de la mezcla herbicida, composición o formulación acabada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 actúe por separado o conjuntamente sobre las plantas o su hábitat.