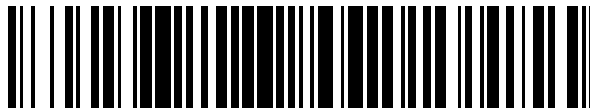


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 819**

51 Int. Cl.:

A01N 47/38 (2006.01)

A01N 43/82 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10183243 .4**

96 Fecha de presentación: **10.09.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **2272366**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2011**

54

Título: **Herbicidas que contienen tien-3-il-sulfonilamino(tio)carboniltriazolin(tio)onas sustituidas y terbutilazina**

30

Prioridad:

21.09.2001 DE 10146591

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:

30.11.2012

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:

30.11.2012

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**FEUCHT, DIETER;
DAHMEN, PETER;
DREWES, MARK;
PONTZEN, ROLF y
GESING, ERNST**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 391 819 T3

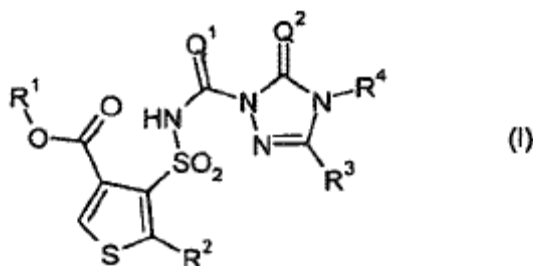
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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).

hexiléster) del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo), α -(cianometoximino)fenilacetoni-trilo (ciometrinilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético (2,4-D), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (dicloromida), N-(4-metil-fenil)-N'-(1-metil-1-fenil-etil)-urea (daimurona, dimrona), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fencloirim), éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fencloroazol-etilo), éster fenilmetílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoro-acetofenonoxim (fluxofenim), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furalazol, MON-13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo), ácido (4-cloro-2-metil-fenoxi)-acético (MCPA), ácido (+)-2-(4-cloro-2-metil-fenoxi)-propanoico (mecoprop), dietil-1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato (mefenpir-dietilo), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), anhídrido del ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetoni-trilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), N-ciclopropil-4-[[2-metoxi-5-metil-benzoil]amino]-sulfonil]-benzamida, N-[[4-metoxiacetilamino]-fenil]-sulfonil]-2-metoxi-benzamida y N-[[4-metilaminocarbonilamino]-fenil]-sulfonil]-2-metoxi-benzamida (el último conocido por el documento WO-A-99/66795)

15 (“principios activos del grupo 3”).

Como componentes principios activos del grupo 1 preferidos también se han de destacar en especial las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de calcio, de amonio, de alquil C₁-C₄-amonio, de di-(alquil C₁-C₄)-amonio, de tri-(alquil C₁-C₄)-amonio, de tetra-(alquil C₁-C₄)-amonio, de tri-(alquil C₁-C₄)-sulfonio, de cicloalquil C₅- o C₆-amonio y de di-(alquil C₁-C₂)-bencil-amonio de compuestos de la fórmula (I), en la que Q¹, Q², R¹, R², R³ y R⁴ tienen los significados antes indicados.

El componente de principio activo según la invención de la fórmula (I) se enumera en la siguiente tabla 1. También se ha de destacar muy en especial la sal de sodio del compuesto I-2 como componente de principio activo según la invención.



25 Tabla 1: Ejemplos de los compuestos de la fórmula (I)

Ej. N.º	Q ¹	Q ²	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Punto de fusión (°C)
I-2	O	O	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	201

Los agentes de acuerdo con la invención contienen dado el caso un principio activo del grupo 3.

Sorprendentemente, ahora se halló que las combinaciones de principios activos previamente definidas de la tien-3-il-sulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(tio)ona de la fórmula (I) y/o sus sales y el principio activo previamente enumerado del grupo 2 con muy buena tolerancia por plantas útiles muestran una eficacia herbicida particularmente alta y se pueden usar en distintos cultivos, sobre todo en algodón, cebada, patatas, maíz, colza, arroz, centeno, soja, girasol, trigo, caña de azúcar y remolacha, en especial en cebada, maíz, arroz y trigo, para el combate selectivo de malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas y también para el combate de malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas en el área semiselectiva y no selectiva.

35 Sorprendentemente, la eficacia herbicida de las combinaciones de principios activos según la invención de los grupos 1 y 2 arriba enumerados es considerablemente mayor que la suma de los efectos de los distintos principios activos.

Así, hay un efecto sinérgico no previsible y no solo una complementación de la acción. Las nuevas combinaciones de principios activos son bien toleradas por muchos cultivos, pudiendo combatir también las nuevas combinaciones de principios activos malezas de difícil combate. Las nuevas combinaciones de principios activos representan así un valioso enriquecimiento de los herbicidas.

El efecto sinérgico de las combinaciones de principios activos según la invención está particularmente muy marcado en proporciones determinadas de concentración. Sin embargo, las proporciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en intervalos relativamente grandes. En general, en 1 parte en peso de principio activo de la fórmula (I) recaen 0,001 a 1000 partes en peso, con preferencia 0,002 a 500 partes en peso y con preferencia particular, 0,01 a 100 partes en peso de principio activo del grupo 2.

Como componentes de mezcla de los principios activos del grupo 3, se destacan en particular:

(1-metil-hexiléster) del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo) y (2,4-dicloro-fenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo) particularmente apropiado para mejorar la tolerancia en cebada y trigo, así como en cierto sentido, también en maíz y arroz, así como 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4,5]-decano (AD-67), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]-pirimidin-6(2H)-ona (BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (dicloromida), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furlazol, MON-13300) y 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), particularmente apropiada para mejorar la tolerancia en maíz.

Se ha de considerar sorprendente que de un sinnúmero de protectores o antidotos conocidos que son capaces de antagonizar la acción dañina de un herbicida sobre las plantas de cultivo, justamente los compuestos del grupo 3 antes indicados con anterioridad son apropiados para anular prácticamente por completo el efecto dañino de principios activos de la fórmula (I) y sus sales, eventualmente también en combinación con el principio activo del grupo 2 indicado, sobre las plantas de cultivo, sin perjudicar así la eficacia herbicida respecto de las malezas.

Además, se halló sorprendentemente que también la sustancia de acción herbicida ácido 2,4-diclorofenoxi-acético (2,4-D) y sus derivados pueden adoptar la función de los protectores selectivos descritos con anterioridad.

Una forma de realización preferida es, por ello también, una mezcla que contiene un compuesto de la fórmula (I) y/o sus sales, por un lado, y 2,4-D y/o sus derivados, por otro lado, eventualmente en combinación con el principio activo del grupo 2 enumerado con anterioridad. Los derivados típicos de 2,4-D son, por ejemplo, sus ésteres.

También se halló, sorprendentemente, que además las sustancias de eficacia herbicida ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético (MCPA) y ácido (+)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico (mecoprop) pueden adoptar una función de protectores selectivos. Los compuestos mencionados se describen en las siguientes solicitudes de patente: JP 63 072 605 y GB 00 820 180.

Los compuestos 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo), (1-metil-hexil)-[(5-cloro-8-quinolinil)oxi]acetato (cloquintocet-mexilo) y 1-(2,4-diclorofenil)-5-(triclorometil)-1H-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (fenclozazol-etilo) se describen en las sogs solicitudes de patente: DE-A-39 39 503, EP-A-191 736 o bien DE-A-35 25 205. 2,4-D es un herbicida conocido.

El ventajoso efecto de la tolerancia por las plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos según la invención está particularmente marcado en determinadas proporciones de concentración. Sin embargo, las proporciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variar en intervalos relativamente grandes. En general, corresponden a 1 parte en peso de principio activo de la fórmula (I) o sus mezclas con principios activos del grupo 2 0,001 a 1000 partes en peso, con preferencia 0,01 a 100 partes en peso y, con preferencia particular, 0,1 a 10 partes en peso de uno de los compuestos mencionados en (c) que mejoran la tolerancia de plantas de cultivo (antídotos / protectores).

Según la invención, se pueden tratar todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y las poblaciones de plantas como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluso plantas de cultivo naturales). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener por medio de métodos de cultivo y optimización o por métodos biotecnológicos o de tecnología genética o combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas y las especies de plantas que se pueden proteger o no por derechos de protección de especies. Por partes de plantas se entiende todas las partes y órganos de las plantas aéreos y subterráneos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y simientes, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas, pertenece también el material cosechado, así como material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, acodos y simientes.

El tratamiento según la invención de las plantas y partes de las plantas con los principios activos se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o almacén según los métodos de tratamiento usuales, por ejemplo, por inmersión, rociado, evaporación, nebulización, dispersión, esparcido y, en el caso del material de reproducción, en especial en las simientes, también por recubrimiento de una o varias capas. Entre las plantas obtenidas por métodos biotecnológicos y de tecnología genética o por combinación de estos métodos, se destacan aquellas plantas que toleran los llamados inhibidores de ALS, 4-HPPD, EPSP y/o PPO como, por ejemplo, plantas de acurona.

Los principios activos según la invención se pueden usar, por ejemplo, en las siguientes plantas.

- Malezas dicotiledóneas de los géneros: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Artemisia, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.
- 5 Cultivos dicotiledóneos de los géneros: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.
- Malezas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Pennisetum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.
- 10 Cultivos monocotiledóneos de los géneros: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.
- 15 Sin embargo, el uso de las combinaciones de principios activos según la invención no está limitado de modo alguno a estos generos, sino que se extiende de igual modo a otras plantas.
- Las combinaciones de principios activos para usar según la invención se pueden usar en procedimientos de cultivo convencionales (cultivos en fila con ancho de fila apropiado) en plantaciones (por ejemplo, vino, fruta, cítricos), así como en plantas industriales y estaciones fijas ferroviarias, en caminos y plazas, pero también para el tratamiento de rastrojos y en el procedimiento de labranza mínima. También son apropiadas como quemadores (exterminio de malezas, por ejemplo, en patatas) o como desfoliantes (por ejemplo, en algodón). También son apropiadas para usar sobre superficies de baldíos. Otras áreas de aplicación son viveros, bosques, praderas y floricultura.
- 20 Las combinaciones de principios activos se pueden convertir en las formulaciones usuales tales como soluciones, emulsiones, polvos para pulverización, suspensiones, polvos, agentes de espolvoreo, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados de suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas de principio activo, así como encapsulaciones finas en sustancias poliméricas.
- 25 Estas formulaciones se preparan de manera conocida, por ejemplo, por mezcla de los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o vehículos sólidos, eventualmente usando agentes tensioactivos, es decir, emulsionantes y/o dispersantes y/o agentes generadores de espuma.
- 30 En caso de usar agua como extensor, se pueden usar, por ejemplo, también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se tienen esencialmente en cuenta: compuestos aromáticos tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados tales como clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas tales como acetona, metiltilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares como dimetilsulfóxido, así como agua.
- 35 Como vehículos sólidos, se tienen en cuenta:
- por ejemplo, sales de amonio y polvos minerales naturales tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorilonita o tierra de diatomeas y polvos minerales sintéticos tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos, como vehículos sólidos para granulados se tienen en cuenta: por ejemplo, rocas naturales rotas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como granulados sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos, así como granulados de material orgánico como papel, aserrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma se tienen en cuenta: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos e inorgánicos, como ésteres de ácido graso de polioxietileno, éter de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo, éter de alquilaril-poliglicoléeter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo, así como hidrolizados de albúmina; como dispersantes, se tienen en cuenta lejías de lignina-sulfito y metilcelulosa.
- 40 Se pueden usar en las formulaciones adhesivos como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, pulverulentos, granulados o en forma de látex, como goma arábica, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales como cefalina y lecitina, y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.
- 45 Se pueden usar colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo, óxido de hierro, óxido de titanio, azul ferrociano y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azoicos y de metaloftalocianinas y oligonutrientes tales como sales de hierro, de manganeso, de boro, de cobre, de cobalto, de molibdeno y de cinc.
- 50 Las formulaciones contienen en general entre el 0,1 y el 95% en peso de principios activos, preferentemente entre el
- 55

0,5 y el 90%.

5 Las combinaciones de principios activos según la invención se aplican en general en forma de formulaciones listas para usar. Los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos se pueden mezclar sin embargo también en formulaciones individuales al aplicarlas, es decir, en forma de mezclas en tanque para su aplicación.

10 Las nuevas combinaciones de principios activos se pueden usar como tales o en sus formulaciones también en mezcla con otros herbicidas conocidos, donde nuevamente son posibles formulaciones listas para usar o mezclas en tanque. También es posible una mezcla con otros principios activos conocidos como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, sustancias de protección contra pájaros, sustancias reguladoras del crecimiento, nutrientes de plantas y agentes mejoradores de la estructura del suelo. Para determinados fines de aplicación, en especial en el procedimiento después del brote, también puede ser ventajoso aplicar en las formulaciones como otros aditivos aceites minerales o vegetales tolerables por plantas (por ejemplo, el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio como, por ejemplo, sulfato de amonio o rodanuro de amonio.

15 Las nuevas combinaciones de principios activos se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de ellas por ulterior dilución, tales como soluciones listas para usar, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados. La aplicación se realiza de manera usual, por ejemplo, por vertido, pulverización, rociado, espolvoreo o dispersión.

20 Las combinaciones de principios activos según la invención se pueden aplicar antes y después del brote de las plantas, es decir, en el procedimiento antes del brote y después del brote. También se pueden incorporar en el suelo antes de la siembra.

La buena eficacia herbicida de las nuevas combinaciones de principios activos proviene de los siguientes ejemplos. Mientras que los principios activos individuales presentan debilidades en la acción herbicidas, las combinaciones muestran una muy buena acción contra malezas que va más allá de una simple suma de acciones.

25 Siempre hay un efecto sinérgico en herbicidas cuando la acción herbicida de la combinación de principios activos es mayor que la de cada uno de los principios activos aplicados.

La acción esperable para una combinación dada de dos herbicidas se puede calcular de la siguiente manera (comp. COLBY, S. R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, páginas 20 - 22, 1967):

Si

30 $X =$ % de daño por herbicida A (principio activo de la fórmula I) con p kg/ha de cantidad de aplicación

e

$Y =$ % de daño por herbicida B (principio activo de la fórmula II) con q kg/ha de cantidad de aplicación

y

E = el daño esperado de los herbicidas A y B con p y q kg/ha de cantidad de aplicación,

35 entonces

$$E = X + Y - (X * Y/100).$$

Si el daño real es mayor que lo calculado, entonces la combinación es sobreaditiva en su acción, es decir, muestra un efecto sinérgico.

40 La acción esperable para una combinación dada de tres herbicidas también se puede extraer de la literatura antes indicada.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo A

Ensayo después del brote / invernadero

45 Se cultivan plantas de ensayo en condiciones controladas (temperatura y luz). Una vez que las plantas alcanzaron una altura de crecimiento de 5 a 15 cm, la sustancia de ensayo o la combinación de las sustancias de ensayo se rocían de modo que se apliquen las cantidades deseadas en cada caso de principios activos por unidad de superficie. La concentración de caldo de pulverización se elige de forma que se apliquen en 500 litros de agua/ha las cantidades deseadas de principios activos.

ES 2 391 819 T3

Después de la aplicación por pulverización, se colocaron los recipientes con plantas en invernadero en condiciones constantes de luz y temperatura.

A las tres semanas, se evalúa el grado de daño de las plantas en % de daño en comparación con el desarrollo del control no tratado.

5 Significan:

0 % = sin efecto (como control no tratado)

100 % = exterminio total

Los principios activos, cantidades de aplicación, plantas de ensayo y resultados se desprenden de las siguientes tablas.

10 a.i. representa allí "active ingrediente" (principio activo).

Tabla A-1-81

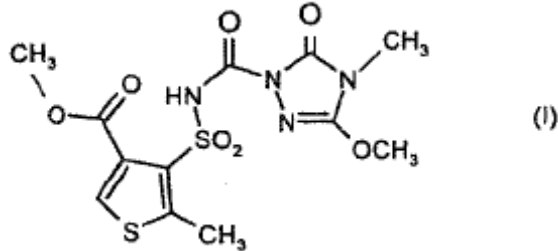
	Cantidad de aplicación g ai/ha	Bromus secalinus observado	Bromus secalinus calculado*
I-2	8	80	
	4	70	
	2	70	
Terbutilazina	500	50	
I-2 + Terbutilazina	8+500	100	90
	4+500	100	85
	2+500	100	85

* Valores calculados según Colby.

REIVINDICACIONES

1. Agente que contiene una combinación de principios activos compuesta por:

a) el compuesto de la fórmula (I)



5 -así como sales del compuesto de la fórmula (I)- y

b) como otro compuesto herbicida 6-cloro-4-etilamino-2-t-butilamino-1,3,5-triazina (terbutilazina)

y en el que, por 1 parte en peso de principio activo de la fórmula (I) hay 0,002 a 500 partes en peso del principio activo mencionado en (b) terbutilazina.

10 2. Agente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que por 1 parte en peso del principio activo de la fórmula (I) hay 0,01 a 100 partes en peso del principio activo terbutilazina.

3. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 para combatir plantas no deseadas.

4. Procedimiento para combatir plantas no deseadas, caracterizado porque se dejan actuar agentes de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 sobre las plantas no deseadas y/o su hábitat.

15 5. Procedimiento para la preparación de un agente herbicida, caracterizado porque se mezcla un agente de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 con agentes tensioactivos y/o diluyentes.