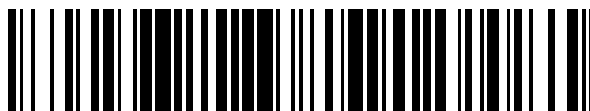


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 041**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/90** (2006.01)

**A01P 13/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2009 E 09714789 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2257166**

54 Título: **Combinaciones de herbicidas que contienen diflufenicán**

30 Prioridad:

**27.02.2008 EP 08003525**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.03.2013**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Straße 50  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**HACKER, ERWIN;  
BRINK, ARNE;  
BICKERS, UDO y  
HILLS, MARTIN, JEFFREY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 398 041 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**

Combinaciones de herbicidas que contienen diflufenicán

La invención se refiere al campo técnico de los agentes fitosanitarios, que se pueden usar contra plantas dañinas, por ejemplo, en cultivos de plantas y contienen como principios activos una combinación de diflufenicán y otro herbicida.

El principio activo herbicida diflufenicán se usa preferiblemente en post-emergencia contra algunas plantas dañinas en cultivos de cereales como, por ejemplo, trigo y cebada. Sin embargo la actividad de diflufenicán contra plantas dañinas en estos cultivos de cereales no es siempre satisfactoria.

Una posibilidad para la mejora del perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o distintos principios activos. Sin embargo en la aplicación combinada de varios principios activos no son raros fenómenos de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo, estabilidad deficiente en una co-formulación, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Son deseables por tanto combinaciones de principios activos con perfil de acción favorable, mayor estabilidad y en lo posible efecto sinérgico reforzado, que permita una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos que se combinan.

De este modo del documento EP 1 053 679 B1 se conoce la mezcla de diflufenicán con flupirsulfuronmetilo. Del documento WO 2008/064787 se conocen mezclas de diflufenicán con herbicidas del grupo de tiocarbamatos, como prosulfocarb, piributicarb y tiobencarb. El documento WO 2008/049618 A2 da a conocer mezclas de pinoadeno con diflufenicán entre otros.

El objetivo de la presente invención consistió en la mejora del perfil de aplicación del principio activo herbicida diflufenicán.

Se consiguió este objetivo con la preparación de combinaciones de herbicidas que contienen diflufenicán y pinoadeno.

Un objeto de la invención son por tanto combinaciones de herbicidas que contienen

A) diflufenicán (componente A), y

B) pinoadeno (componente B).

Los principios activos citados con su "denominación común" en esta descripción se conocen, por ejemplo, de "The Pesticide Manual" 14<sup>a</sup> ed., British Crop Protection Council 2006 y del sitio web "<http://www.alanwood.net/pesticides/>".

Si en el marco de esta descripción se usa la forma corta de la "denominación común" de un principio activo, entonces están comprendidos por esta respectivamente todos los derivados habituales como los ésteres y sales, e isómeros, de forma particular isómeros ópticos, de forma particular la forma o formas comerciales. Si se designa con el "nombre común" un éster o sal entonces están comprendidos también respectivamente todas los demás derivados habituales como otros ésteres y sales, los ácidos libres y los compuestos neutros, e isómeros, de forma particular isómeros ópticos, de forma particular la forma o formas comerciales. Los nombres de compuestos químicos dados se refieren al menos a uno de los compuestos comprendidos por el "nombre común", frecuentemente un compuesto preferido.

Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan un contenido activo herbicida en componente A) y componente B); y pueden contener otros componentes, por ejemplo, principios activos agroquímicos del grupo de herbicidas, insecticidas, fungicidas y protectores y/o aditivos comunes y/o coadyuvantes de formulación en la protección de plantas, o se usan junto con estos.

En una forma de realización preferida las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención contienen componente A) y componente B) como principios activos herbicidas individuales.

Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan en forma de realización preferida efectos sinérgicos. Los efectos sinérgicos se pueden observar, por ejemplo, en la aplicación conjunta del componente A y B, sin embargo, estos frecuentemente también pueden fijarse en aplicación consecutiva temporal (splitting). Es posible también la aplicación de los herbicidas individuales o de combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación en secuencia), por ejemplo aplicaciones en pre-emergencia, seguido de aplicaciones en post-emergencia o aplicaciones en post-emergencia temprana, seguido de aplicaciones en post-emergencia media o tardía. Se prefiere a este respecto la aplicación conjunta o próxima de los principios activos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención.

Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los principios activos individuales, un nivel de actividad más elevado con la misma cantidad de aplicación, la represión de especies no abarcadas hasta

ahora (lagunas), un alargamiento del periodo de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y – como resultado para el aplicador – sistemas de combate de malas hierbas económica y ecológicamente más ventajosos.

5 La cantidad de aplicación de los componentes A y B y sus sales puede variar en amplios intervalos, por ejemplo respectivamente entre 5 y 500 de SA/ha. Siempre que en esta descripción se use la abreviatura SA/ha, significa "sustancia activa por hectárea", referido al 100% de principio activo. En las aplicaciones con cantidades de aplicación de 5 a 500 SA/ha de los componentes A y B y sus sales se combate en el procedimiento de pre-y post-emergencia un espectro relativamente amplio de malas hierbas anuales y perennes, malas plantas gramíneas así como ciperáceas. En los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se encuentran las cantidades de aplicación por lo general más bajas, por ejemplo, en el intervalo de 50 a 500 g de SA/ha, preferiblemente de 50 a 250 g de SA/ha para el componente A y en el intervalo de 5 a 250 g de SA/ha, preferiblemente de 5 a 100 g/ha para el componente B.

10 Las relaciones de cantidades de aplicación usadas por lo general de los componentes A : B se dan a continuación y se refieren a la relación en peso de los componentes A : B entre sí. La relación en peso de los componentes A y B entre sí a este respecto es de 2 : 1 a 100 : 1, preferiblemente de 2 : 1 a 25 : 1, con especial preferencia de 2 : 1 a 20 : 1.

20 Para la aplicación de los principios activos de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos de plantas puede ser conveniente, según el cultivo de planta, aplicar un protector a partir de determinadas cantidades de aplicación, para reducir o evitar eventuales daños en la planta de cultivo. Tales protectores son conocidos por el especialista en la técnica. Son protectores adecuados especialmente buenos fenclorazol-etilo (S1), mefenpir-dietilo (S2), isoxadifeno-etilo (S3), cipro sulfamida (S4), cloquintocet-mexilo (S5), fenclorim (S6), dicloramida (S7), benoxacor (S8), furilazol (S9), oxabetrinilo (S10), fluxofenim (S11), flurazol (S12) y anhídrido naftálico (S13).

25 De acuerdo con la invención están comprendidas también aquellas combinaciones de herbicidas que contienen además de los componentes A y B también uno o varios principios activos agroquímicos adicionales del grupo de insecticidas, fungicidas y protectores. Para tales combinaciones son válidas las condiciones preferidas indicadas anteriormente. De forma particular son adecuadas aquellas combinaciones de herbicidas que contienen un protector como mefenpir-dietilo (S2), isoxadifeno-etilo (S3), cipro sulfamida (S4) y cloquintocet-mexilo (S5).

30 Por tanto son además de las combinaciones de diflufenicán y pinoxadeno de acuerdo con la invención ya citadas también especialmente preferidas las combinaciones de diflufenicán, pinoxadeno y mefenpir-dietilo, diflufenicán, pinoxadeno y isoxadifeno-etilo, diflufenicán, pinoxadeno y cipro sulfamida, así como diflufenicán, pinoxadeno y cloquintocet-mexilo.

35 Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan una actividad herbicida extraordinaria contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas de importancia. También son bien abarcadas con los principios activos malas hierbas de difícil control perennes que desarrollan cepas, tramos de raíz u otros órganos duraderos. A este respecto es indiferente si las sustancias se aplican en procedimiento de pre-cultivo, pre-emergencia o post-emergencia.

40 Si las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se aplican antes de la germinación sobre la superficie del suelo, entonces se evita por completo la emergencia de las plántulas de malas hierbas o las malas hierbas crecen hasta el estadio de hojas blastodérmicas, pero luego su crecimiento se estanca y finalmente mueren definitivamente después de tres a cuatro semanas.

45 En la aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de plantas en el procedimiento de post-emergencia tiene lugar igualmente muy rápidamente tras el tratamiento una parada del crecimiento drástica y las plantas de malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento que tenían en el momento de la aplicación o mueren completamente tras un determinado periodo de tiempo, de modo que de esta forma para las plantas de cultivo se elimina muy pronto y de forma persistente la concurrencia de malas hierbas dañinas.

50 Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se caracterizan por un efecto herbicida de efecto rápido y prolongado. La resistencia al riego de los principios activos en las combinaciones de acuerdo con la invención es por lo general bueno. Como ventaja especial se encuentra el peso de los componentes A y B que en las dosificaciones usadas en las combinaciones y efectivas se puede ajustar tan bajo que su efecto en el suelo es óptimamente bajo. Por tanto será posible su uso no ya solo en cultivos sensibles, sino que se evitan prácticamente contaminaciones de aguas subterráneas. Con la combinación de acuerdo con la invención de principios activos es posible una reducción considerable de las cantidades de aplicación necesarias de principios activos.

55 En la aplicación conjunta de los componentes A y B se dan en la forma de realización preferida efectos sobreaditivos (= sinérgicos). A este respecto el efecto en las combinaciones es más fuerte que la suma que se espera de los efectos de herbicidas individuales usados. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación, el combate de un amplio espectro de malas hierbas y malas hierbas gramíneas, un uso más rápido del efecto herbicida, una duración del efecto más prolongada, un mejor control de las plantas dañinas con una o pocas aplicaciones así como un alargamiento del periodo de tiempo de aplicación posible. Parcialmente se reduce con el

uso de las combinaciones de herbicidas también la cantidad de sustancias contenidas dañinas como nitrógeno o ácido oleico y su incorporación al suelo.

5 Las propiedades y ventajas citadas son de utilidad en el combate práctico de malas hierbas para poder liberar cultivos agrícolas de plantas concurrentes no deseadas y con ello asegurar y/o aumentar la cosecha cualitativa y cuantitativamente. El estándar técnico se supera claramente con estas nuevas combinaciones en lo que se refiere a las propiedades descritas.

Aunque las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presenten una actividad herbicida extraordinaria frente a plantas dañinas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo apenas son dañadas o prácticamente no se dañan.

10 Adicionalmente las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan propiedades regulatorias del crecimiento parcialmente sobresalientes en plantas de cultivo. Estos atacan regularmente el metabolismo propio de las plantas y se pueden usar por tanto para influir de forma intencionada en las sustancias internas de la planta y para facilitar la cosecha como, por ejemplo, mediante el desencadenamiento de la desecación e inhibir el crecimiento. Además son adecuados también para el control general e inhibición del crecimiento vegetativo indeseado, sin que se mueran las plantas con ello. Una inhibición del crecimiento vegetativo juega un importante papel en muchos cultivos mono- y dicotiledóneos, ya que se pueden reducir las pérdidas de cosecha en el almacenamiento o se pueden evitar por completo.

20 Debido a sus propiedades herbicidas y regulatorias del crecimiento en plantas las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se pueden usar para combatir plantas dañinas en plantas de cultivo modificadas genéticamente o que se obtienen por selección de mutación. Estas plantas de cultivo se caracterizan por lo general por propiedades especialmente ventajosas, como resistencias frente a herbicidas o resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, a los productos de cosecha en lo relativo a cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y sustancias contenidas especiales. De este modo se conocen, por ejemplo, plantas transgénicas con gran contenido en almidón o con calidad del almidón modificada o aquellas con otra composición de ácidos grasos del producto de la cosecha.

30 Modos habituales para la preparación de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas existentes hasta ahora, consisten por ejemplo en procedimientos de cultivo clásicos y la generación de mutantes (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.162.602; US 4.761.373; US 4.443.971). De forma alternativa se pueden generar nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se describen, por ejemplo, en varios casos

- modificaciones genéticas de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- 35 - plantas de cultivo transgénicas que son resistentes frente a otros herbicidas, por ejemplo contra sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),
- plantas transgénicas, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxina Bt), que hacen resistentes a las plantas frente a determinados parásitos (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- 40 - plantas de cultivo transgénicas con composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/13972).

45 En principio se conocen múltiples técnicas de biología molecular con las que se pueden preparar nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas: véase por ejemplo, Sambrook y col., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª edición Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición 1996 o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

50 Para tales manipulaciones de ingeniería genética se pueden incorporar moléculas de ácido nucleico en plásmidos, que permiten una mutagénesis o un cambio de secuencia mediante recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de procedimientos convencionales anteriormente citados se pueden emprender, por ejemplo, intercambio de bases, eliminar secuencias parciales o incorporar secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de fragmentos de ADN entre ellos se pueden añadir a los fragmentos adaptadores o conectores.

La preparación de células de plantas con una actividad reducida de un producto génico se puede conseguir, por ejemplo, mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN en sentido directo para la consecución de un efecto de co-supresión o la expresión de al menos un ribocima construido correspondiente, que escinda transcritos específicos del producto génico anteriormente citado.

A tal fin se pueden usar por un lado moléculas de ADN que comprendan toda la secuencia de codificación de un producto génico incluyendo secuencias de flanqueo eventualmente presentes, como también moléculas de ADN que comprenden sólo partes de la secuencia codificante, en donde estas partes deben ser suficientemente largas para provocar en las células un efecto antisentido. Es posible también el uso de secuencias de ADN que son idénticas en un alto grado de homología a las secuencias de codificación, pero no son completamente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácido nucleico en plantas se puede localizar la proteína sintetizable en cada compartimento discrecional de células vegetales. Pero para conseguir la localización en un compartimento determinado se pueden unir, por ejemplo, la región codificante con secuencias de ADN que aseguran la localización en un compartimento determinado. Tales secuencias son conocidas por el especialista en la técnica (véanse, por ejemplo, Braun y col., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y col., Proc. Natl. Acad. Sci. EEUU 85 (1988), 846-850; Sonnewald y col., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar según técnicas conocidas en plantas completas. Las plantas transgénicas se pueden tratar principalmente de cualquier especie de planta discrecional, es decir, tanto plantas monocotiledóneas como también dicotiledóneas. De este modo se pueden obtener plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias génicas o genes de expresión heteróloga (= extraños) o secuencias génicas.

Adicionalmente es objeto de la presente invención también un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseadas (por ejemplo, plantas dañinas), preferiblemente en cultivos de plantas como cereales (por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de estos como tritical, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, con especial preferencia en cultivos monocotiledóneos como cereales, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de estos como tritical, arroz, maíz y mijo, aplicándose uno o varios herbicidas del tipo A con uno o varios herbicidas del tipo B y dado el caso uno o varios herbicidas del tipo C, o bien de un protector junto o separado, por ejemplo, en pre-emergencia, post-emergencia o en pre- y post-emergencia, sobre las plantas, por ejemplo, plantas dañinas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo, la superficie de cultivo.

Los cultivos de plantas pueden también obtenerse modificadas genéticamente o mediante selección de mutación y se prefieren tolerantes frente a inhibidores de acetolactatosintasa (ALS).

Es objeto de la invención también el uso de combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención para combatir plantas dañinas, preferiblemente en cultivos de plantas.

Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se puede usar también no selectivamente para combatir crecimientos de plantas no deseadas, por ejemplo, en cultivos de plantágenos, en bordes de caminos, solares, instalaciones industriales o instalaciones de ferrocarril.

Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención pueden presentarse tanto como formulaciones mixtas de los componentes A y B y dado el caso con principios activos agroquímicos adicionales, aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales, que se diluyen de forma habitual para la aplicación, o se preparan como las denominadas mezclas en tanque mediante dilución conjunta de los componentes formulados por separado o parcialmente separados con agua.

Los componentes A y B o sus combinaciones se pueden formular de distinta forma, según se encuentren predeterminados parámetros biológicos y/o químico-físicos. Como posibilidades de formulación generales se tienen en cuenta, por ejemplo: polvos para pulverizar (WP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW) como emulsiones aceite en agua y agua en aceite, soluciones o emulsiones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones basadas en aceite o agua, suspoemulsiones, agentes para espolvoreo (DP), desinfectantes, gránulos para la aplicación por dispersión y en el suelo o gránulos dispersables en agua (WG), formulaciones de ULV, microcápsulas y ceras.

Estos tipos de formulación individuales son en principio conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. editorial Hanser Munich, 4ª edición 1986; Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª edición 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los coadyuvantes de formulación necesarios como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos son igualmente conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª edición, Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. editorial Hanser Munich, 4ª edición 1986. En base a estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otros principios activos agroquímicos como fungicidas, insecticidas así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación preparada o como mezcla en tanque.

Los polvos para pulverizar (povos humectables) son preparados dispersables homogéneamente en agua que contienen además del principio activo y un diluyente o sustancia inerte también tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (humectantes, dispersantes), por ejemplo, alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos o aminas grasas polioxietiladas, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos, sal sódica de ácido ligninsulfónico, sal sódica de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, sal sódica del ácido dibutilnaftalin-sulfónico o también sal sódica del ácido oleoilmetiltaurínico.

Se preparan concentrados emulsionables mediante solución del principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos de alto punto de ebullición o hidrocarburos con adición de uno o varios tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden usar, por ejemplo: sales cálcicas de ácido alquilarilsulfónico como: dodecibencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos como ésteres de ácido graso y poliglicol, alquilarilpoliglicoléteres, alcohol graso poliglicoléteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán y ácido graso, ésteres de polioxietilensorbitán y ácido graso o ésteres de polioxietileno y sorbitán.

Se obtienen agentes para espolvoreo mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finalmente divididas, por ejemplo, talco, arcillas naturales, como caolín, bentonita y pirofilita o tierra de diatomeas.

Los concentrados en suspensión (SC) pueden ser en base de agua o en base de aceite. Estos pueden prepararse, por ejemplo, mediante molienda por vía húmeda mediante molinos de bolas comerciales y dado el caso adición de varios tensioactivos como, por ejemplo, los que se citaron ya anteriormente en los otros tipos de formulación. Se pueden preparar emulsiones, por ejemplo, emulsiones aceite-en-agua (EW), por ejemplo, mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos con uso de disolventes orgánicos acuosos y dado el caso de otros tensioactivos como los que se citaron ya, por ejemplo, anteriormente en los otros tipos de formulación.

Se pueden preparar gránulos bien mediante pulverización del principio activo sobre material inerte granulado capaz de adsorber o mediante aplicación de los concentrados de principio activo mediante adhesivos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), sal sódica de ácido poliacrílico o también aceites minerales, sobre la superficie de vehículos como arena, caolinita o de material inerte granulado. También se pueden granular principios activos adecuados en la forma habitual para la preparación de gránulos de fertilizante - de forma deseada en mezcla con fertilizantes. Se preparan gránulos dispersables por lo general según los procedimientos habituales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en platos, mezcla con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido. Para la preparación de gránulos en plato, lecho fluidizado, extrusor y pulverización, véanse por ejemplo, procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª edición 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

Para otras particularidades respecto a la formulación de agentes fitosanitarios véanse, por ejemplo, G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª edición., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las formulaciones agroquímicas contienen por lo general del 0,1 al 99% en peso, de forma particular del 2 al 95% en peso de principios activos del componente A y/o B, siendo habituales según cada tipo de formulación las siguientes combinaciones. En los polvos para pulverizar la concentración del principio activo alcanza, por ejemplo, de aproximadamente 10 a 95% en peso, el resto hasta el 100% en peso se compone de componentes de formulación habituales. En los concentrados emulsionables la concentración del principio activo llega, por ejemplo, de 5 a 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvo contienen al menos de 5 a 20% en peso de principio activo, las soluciones pulverizables contienen aproximadamente de 0,2 a 25% en peso de principio activo. En gránulos como gránulos dispersables en agua el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto efectivo se encuentra en forma líquida o sólida y qué coadyuvante de granulación y cargas se usan. Por lo general el contenido en los gránulos dispersables en agua en principio activo se encuentra entre el 10 y el 90% en peso. Además las formulaciones de principio activo citadas contienen dado el caso los adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, agentes de penetración, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, colorantes y vehículos, antiespumantes, inhibidores de la dilución y agentes que influyen en el valor del pH y la viscosidad respectivos habituales.

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se puede mejorar, por ejemplo, con sustancias tensioactivas, preferiblemente con humectantes del grupo de poliglicoléteres de alcohol graso. Los poliglicoléteres de alcohol graso contienen preferiblemente de 10 a 18 átomos de C en el resto de alcohol graso y de 2 a 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter. Los poliglicoléteres de alcohol graso pueden presentarse no iónicos, o iónicos, por ejemplo, en forma de sulfatos de poliglicoléteres de alcohol graso, que se usan por ejemplo como sales alcalinas (por ejemplo, sales de sodio y de potasio) o sales de amonio, o también como sales de metales alcalinotérreos como sales de magnesio, como diglicoléter de alcohol graso C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-sulfato de sodio (Genapol<sup>®</sup> LRO, Clariant GmbH); véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 o US-A-4.400.196 así como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos son, por ejemplo, poliglicoléteres de alcohol graso (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>),

preferiblemente (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>), que contienen de 2 a 20, preferiblemente de 3 a 15, unidades de óxido de etileno (por ejemplo, poliglicoléteres de alcohol isotridecílico) por ejemplo del grupo de Genapol<sup>®</sup> X como Genapol<sup>®</sup> X-030, Genapol<sup>®</sup> X-060, Genapol<sup>®</sup> X-080 o Genapol<sup>®</sup> X-150 (todos de Clariant GmbH).

5 La presente invención comprende además la combinación de componentes A y B con los humectantes citados anteriormente del grupo de poliglicoléteres de alcohol graso, que contienen preferiblemente de 10 a 18 átomos de C en el resto alcohol graso y de 2 a 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter y pueden presentarse no iónicos o iónicos (por ejemplo, como poliglicoléteres de alcohol graso-sulfatos). Se prefieren diglicoléteres de alcohol graso C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-sulfato de sodio (Genapol<sup>®</sup> LRO, Clariant GmbH) y poliglicoléteres de alcohol isotridecílico, con 3 a 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo del grupo de Genapol<sup>®</sup> X como Genapol<sup>®</sup> X-030, Genapol<sup>®</sup> X-060, Genapol<sup>®</sup> X-080 y Genapol<sup>®</sup> X-150 (todos de Clariant GmbH). Adicionalmente se conoce que poliglicoléteres de alcohol graso como poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos o iónicos (por ejemplo, poliglicoléteres de alcohol graso – sulfatos) también son adecuados como coadyuvantes de penetración y reforzadores del efecto para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas del grupo de las imidazolinonas (véase, por ejemplo, el documento EP-A-0502014).

15 Adicionalmente se conoce que poliglicoléteres de alcohol graso como poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos o iónicos (por ejemplo, poliglicoléteres de alcohol graso – sulfatos) también son adecuados como coadyuvantes de penetración y reforzadores del efecto para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas del grupo de imidazolinonas (véase, por ejemplo, el documento EP-A-0502014).

20 El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se puede reforzar también con el uso de aceites vegetales. Con el término de aceites vegetales se entiende aceites de especies de plantas resiníferas como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, de forma particular aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, por ejemplo, éster de alquilo como éster metílico de aceite de colza o éster etílico de aceite de colza.

25 Los aceites vegetales son preferiblemente ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, preferiblemente ácidos grasos C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Los ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> insaturados o saturados, de forma particular con número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúcido, ácido láurico, ácido palmítico y de forma particular ácidos grasos C<sub>18</sub> como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

30 Ejemplos de ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son ésteres que se obtienen mediante reacción de glicerina o glicol con los ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, como los contenidos, por ejemplo, en aceites de especies de plantas resiníferas, o ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, como se pueden obtener, por ejemplo, mediante transesterificación de ésteres de glicerina o glicol de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede realizarse según procedimientos conocidos como se describen, por ejemplo, en Römpf Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1343, editorial Thieme Stuttgart.

35 Como ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> se prefieren éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster butílico, éster 2-etil-hexílico y éster dodecílico. Como ésteres de glicol y glicerina de ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> se prefieren los ésteres de glicol y ésteres de glicerina individuales o mixtos de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, de forma particular aquellos ácidos grasos con número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúcido, ácido láurico, ácido palmítico y de forma particular ácidos grasos C<sub>18</sub> como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

40 Los aceites vegetales pueden estar contenidos en las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención, por ejemplo, en forma de aditivos de formulación que contienen aceite que se adquieren comercialmente, de forma particular aquellos basados en aceite de colza como Hasten<sup>®</sup> (Victorian Chemical Company, Australia, en adelante citado como Hasten, componente principal: éster etílico de aceite de colza), Actirob<sup>®</sup>B (Novance, Francia, en adelante citado como ActirobB, componente principal: éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol<sup>®</sup> (Bayer AG, Alemania, en adelante citado como Rako-Binol, componente principal: aceite de colza), Renol<sup>®</sup> (Stefes, Alemania, en adelante citado como Renol, componente de aceite vegetal: éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero<sup>®</sup> (Stefes, Alemania, en adelante citado como Mero, componente principal: éster metílico de aceite de colza).

45 La presente invención comprende en una forma de realización adicional combinaciones de los componentes A y B con los aceites vegetales citados previamente como aceite de colza, preferiblemente en forma de aditivos de formulación que contienen aceite que se adquieren comercialmente, de forma particular aquellos basados en aceite de colza como Hasten<sup>®</sup> (Victorian Chemical Company, Australia, en adelante citado como Hasten, componente principal: éster etílico de aceite de colza), Actirob<sup>®</sup>B (Novance, Francia, en adelante citado como ActirobB, componente principal: éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol<sup>®</sup> (Bayer AG, Alemania, en adelante citado como Rako-Binol, componente principal: aceite de colza), Renol<sup>®</sup> (Stefes, Alemania, en adelante citado como Renol, componente de aceite vegetal: éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero<sup>®</sup> (Stefes, Alemania, en adelante citado como Mero, componente principal: éster metílico de aceite de colza).

Para la aplicación se diluyen las formulaciones presentes en forma comercial dado el caso de forma habitual, por ejemplo, en polvos de pulverización, concentrados emulsionables, dispersiones y gránulos dispersables en agua mediante agua. Las preparaciones en forma de polvo, gránulos para suelo o dispersión, así como soluciones pulverizables ya no se diluyen antes de la aplicación normalmente con más sustancias inertes.

- 5 Los principios activos se pueden aplicar sobre las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie de cultivo (terreno agrícola), preferiblemente sobre las plantas verdes y partes de plantas y dado el caso adicionalmente sobre el terreno agrícola.

10 Una posibilidad de aplicación es la aplicación conjunta de los principios activos en forma de mezclas en tanque en donde se mezcla las formulaciones concentradas formuladas de forma óptima de los principios activos individuales conjuntamente en el tanque con agua y se aplica el caldo de pulverización obtenido.

Una formulación herbicida conjunta de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención de componentes A y B tiene la ventaja de la fácil aplicabilidad, ya que las cantidades de los componentes ya se ajustan en la relación correcta entre sí. Además se pueden determinar los coadyuvantes en la formulación de forma óptima unos respecto a otros.

15 **A. Ejemplos de formulación de tipo general**

a) Se obtiene un producto de espolvoreo mezclando 10 partes en peso de una mezcla de principio activo/principio activo y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturando en un molino de martillos.

20 b) Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de una mezcla de principio activo/principio activo, 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de ligninsulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurinato de sodio como humectante y dispersante y se muele en un molino de clavijas.

25 c) Se obtiene un concentrado de dispersión fácilmente dispersable en agua mezclando 20 partes en peso de una mezcla de principio activo/principio activo con 6 partes en peso de alquifencolpoliglicoléter (7 Triton® X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de punto de fusión, por ejemplo, de aproximadamente 255 a 277EC) y se muele en un molino de bolas hasta una nivel inferior a 5 micrómetros.

30 d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un principio activo mezcla de /principios activos, 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol oxietilado como emulsionante.

e) Se obtiene un gránulo dispersable en agua mezclando 75 partes en peso de un principio activo mezcla de /principios activos,

10 partes en peso de ligninsulfonato de calcio,

5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,

35 3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y

7 partes en peso de caolín

se muele en un molino de clavijas y se granula el polvo en un lecho fluidizado mediante pulverización de agua como líquido de granulación.

40 f) Se obtiene también un gránulo dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un principio activo mezcla de /principios activos,

5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato de sodio,

2 partes en peso de oleoilmetiltaurinato de sodio,



1 parte en peso de poli(alcohol vinílico),

17 partes en peso de carbonato de calcio y

50 partes en peso de agua

5 se homogeniza en un molino de coloides y se pretritura, a continuación se muele en un molino de bolas y la suspensión así obtenida se pulveriza y seca en una torre de pulverización mediante una boquilla de una sustancia.

**B. Ejemplos biológicos**

**Efecto herbicida**

10 Se cultivaron en condiciones al aire libre naturales semillas o trozos rizoma de plantas dañinas típicas presentes en el suelo. El tratamiento con las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención o bien con los componentes A y B aplicados individuales se realizó tras la emergencia de las plantas dañinas y de cultivo por lo general en el estadio de 2 a 4 hojas. La aplicación de los principios activos o combinaciones de principios activos formulados como WG, WP o EC se realizó en post-emergencia. Después de 2 a 8 semanas se realizó una valoración óptica en comparación con un grupo comparativo no tratado. A este respecto se evidenció que las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan un efecto herbicida sinérgico contra plantas dañinas mono- y dicotiledóneas de relevancia económica, es decir, que las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan en su mayor parte un efecto herbicida mayor, parcialmente mayor que el correspondiente a la suma de los efectos de herbicidas individuales. Adicionalmente los efectos herbicidas de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se encuentran por encima de los valores esperados según Colby. Las plantas de cultivo no se dañaron o no esencialmente con el tratamiento.

Si los valores de efecto observados de las mezclas ya superan la suma formal de los valores respecto a los ensayos con aplicaciones individuales, entonces superan igualmente el valor esperado según Colby, que se calcula con la siguiente fórmula (véase S. R. Colby; en Weeds 15 (1967) páginas 20 a 22):

$$E = A + B - \frac{A \times B}{100}$$

A este respecto significan:

A, B = efecto respectivo de los componentes A o B en porcentaje con una dosificación de a o b gramos pa/ ha.

E = valor esperado en % con una dosificación de a+b gramos ai/ha.

30 Los valores observados de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se encuentran por encima de los valores esperados según Colby.

GALAP *Galium aparine*

LOLMU *Lolium multiflorum*

Efecto en post-emergencia

Herbicida	Dosificación	Efecto herbicida contra LOLMU	Valor esperado
Diflufenicán	9	0%	
Pinoxadeno	15	85%	
Diflufenicán + Pinoxadeno	9 + 15	90%	85%

35

## ES 2 398 041 T3

### Efecto en post-emergencia

Herbicida	Dosificación	Efecto herbicida contra GALAP	Valor esperado
Diflufenicán	9	20%	
Pinoxadeno	15	0%	
Diflufenicán + Pinoxadeno	9 + 15	30%	20%

**REIVINDICACIONES**

1. Combinaciones de herbicidas, que contienen
  - A) diflufenicán (componente A), y
  - B) pinoxadeno (componente B), en las que la relación de peso de los componentes A y B entre sí es de 2 : 1 a 100 : 1.
2. Combinaciones de herbicidas según la reivindicación 1, que contienen como únicos principios activos herbicidas diflufenicán y pinoxadeno.
3. Combinaciones de herbicidas según la reivindicación 1 ó 2, en las que la relación en peso de los componentes A y B entre sí es de 2 : 1 a 20 : 1.
4. Combinaciones de herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen adicionalmente aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas.
5. Combinaciones de herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contienen adicionalmente uno o varios componentes adicionales del grupo de principios activos agroquímicos que comprenden insecticidas, fungicidas y protectores.
6. Combinaciones de herbicidas según la reivindicación 5, que contienen un protector.