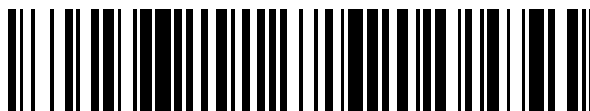


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 430 052**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/32** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2009** **E 09761099 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013** **EP 2361013**

54 Título: **Composición protectora de herbicidas tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato y cloquintocet para cultivos de cereales**

30 Prioridad:

**24.11.2008 US 117330 P**

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

**18.11.2013**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)**  
**9330 Zionsville Road**  
**Indianapolis IN 46268-1054, US**

72 Inventor/es:

**SATCHIVI, NORBERT y**  
**SCHMITZER, PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 430 052 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

Composición protectora de herbicidas tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato y cloquintocet para cultivos de cereales

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de Estados Unidos Número de Serie 61/117.330, registrada el 24 de noviembre de 2008. Esta invención se refiere a la protección de las lesiones herbicidas causadas por 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilatos en cultivos de cereales.

10 Cuando se usan compuestos agroquímicos, tales como agentes de protección de las plantas y especialmente herbicidas, las plantas cultivadas pueden ser dañadas en un cierto grado, dependiendo de factores tales como la dosis de compuestos agroquímicos y su método de aplicación, la especie de planta cultivada, la naturaleza del suelo y las condiciones climáticas, por ejemplo, período de tiempo de exposición a la luz, temperatura y cantidad de precipitación. Así, se sabe que las plantas cultivadas que se tienen que proteger del efecto adverso del crecimiento de plantas indeseables pueden ser dañadas en un cierto grado cuando se usa una dosis efectiva de herbicida. Para resolver este problema se han propuesto varias sustancias que son capaces de prevenir específicamente el efecto adverso de un herbicida sobre las plantas cultivadas, es decir, de proteger a las plantas cultivadas sin influir al mismo tiempo notablemente en la acción herbicida sobre las malas hierbas a combatir.

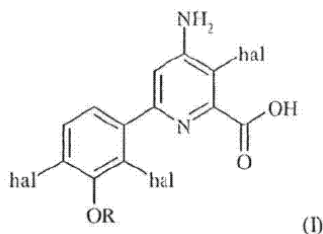
15 Sin embargo, se ha encontrado que los antídotos propuestos frecuentemente sólo tienen un estrecho campo de uso, es decir, un antídoto particular es frecuentemente adecuado sólo para usar con especies individuales de plantas cultivadas y/o para proteger a las plantas cultivadas de sustancias herbicidas individuales o de clases de sustancias individuales. También se ha encontrado que los antídotos propuestos frecuentemente se usan en mayores tasas que las tasas de la sustancia herbicida individual.

20 La patente de EE.UU. 7.314.849 B2 describe ciertos compuestos tipo 6-(aril polisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato y su uso como herbicidas. Aunque ciertos de estos compuestos han mostrado ser herbicidas particularmente efectivos para mitigar la vegetación indeseable en cultivos de cereales, también se ha demostrado que producen pequeñas cantidades de daño tanto a trigo como a cebada en las concentraciones requeridas para mitigar adecuadamente la vegetación indeseable. La patente de EE.UU. 7.314.849 B2 también describe la protección de la lesión herbicida con cloquintocet-mexilo en una relación de herbicida a agente protector que cae dentro del intervalo de 1:1 a 1:4, es decir, en una relación en la que la tasa de agente protector es igual a o excede de la tasa del herbicida.

25 El documento WO 2007/082098 A2 describe 6-(aril polisustituido)-4-aminopicolinatos y su uso como herbicidas de amplio espectro. Según la aplicación, los 6-(aril polisustituido)-4-aminopicolinatos pueden emplearse en combinación con agentes protectores conocidos de herbicidas tales como, por ejemplo, cloquintocet-mexilo.

30 El documento WO 2009/029518 A2 (estado de la técnica bajo el Artículo 54(3) EPC) describe una composición herbicida sinérgica que comprende: (a) un componente tipo ácido piridina- o pirimidina-carboxílico de la fórmula (I), y (b) un componente herbicida para cereales o arroz. La composición herbicida puede adicionalmente contener un protector contra los herbicidas tal como, por ejemplo, cloquintocet-mexilo.

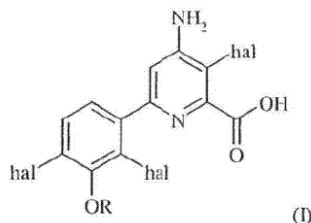
35 Ahora se ha encontrado que, sorprendentemente, puede mejorarse el efecto fitotóxico sobre trigo y cebada de ciertos compuestos tipo 6-(aril trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato, los cuales tienen un modo de acción auxínico, mediante el uso de protectores tipo quinoliniloxiacetatos en muy bajas tasas. La presente invención se refiere a un método para proteger cultivos de cereales de los efectos perjudiciales de un herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato de la fórmula (I)



en la que hal representa F, Cl o Br, y R representa metilo o etilo, y sus derivados tipo sal, éster y amida agrícolamente aceptables, el cual comprende poner en contacto trigo y cebada con, o aplicar al área de cultivo, un protector seleccionado de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos en el cual la relación en

peso de herbicida tipo 6-(aril trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato a protector tipo quinoliniloxiacetato está entre 2:1 y 64:1. Las inesperadamente bajas tasas de quinoliniloxiacetato impiden los efectos herbicidas de un herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato de la fórmula (I) sobre cultivos de cereales tales como trigo y cebada.

- 5 La presente invención también se refiere a una composición para proteger al trigo y a la cebada de los efectos perjudiciales de un herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato de la fórmula (I)



10 en la que hal representa F, Cl o Br, y R representa metilo o etilo, y sus derivados tipo sal, éster y amida agrícolamente aceptables, la cual comprende, además del herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato, un protector activo de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos en la cual la relación en peso de herbicida tipo 6-(aril trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato a protector tipo quinoliniloxiacetato está entre 2:1 y 64:1, siempre que la composición no comprenda: (i) una combinación de metil éster del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, pinoxadén y cloquintocet-mexilo, o (ii) una combinación de metil éster del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, clodinafop-propargilo y cloquintocet-mexilo. En composiciones preferidas, el herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato es un derivado del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-2-piridinacarboxílico o un derivado del ácido 4-amino-3-cloro-6-(2,4-dicloro-3-metoxifenil)-2-piridinacarboxílico. El protector tipo quinoliniloxiacetato es un derivado de cloquintocet, preferiblemente cloquintocet-mexilo.

20 Sorprendentemente, se ha encontrado que el uso de cloquintocet-mexilo en bajas tasas en una composición con un herbicida tipo piridinacarboxilato de la fórmula (I) exhibe un efecto protector contra la fitotoxicidad del herbicida tipo piridinacarboxilato de fórmula (I) sobre trigo de primavera y de invierno (*Triticum aestivum* L; TRZAS, TRZAW), trigo duro (*Triticum durum* L; TRZDU) y cebada de primavera y de invierno (*Hordeum vulgare* L; HORVS, HORVW) en relaciones herbicida a protector entre 2:1 y 64:1 sin perder los efectos herbicidas sobre malas hierbas tales como la lengua de gato (*Galium aparine* L; GALAP), la ortiga roja (*Lamium purpureum* L; LAMPU), el falso ciprés (*Kochia scoparia* L; HCHSC), la manzanilla (*Matricaria chamomila* L; MATCH), la amapola del maíz (*Papaver rhoeas* L; PAPRH), la correjuela anual (*Polygonum convolvulus* L; POLCO), el cardo ruso (*Salsola ibérica* L; SASKR), la pamplina (*Stellaria media* L; STEME), la verónica del ojo de pájaro (*Veronica persica* L; VERPE), el pensamiento salvaje (*Viola tricolor* L; VIOTR).

30 Los ácidos piridinacarboxílicos de fórmula I son una nueva clase de compuestos que tienen actividad herbicida. En la patente de EE.UU. 7.314.849 B2 se describen varios compuestos tipo ácido piridinacarboxílico, incluyendo el ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-piridina-2-carboxílico. Los ácidos piridinacarboxílicos de fórmula (I) mitigan las malas hierbas anuales y las malas hierbas de hoja ancha en trigo y cebada pero pueden ser fitotóxicas para el trigo y la cebada en dosis comercialmente herbicidas.

35 En la patente de EE.UU. 4.902.340 se describen protectores de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos. Según la invención, los protectores de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos son derivados de cloquintocet, preferiblemente el éster de mexilo. Cloquintocet es el nombre común del ácido [(5-cloro-8-quinolinil)oxi]acético. Su actividad protectora se describe en *The Pesticide Manual*, decimocuarta edición, 2006. Cloquintocet se usa como protector en cereales de grano pequeño.

40 En la presente memoria, el término herbicida se usa para indicar un ingrediente activo que mata, mitiga o de cualquier otra forma modifica adversamente el crecimiento de las plantas. Una cantidad herbicidamente efectiva o mitigante de la vegetación es una cantidad de ingrediente activo que provoca un efecto adversamente modificador e incluye desviaciones del desarrollo natural, muerte, regulación, desecación, retardo, y efectos similares. Los términos plantas y vegetación incluyen semillas germinantes, plántones emergentes y vegetación establecida. El término protector, como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto que protege selectivamente a las plantas de cultivo del daño de herbicidas sin reducir significativamente la actividad contra las especies de malas hierbas diana.

5 Los compuestos exhiben la actividad herbicida cuando son aplicados directamente a la planta o al lugar de crecimiento de la planta vía foliar, por el suelo, o por aplicación en agua en cualquier etapa del crecimiento o antes de plantar o de que se produzca el brote. El efecto observado depende de la especie de planta a mitigar, la etapa de crecimiento de la planta, los parámetros de aplicación de dilución y de tamaño de gota de pulverización, el tamaño de partícula de componentes sólidos, las condiciones medioambientales en el momento de uso, el compuesto específico empleado, los compuestos auxiliares y vehículos específicos empleados, el tipo de suelo, y similares, así como de la cantidad de compuesto químico aplicado. Éstos y otros factores pueden ajustarse como se sabe en la técnica para promover la acción herbicida no selectiva o selectiva. En general, se prefiere aplicar la composición de la presente invención tras el brote a la vegetación indeseable relativamente inmadura para conseguir la máxima mitigación de malas hierbas.

10 Las plantas cultivadas que tienen que protegerse del efecto adverso del crecimiento de plantas indeseables pueden ser dañadas en un cierto grado cuando se usa una dosis efectiva de herbicidas. Proteger quiere decir impedir el efecto adverso de un herbicida sobre las plantas cultivadas, es decir, proteger a las plantas cultivadas sin, al mismo tiempo, influir notablemente en la acción herbicida sobre las malas hierbas a combatir.

15 En la composición de esta invención, la relación en peso del ácido piridinacarboxílico de fórmula (I) al protector a la cual se impide el efecto herbicida sobre la planta cultivada cae dentro del intervalo de 2:1 a 64:1. Preferiblemente, la relación en peso del ácido piridinacarboxílico de fórmula (I) al protector a la cual se impide el efecto herbicida sobre la planta cultivada cae dentro del intervalo de 4:1 a 32:1.

20 La tasa a la cual la composición protectora se aplica dependerá del tipo particular de mala hierba a mitigar, el grado de mitigación requerido, y la cadencia y el método de aplicación. En general, la composición de la invención puede aplicarse a una tasa de aplicación de entre 0,8 gramos por hectárea (g/ha) y 350 g/ha basada en la cantidad total de ácido piridinacarboxílico de fórmula (I) y protector en la composición. En una realización especialmente preferida de la invención, cloquintocet se aplica a una tasa entre 0,273 g/ha y 70 g/ha y el componente ácido piridinacarboxílico de fórmula (I) se aplica a una tasa entre 0,55 g/ha y 280 g/ha.

25 El ácido piridinacarboxílico de fórmula (I) y el protector de la presente invención pueden aplicarse separa o conjuntamente como parte de un sistema herbicida de múltiples partes.

30 La mezcla herbicida-protector de la presente invención puede aplicarse junto con uno o más de otros herbicidas para mitigar una variedad más amplia de vegetación indeseable. Cuando se usa junto con otros herbicidas, la composición puede formularse con el otro o los otros herbicidas, mezclarse en un depósito con el otro o los otros herbicidas o aplicarse secuencialmente con el otro o los otros herbicidas. Algunos de los otros herbicidas que pueden emplearse junto con la composición protectora de la presente invención incluyen: ésteres y aminas de 2,4-D, acetocloro, acifluorfenó, aclonifeno, AEO172747, alacloro, amidosulfurón, aminociclopiraclo, aminotriazol, tiocianato de amonio, anilifos, atrazina, AVH 301, azimsulfurón, benfuresato, bensulfurón-metilo, bentazona, bentiocarb, benzobiciclón, bifenox, bispiribac-sodio, bromacilo, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo, butralin, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clorflurenol, clorimurón, clorprofamo, cinosulfurón, cletodim, clomazona, clopiralid, cloransulam-metilo, ciclosulfamurón, cicloxidim, cihalofop-butilo, dicamba, diclobenilo, diclorprop-P, diclosulam, diflufenican, diflufenzopir, dimetenamid, dimetenamid-p, diquat, ditiopir, diurón, EK2612, EPTC, esprocarb, ET-751, etoxisulfurón, etbenzanid, P7967, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-etilo + isoxadifen-etilo, fentrazamida, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-P-butilo, flucetosulfurón, flufenacet, flufenpir-etilo, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, fluometurón, flupirsulfurón, fluroxipir, fomesafeno, foramsulfurón, fumiclorac, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, halosulfurón, haloxifop-metilo, haloxifop-R, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquín, imazetapir, imazosulfurón, indanofano, yodosulfurón, ioxinil, IR 5790, isoproturón, isoxabeno, isoxaflutol, KUH-021, lactofeno, linurón, MCPA, éster & amina de MCPA, mecoprop-P, mefenacet, mesosulfurón, mesotriona, metamifop, metolacloro, metosulam, metribuzin, metsulfurón, molinato, MSMA, napropamida, nicosulfurón, norflurazón, OK-9701, ortosulfamurón, orizalin, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, oxifluorfenó, paraquat, pendimetalina, penoxsulamo, pentoxazona, petoxamid, picloram, picolinafeno, piperofós, pretilacloro, profoxidim, propanilo, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraclonilo, pirasulfotol, pirazogilo, pirazosulfurón, piribenzoxim, piriftalid, piriminobac-metilo, primisulfurón, piroxsulam, quincorac, quizalofop-etilo-D,S-3252, saflufenacilo, setoxidim, simazina, SL-0401, SL-0402, s-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tebutiurón, terbacilo, TH-547, tiazopir, tiobencarb, triclopir, ésteres y amina de triclopir, trifluralin y tritosulfurón.

55 La composición protectora de la presente invención puede además usarse junto con glifosato, glufosinato, dicamba, imidazolinonas ó 2,4-D sobre cultivos tolerantes a glifosato, glufosinato, dicamba, imidazolinonas ó 2,4-D. En general, se prefiere usar la mezcla herbicida-protector de la presente invención en combinación con herbicidas que sean selectivos para el cultivo que se está tratando y que complementen el espectro de malas hierbas mitigadas por estos compuestos a la tasa de aplicación empleada. En general, además se prefiere aplicar la composición

protectora de la presente invención y otros herbicidas complementarios al mismo tiempo, como una formulación de combinación o como una mezcla en un depósito.

En la práctica, es preferible usar la composición protectora de la presente invención en mezclas que contengan una cantidad herbicidamente efectiva de los componentes herbicidas junto con al menos un compuesto auxiliar o vehículo agrícolamente aceptable. Los compuestos auxiliares o vehículos adecuados no deben ser fitotóxicos para los cultivos valiosos, particularmente a las concentraciones empleadas al aplicar las composiciones para la mitigación selectiva de malas hierbas en presencia de cultivos, y no deben reaccionar químicamente con los componentes herbicidas u otros ingredientes de la composición. Tales mezclas pueden diseñarse para aplicar directamente a las malas hierbas o a su lugar de crecimiento o pueden ser concentrados o formulaciones que normalmente se diluyen con vehículos y compuestos auxiliares adicionales antes de su aplicación. Pueden ser sólidas, tales como, por ejemplo, polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, o polvos humectables, o líquidos tales como, por ejemplo, concentrados emulsionables, disoluciones, emulsiones o suspensiones.

Los compuestos auxiliares y vehículos agrícolas adecuados que son útiles en la preparación de las mezclas herbicidas de la invención son bien conocidos por los expertos en la técnica. Algunos de estos compuestos auxiliares incluyen, pero no se limitan a, concentrado de aceite para cultivos (aceite mineral (85%) + emulsionantes (15%)); nonilfenol etoxilado; sal de bencilcocoalquildimetil amonio cuaternario; mezcla de hidrocarburo de petróleo, ésteres de alquilo, ácido orgánico y tensioactivo aniónico; alquilo de C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-poliglicósido; alcohol fosfatado etoxilado; alcohol primario natural de (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) etoxilado; di-sec-butilfenol copolímero de bloques EO-PO; polisiloxano rematado con metilo; nonilfenol etoxilado + urea nitrato de amonio; aceite de semillas metilado emulsionado; tridecil alcohol (sintético) etoxilado (8EO); amina de sebo etoxilada (15 EO); PEG(400) dioleato-99.

Los vehículos que pueden emplearse incluyen agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite agrícola, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol monometil éter y dietilenglicol monometil éter, metil alcohol, etil alcohol, isopropil alcohol, amil alcohol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidinona, *N,N*-dimetil alquilamidas, dimetilsulfóxido, fertilizantes líquidos y similares. En general, para la dilución de concentrados el agua es el vehículo a escoger.

Los vehículos líquidos adecuados incluyen talco, arcilla de pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, arcilla caolín, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de Fuller, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina y similares.

Usualmente es deseable incorporar uno o más agentes tensioactivos en las composiciones de la presente invención. Tales agentes tensioactivos se emplean ventajosamente tanto en composiciones sólidas como líquidas, especialmente las diseñadas para ser diluidas con un vehículo antes de su aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y pueden emplearse como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión, o para otros fines. Los tensioactivos convencionalmente usados en la técnica de la formulación y que también pueden usarse en las presentes formulaciones se describen, entre otros, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998 y en "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81. Los agentes tensioactivos típicos incluyen sales de sulfatos de alquilo, tales como lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarylsulfonato, tales como dodecylbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como nonilfenol-etoxilato de C<sub>18</sub>; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como tridecil alcohol-etoxilato de C<sub>16</sub>; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato tales como dibutil-naftalenosulfonato de sodio; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol, aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril trimetilamónio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de mono y dialquilsulfato; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres de los anteriores aceites vegetales.

Otros aditivos comúnmente usados en composiciones agrícolas incluyen agentes de compatibilización, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y agentes amortiguadores de pH, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorantes, agentes de extensión, compuestos auxiliares de penetración, agentes de pegajosidad, agentes dispersantes, agentes espesantes, depresores del punto de congelación, agentes antimicrobianos, y similares. Las composiciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo, otros herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas, insecticidas, y similares y pueden formularse con fertilizantes líquidos o sólidos, vehículos de fertilizantes en partículas tales como nitrato de amonio, urea y similares.

La concentración de los ingredientes activos en la mezcla herbicida-protector de la presente invención es en general de 0,001 a 98 por ciento en peso. Con frecuencia se emplean concentraciones de 0,01 a 90 por ciento en peso. En composiciones diseñadas para ser empleadas como concentrados, los ingredientes activos están en general presentes en una concentración de 5 a 98 por ciento en peso, preferiblemente 10 a 90 por ciento en peso. Tales composiciones se diluyen típicamente con un vehículo inerte, tal como agua, antes de la aplicación. Las composiciones diluidas usualmente aplicadas a malas hierbas o al lugar de crecimiento de malas hierbas contienen en general 0,0001 a 1 por ciento en peso de ingrediente activo y preferiblemente contienen 0,001 a 0,05 por ciento en peso.

Las presentes composiciones pueden aplicarse a malas hierbas o a su lugar de crecimiento mediante el uso de equipos convencionales de administración de polvos a nivel del suelo o desde el aire, pulverizadores, y equipos de aplicación de gránulos, o mediante agua de irrigación, o mediante otros medios convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

**Evaluación de la protección contra herbicidas después del brote en cultivos de cereales**

Se plantaron semillas de las especies de plantas de ensayo deseadas en una mezcla para plantar Sun Gro MtyeroMix® 306, la cual tiene típicamente un pH de 6,0 a 6,8 y un contenido de materia orgánica de 30 por ciento, en macetas de plástico con un área superficial de 103,2 centímetros cuadrados (cm<sup>2</sup>). Cuando se requería asegurar una buena germinación y plantas saludables, se aplicó un tratamiento fungicida y/u otro tratamiento químico o físico. Las plantas se hicieron crecer durante 7-36 días (d) en un invernadero con un fotoperíodo aproximado de 14 horas (h), el cual se mantuvo a 18°C durante el día y 17°C durante la noche. Se añadieron nutrientes y agua sobre una base regular y cuando fue necesario se proporcionó luz suplementaria con lámparas de haluros metálicos de 1000 vatios colocadas en el techo. Las plantas se emplearon para ensayar cuando alcanzaron la segunda o tercera etapa de hoja verdadera.

Se disolvieron cantidades pesadas de ésteres (metilo) o sales (TEA [trietilamonio], potasio [K]) de ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico (compuesto 1) en un volumen de acetona/dimetilsulfóxido (DMSO) 97:3 volumen/volumen (v/v) para obtener disoluciones madre. Si el compuesto experimental no se disolvía rápidamente, la mezcla se calentaba y/o sometía a tratamiento con ultrasonidos. Las disoluciones madre concentradas se disolvieron con una mezcla acuosa de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex al 1,5% v/v para proporcionar las tasas de aplicación apropiadas. Los requerimientos de compuestos están basados en un volumen de aplicación de 12 mL a una tasa de 187 litros por hectárea (L/ha). Se prepararon disoluciones madre de los protectores siguiendo el mismo procedimiento. Se prepararon disoluciones para pulverizar de los protectores y mezclas experimentales de compuestos añadiendo el volumen apropiado de ambas disoluciones madre a la cantidad apropiada de disolución de dilución para formar 12 mL de una disolución de pulverización con ingredientes activos en combinaciones de dos vías. Los compuestos formulados se aplicaron al material de las plantas con un pulverizador aéreo propulsado Mandel equipado con boquillas 8002E calibradas para suministrar 187 L/ha en un área de aplicación de 0,503 metros cuadrados (m<sup>2</sup>) a una altura de pulverización de 43 centímetros (cm) (18 pulgadas) por encima del dosel de las plantas. Se pulverizaron plantas testigo de la misma manera con el disolvente blanco.

Las plantas tratadas y testigo se colocaron en un invernadero como se describió anteriormente y se regaron por subirrigación para impedir el arrastre por lavado de los compuestos de ensayo. Después de 20-22 d, se determinó visualmente el estado de las plantas de ensayo en comparación con el de las plantas testigo y se puntuó en una escala de 0 a 100 por ciento en la que 0 corresponde a ninguna lesión y 100 corresponde a muerte completa.

Se usó la ecuación de Colby para determinar los efectos herbicidas esperados de las mezclas (Colby, S.R. Calculation of the synergistic and antagonistic response of herbicide combinations, *Weeds* **1967**, 15, 20-22).

Se usó la siguiente ecuación para calcular la actividad esperada de mezclas que contenían dos ingredientes activos, A y B:

$$\text{Esperada} = A + B - (A \times B/100)$$

A = eficacia observada de ingrediente activo A a la misma concentración que se usó en la mezcla.

B = eficacia observada de ingrediente activo B a la misma concentración que se usó en la mezcla.

En las tablas 1 a 7 se dan algunos de los compuestos ensayados, las tasas de aplicación empleadas, las especies de plantas tratadas y los resultados.

Tabla 1. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Compuesto (l) metil éster	Tasa de aplicación (g/ha)		Relación herbicida:protector		HORVS		TRZAS		TRZAW		HORVW		GALAP		KCHSC		MATCH		SASKR		VERPE		VIOTR	
	Cloquintocet- mexilo		Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
8,75	0	-	22	-	13	-																		
35	0	-	38	-	43	-																		
70	0	-		-	25	-																		
140	0	-	42	-	37	-	32	-	42	-	100	-	100	-	82	-	91	-	91	-	67	-		
0	1,1	-	0	-	0	-																		
0	2,2	-	0	-	0	-																		
0	4,4	-	0	-	0	-																		
0	8,75	-	0	-	0	-																		
0	17,5	-	0	-	0	-																		
0	35	-	0	-	0	-	0	-	0	-														
0	70	-	0	-	0	-	0	-	0	-														
8,75	1,1	8:1	0	22	1	13																		
35	1,1	32:1	2	38	3	43																		
70	1,1	64:1			2	25																		
140	2,2	64:1			10	37																		
140	4,4	32:1			7	37																		
140	8,75	16:1	0	42	2	37																		
140	17,5	8:1	0	42	2	37																		
140	35	4:1	0	42	3	37	5	32	0	42	100	100	100	82	89	88	89	82	91	91	91	91	60	67
140	70	2:1	0	42	3	37	5	32	0	42	100	100	100	82	83	89	89	82	91	91	91	86	40	67

Tabla 2. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Compuesto (l) sal de K	Tasa de aplicación (g/ha)		Relación herbicida:protector	HORVS		TRZAS		KCHSC		MATCH		SASKR		VERPE		VIOTR	
	Cloquintocet-mexilo			Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
8,75	0			25	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	0			38	-	43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	0				-	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140	0			45	-	52	-	100	-	88	-	87	-	87	-	63	-
0	1,0937			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,1875			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,375			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	8,75			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	17,5			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	35			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	70			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
8,75	1,0937		8:1	2	25	1	15										
35	1,0937		32:1	3	38	2	43										
70	1,0937		64:1			0	11										
140	2,1875		64:1			8	52										
140	4,375		32:1			10	52										
140	8,75		16:1	2	45	0	52	100	100	81	88	87	87	89	87	50	63
140	17,5		8:1	0	45	0	52	100	100	89	88	90	87	90	87	50	63
140	35		4:1	0	45	0	52	100	100	85	88	90	87	90	87	43	63
140	70		2:1	0	45	0	52	100	100	90	88	88	87	92	87	38	63



Tabla 3a. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Compuesto (l) sal de TEA	Tasa de aplicación (g/ha)		HORVS		TRZAS		TRZAW		HORVW		TRZDU		GALAP		KCHSC		LAMPU	
	Cloquintocet- mexilo	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
8,75	0		25	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	0		23	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
70	0			-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
140	0		23	-	27	-	24	-	15	-	10	-	100	-	95	-	98	-
0	1,1		0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2		0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4		0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	8,75		0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	17,5		0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	35		0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	70		0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
8,75	1,1	8:1	3	25	1	5												
35	1,1	32:1	3	23	0	15												
70	1,1	64:1			0	10												
140	2,2	64:1			6	27												
140	4,4	32:1			6	27												
140	8,75	16:1	3	23	0	27									100	95		
140	17,5	8:1	1	23	0	27	0	24			0	10	100	100	89	95	100	98
140	35	4:1	1	23	0	27	3	24	0	15	0	10	100	100	97	95	100	98
140	70	2:1	1	23	0	27	0	24	0	15	0	10	100	100	97	95	100	98

Tabla 3b. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Compuesto (l) sal de TEA	Tasa de aplicación (g/ha)		Relación herbicida:protector	MATCH		PAPRH		POLCO		SASKR		STEME		VERPE		VIOTR	
	Cloquintocet- mexilo			Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
8,75	0																
35	0																
70	0																
140	0			84	-	100	-	100	-	86	-	88	-	89	-	66	-
0	1,1			0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2			0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4			0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-
0	8,75			0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-
0	17,5			0	-	0	-	0	-	-	-	0	-	0	-	0	-
0	35			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
0	70			0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-	0	-
8,75	1,1		8:1														
35	1,1		32:1														
70	1,1		64:1														
140	2,2		64:1														
140	4,4		32:1														
140	8,75		16:1	86	84					88	86		89	89	62	66	66
140	17,5		8:1	83	84	100	100	100	100	91	86	95	88	90	89	40	66
140	35		4:1	76	84	100	100	100	100	87	86	100	88	90	89	34	66
140	70		2:1	88	84	100	100	100	100	88	86	80	88	89	29	66	66

Tabla 4. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Tasa de aplicación (g/ha)			TRZAS		HORVS		LAMPU		PAPRH	
Compuesto (I) metil éster	Cloquintocet-ácido	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0		45		43		100		97	
0	0,55		0	-	0	-	0	-	0	-
0	1,1		0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2		0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4		0	-	0	-	0	-	0	-
35	0,55	64:1	0	45	2	43	100	100	100	97
35	1,1	32:1	0	45	1	43	100	100	100	97
35	2,2	16:1	0	45	0	43	100	100	100	97
35	4,4	8:1	0	45	0	43	100	100	99	97

Tabla 5. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Tasa de aplicación (g/ha)			TRZAS		HORVS		LAMPU		PAPRH	
Compuesto (I) metil éster	Cloquintocet-sal de triisopropilamina	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0		45		43		100		97	
0	0,55		0	-	0	-	0	-	0	-
0	1,1		0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2		0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4		0	-	0	-	0	-	0	-
35	0,55	64:1	0	45	2	43	100	100	100	97
35	1,1	32:1	0	45	2	43	100	100	100	97
35	2,2	16:1	0	45	0	43	100	100	100	97
35	4,4	8:1	0	45	0	43	100	100	99	97

Tabla 6. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

Tasa de aplicación (g/ha)			TRZAS		HORVS		LAMPU		PAPRH	
Compuesto (I) metil éster	Cloquintocet-sal de trietanolamina	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0		45		43		100		97	
0	0,55		0	-	0	-	0	-	0	-
0	1,1		0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2		0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4		0	-	0	-	0	-	0	-
35	0,55	64:1	0	45	0	43	100	100	100	97
35	1,1	32:1	0	45	0	43	100	100	100	97

ES 2 430 052 T3

Tasa de aplicación (g/ha)			TRZAS		HORVS		LAMPU		PAPRH	
Compuesto (l) metil éster	Cloquintocet-sal de trietanolamina	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	2,2	16:1	0	45	0	43	100	100	100	97
35	4,4	8:1	0	45	0	43	100	100	100	97

Tabla 7. Actividad protectora de composiciones herbicidas sobre trigo y cebada

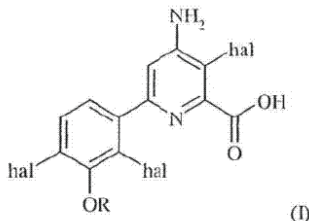
Tasa de aplicación (g/ha)			TRZAS		HORVS		LAMPU		PAPRH	
Compuesto (l) metil éster	Cloquintocet-sal de dimetilamina	Relación herbicida:protector	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex	Ob	Ex
35	0		45		43		100		97	
0	0,55		0	-	0	-	0	-	0	-
0	1,1		0	-	0	-	0	-	0	-
0	2,2		0	-	0	-	0	-	0	-
0	4,4		0	-	0	-	0	-	0	-
35	0,55	64:1	0	45	0	43	100	100	100	97
35	1,1	32:1	0	45	0	43	100	100	97	97
35	2,2	16:1	0	45	0	43	100	100	99	97
35	4,4	8:1	0		0	43	100	100	99	97

TRZAS = *Triticum aestivum* (trigo de primavera)  
 TRZAW = *Triticum aestivum* (trigo de invierno)  
 TRZDU = *Triticum durum* (trigo duro)  
 HORVS = *Hordeum vulgare* (cebada de primavera)  
 HORVW = *Hordeum vulgare* (cebada de invierno)  
 GALAP = *Galium aparine* (lengua de gato)  
 KCHSC = *Kochia scoparia* (falso ciprés)  
 LAMPU = *Lamium purpureum* (ortiga roja)  
 Ob = valores observados  
 g/ha = gramos por hectárea

MATCH = *Matricaria chamomila* (manzanilla)  
 PAPRH = *Papaver rhoes* (amapola del maíz)  
 POLCO = *Polygonum convolvus* (corregüela anual)  
 SASKR = *Salsola ibérica* (cardo ruso)  
 STEME = *Stellaria media* (pamplina)  
 VERPE = *Veronica persica* (verónica del ojo de pájaro)  
 VIOTR = *Viola tricolor* (pensamiento salvaje)  
 Ex = Valores esperados

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para proteger al trigo y a la cebada de los efectos perjudiciales de un herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridina-carboxilato de la fórmula (I)



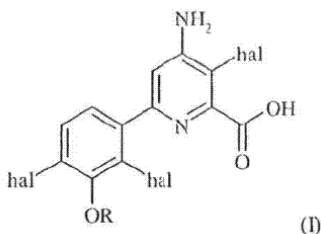
5 en la que hal representa F, Cl o Br, y R representa metilo o etilo, y sus derivados tipo sal, éster y amida agrícolamente aceptables, la cual comprende, además del herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato, un protector de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos en la cual la relación en peso de herbicida tipo 6-(aril trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato a protector tipo quinoliniloxiacetato está entre 2:1 y 64:1, en donde dicho protector tipo quinoliniloxiacetato se selecciona de cloquintocet y sus sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables, siempre que la composición no comprenda: (i) una combinación de metil éster del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, pinoxadén y cloquintocet-mexilo, o (ii) una combinación de metil éster del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridina-2-carboxílico, clodinafop-propargilo y cloquintocet-mexilo.

15 2. La composición según la reivindicación 1, en la cual el herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato es un derivado del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-2-piridinacarboxílico o un derivado del ácido 4-amino-3-cloro-6-(2,4-dicloro-3-metoxifenil)-2-piridinacarboxílico.

3. La composición según la reivindicación 1, en la cual el protector es cloquintocet mexilo.

4. La composición según la reivindicación 1, en la cual la relación en peso del herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato al protector está entre 4:1 y 32:1.

20 5. Un método para proteger trigo y cebada de los efectos perjudiciales de un herbicida tipo 6-(fenil trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato de la fórmula (I)



25 en la que hal representa F, Cl o Br, y R representa metilo o etilo, y sus derivados tipo sal, éster y amida agrícolamente aceptables, el cual comprende poner en contacto el trigo y la cebada con, o aplicar al área de cultivo, un protector seleccionado de la familia de compuestos químicos de los quinoliniloxiacetatos en el cual la relación en peso de herbicida tipo 6-(aril trisustituido)-4-amino-2-piridinacarboxilato a protector tipo quinoliniloxiacetato está entre 2:1 y 64:1, en donde dicho protector tipo quinoliniloxiacetato se selecciona de cloquintocet y sus sales, ésteres y amidas agrícolamente aceptables.