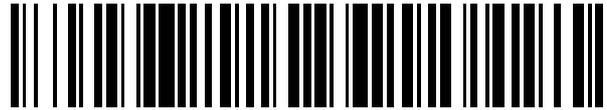


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 516**

51 Int. Cl.:

**A01N 47/12** (2006.01)

**A01N 43/90** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2005 E 05716373 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1732390**

54 Título: **Una combinación herbicida**

30 Prioridad:

**26.03.2004 EP 04007301**

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

**20.03.2014**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)  
SCHWARZWALDALLEE 215  
4058 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**KOTZIAN, GEORG RÜDIGER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 449 516 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**

Una combinación herbicida

5 La presente invención se refiere a un método para reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles, por ejemplo plantas de cultivo monocotiledóneas tales como cultivos de cereales, arroz, maíz, patatas y caña de azúcar, utilizando una combinación sinérgica de compuestos.

10 En productos para la protección de cultivos es deseable aumentar la actividad específica de un ingrediente activo y la fiabilidad de la acción.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que una combinación de cantidades variables de al menos dos compuestos (a los que a veces se alude como ingredientes activos) exhibe una acción sinérgica que es capaz de reprimir, ya sea antes del brote o después del brote, o ambos, la mayor parte de la vegetación indeseada que se produce especialmente en cultivos de plantas útiles, sin provocar daño alguno apreciable a la planta útil.

20 Por lo tanto, el beneficio de la invención puede conseguirse permitiendo que una composición que comprende la combinación de compuestos actúe sobre la vegetación indeseada, o permitiendo que los compuestos individuales actúen sobre la vegetación indeseada, ya sea aplicándola simultáneamente o en sucesión.

25 En la técnica se conocen combinaciones herbicidas que comprenden, en calidad de ingrediente activo, (A) al menos un compuesto de tiocarbamato; y (B) al menos un compuesto con un modo de acción de inhibición de acetolactato sintasa. Por ejemplo, el documento CN1398517 describe combinaciones de butilato y nicosulfurona. El documento WO 97/07678 describe combinaciones de dimepiperato y azimsulfurona. El documento WO 96/19110 describe combinaciones de trialato/dimepiperato/molinato/tiobencarb/prosulfocarb y sulfosulfurona. El documento WO 03/028461 describe combinaciones de prosulfocarb/molinato y pirifalida. El documento WO 03/009684 describe combinaciones de prosulfocarb y amidosulfurona. El documento DE 42 09 475 describe combinaciones de esprocarb/dimepiperato y fenoxisulfonilurea.

30 Se ha encontrado que (A) determinados tiocarbamatos y (B) determinados compuestos con un modo de acción de inhibición de acetolactato sintasa (ALS) son particularmente eficaces para reprimir la vegetación indeseada.

35 Por consiguiente, en un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición sinérgica desde un punto de vista herbicida para la represión selectiva de vegetación indeseada que, además de comprender adyuvantes de formulación inertes habituales, comprende, preferiblemente consiste esencialmente en, como ingrediente activo, una combinación de:  
(A1) prosulfocarb y (B1) florasulam.

40 Los compuestos adecuados para las combinaciones de la presente invención se describen en el e-Pesticide Manual, versión 3.0, 13ª Edición, Comp. CDC Tomlin, British Crop Protection Council, 2003-04.

45 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles, que comprende permitir que una composición del primer aspecto actúe donde se desee la represión, por ejemplo sobre la vegetación indeseada o el lugar de la misma.

50 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un método para reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles, que comprende permitir que una cantidad sinérgicamente eficaz desde un punto de vista herbicida de combinación (A) y (B) según se define en el primer aspecto, actúe donde se desee la represión, por ejemplo sobre la vegetación indeseada o sobre el lugar de la misma, en donde los compuestos se aplican simultáneamente o en suspensión en cualquier orden.

55 Es sorprendente que combinaciones de los compuestos específicos definidos en el primer aspecto excedan de lo esperado de la acción aditiva de los compuestos individuales utilizados solos sobre la vegetación indeseada y, así, amplíen la gama de acción de los compuestos, especialmente en dos aspectos: en primer lugar, las tasas de aplicación de los compuestos individuales se reducen al tiempo que se mantiene un buen nivel de acción y, en segundo lugar, las combinaciones de acuerdo con la invención consiguen un alto nivel de represión de la vegetación indeseada, también en aquellos casos en los que los compuestos individuales, en el intervalo de tasas de aplicación bajas, se han vuelto inútiles desde un punto de vista agronómico. Además, el resultado puede ser

una ampliación considerable del espectro de la vegetación indeseada reprimida por parte de los compuestos. La combinación de acuerdo con la invención, aun cuando conserva una represión excelente de la vegetación indeseada en plantas útiles, permite también una mayor flexibilidad en el logro de cultivos.

5 La expresión "cultivos de plantas útiles" ha de entenderse como plantas que tienen un valor (*p. ej.* un valor monetario) para un cultivador, e incluye aquellas que han sido hechas tolerantes a compuestos o clases de compuestos como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética. El término "planta", tal como se utiliza en esta memoria, incluye plantículas, arbustos y árboles. La vegetación indeseada son aquellas plantas que afectan al crecimiento y a la calidad de las plantas útiles, y ejemplos incluyen hierbas y malas hierbas.  
10 Una cantidad herbicidamente eficaz de las combinaciones de los ingredientes activos se aplica sobre zonas apropiadas para reprimir la vegetación indeseada para permitir que actúen sobre la vegetación indeseada o la zona de cultivo de las plantas de cultivo. Zonas de cultivo son zonas de terreno en las que las plantas de cultivo ya están creciendo o en las que el material de siembra de esas plantas de cultivo ha sido sembrado, y también terreno en el que se pretende hacer crecer a esas plantas de cultivo.

15 La represión de la vegetación indeseada asegura un rendimiento y una calidad de la cosecha satisfactorios, y el cultivador de la cosecha ha de sopesar a menudo los costes asociados con el uso de compuestos con el rendimiento resultante, pero generalmente un incremento de, por ejemplo, al menos 5% de rendimiento de una cosecha que ha sido sometida a un tratamiento con el compuesto, en comparación con una cosecha no tratada, se considera represión por parte del compuesto.  
20

La combinación de acuerdo con la invención se puede utilizar contra un gran número de vegetación indeseada, agrónomicamente importante, tal como malas hierbas herbáceas, *p. ej.* especies de *Alopecurus*, especies de *Poa*, especies de *Apera*, *Avena* spp., especies de *Lolium*, especies de *Bromus*, *Echinochloa* spp., *Leptochloa* spp.,  
25 *Digitaria* spp., *Phalaris* spp., *Setaria* spp., *Brachiaria* spp. e *Ischeamum* spp.; malas hierbas de hoja ancha tales como *Gallium* spp., *Lamium* spp., *Geranium* spp. (*p. ej.*, *Geranium rotundifolium*), *Solanum* spp., *Veronica* spp., *Viola* spp. (*p. ej.*, *Viola tricolor*), *Alchemilla* spp., *Kochia* spp., *Stellaria* spp., *Polygonum* spp., *Matricaria* spp., *Chenopodium* spp., *Aethusa cynapum*, *Amaranthus* spp., *Galinsoga* spp., *Monochoria* spp., *Lindernia* spp.,  
30 *Anthemis* spp., *Sinapis* spp., *Raphanus* spp., *Papaver* spp., *Capsella* spp., *Rotala* spp., *Butomus* spp., *Limnocharis* spp., *Sphenoclea* spp., *Commelina* spp., *Ludwigia* spp., *Bidens pilosa*, *Elatine* spp. y *Kickxia* spp.; y la combinación también reprime juncos anuales y perennes, *p. ej.* *Scirpus* spp. (*p. ej.*, *Scirpus juncooides*), *Sagittaria* spp., *Cyperus* spp., *Eleocharis* spp. y *Fimbristylis* spp.

En particular, cada una de las combinaciones de acuerdo con el primer aspecto puede utilizarse frente a malas hierbas resistentes a ALS y malas hierbas resistentes a ACCasa en cultivos de plantas útiles, por ejemplo en cultivos de arroz, cereales y maíz. Ejemplos de malas hierbas resistentes a ALS, por ejemplo en arroz, son *Echinochloa gruss galli*, *Elatine triandria*, *Lindernia* spp., *Scirpus juncooides*, *Monochoria vaginalis*, *Monochoria korsakowaii*; y en cereales, son *Alopecurus myr.*, *Chenopodium album*, *Amaranthus* spp., *Raphanus raphanistrum*,  
35 *Sinapis* spp., *Kochia* spp.. Ejemplos de malas hierbas resistentes a Accasa, por ejemplo en arroz, son *Echinochloa crus-galli* y *Brachiaria* spp.; y en cereales, son *Alopecurus myr.*, *Lolium* spp., *Avena* spp., *Apera* spp.  
40

En el caso de que la combinación (A1) y (B1) se utilice para reprimir malas hierbas resistentes a ALS y malas hierbas resistentes a ACCasa, (B1) comprende preferiblemente, además, uno o más de yodosulfurona, mesosulfurona, triasulfurona, flupirsulfurona-metil-sódica y (5,7-dimetoxi-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-2-il)-amida del ácido 2-metoxi-4-trifluorometil-piridina-3-sulfónico.  
45

La combinación de acuerdo con la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación convencionalmente utilizados en agricultura, *p. ej.* aplicación antes del brote y aplicación después del brote. La combinación de acuerdo con la invención es especialmente adecuada para reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles tales como cultivos de monocotiledóneas, por ejemplo:  
50

- cultivo de cereales – en donde ejemplos de vegetación indeseada incluyen especies de *Alopecurus*, especies de *Poa*, especies de *Apera*, *Avena* spp., especies de *Lolium*, especies de *Bromus*, *Phalaris* spp., *Gallium* spp., *Geranium* spp. (*p. ej.*, *Geranium rotundifolium*), *Veronica* spp., *Viola* spp. (*p. ej.*, *Viola tricolor*), *Lamium* spp., *Stellaria* spp., *Polygonum* spp., *Aethusa cynapum*, *Alchemilla* spp., *Kochia* spp., *Matricaria* spp., *Anthemis* spp.,  
55 *Chenopodium* spp. y *Kickxia* spp.;

- cultivos de arroz - en donde ejemplos de vegetación indeseada incluyen *Echinochloa* spp., *Leptochloa* spp., *Digitaria* spp., *Setaria* spp., *Brachiaria* spp. e *Ischeamum* spp., *Monochoria* spp., *Lindernia* spp., *Ludwigia* spp.,

*Elatine* spp., *Scirpus* spp. (p. ej., *Scirpus juncooides*), *Cyperus* spp., *Eleocharis* spp. *Butomus* spp., *Rotala* spp., *Commelina* spp., *Limnocharis* spp., *Sphenoclea* spp., *Sagittaria* spp., *Bidens pilosa* y *Fimbristylis* spp.;

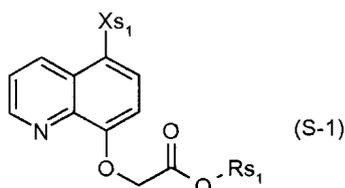
5 - maíz- en donde ejemplos de vegetación indeseada incluyen *Echinochloa* spp., *Digitaria* spp., *Setaria* spp., *Cyperus* spp., *Kochia* spp., *Matricaria* spp., *Chenopodium* spp., *Solanum* spp., *Polygonum* spp., *Amaranthus* spp. y *Galinsoga* spp.; y

10 - caña de azúcar - en donde ejemplos de vegetación indeseada incluyen *Echinochloa* spp., *Digitaria* spp., *Setaria* spp., *Brachiaria* spp., *Kochia* spp. y *Amarathus* spp.

La combinación es especialmente preferida para reprimir vegetación indeseada en cultivos de gramíneas.

15 En una realización de cada uno de los aspectos de la presente invención se utilizan uno o más compuestos de las fórmulas S-I a S-X que figuran a continuación en combinación con los ingredientes activos de la presente invención. Compuestos de las fórmulas S-I a S-X son adecuados para la protección de plantas útiles contra la acción fitotóxica de un determinado herbicida (p. ej., flucarbazona-sódica, propoxicarbazona-sódica y flupirsulfurona-metil-sódica).

20 Un compuesto de fórmula S-I:



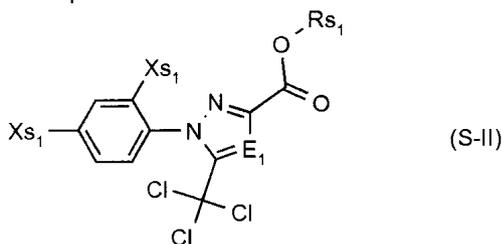
en donde

$X_{S1}$  es hidrógeno o halógeno y

25  $R_{S1}$  es hidrógeno, alquenoilo  $C_3-C_8$ , alquinoilo  $C_3-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alquenoil  $C_3-C_8$ -oxi, o

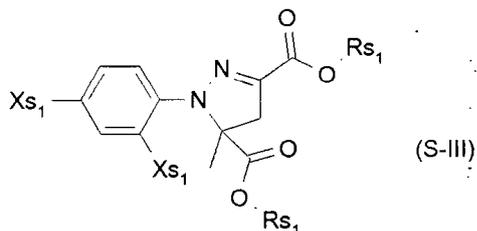
$R_{S1}$  es un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio, describiéndose este tipo de cationes, p. ej., en el documento WO 02/034048;

30 un compuesto de fórmula S-II:



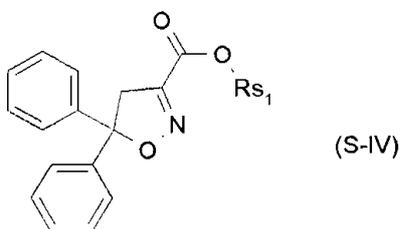
35 en donde  $E_1$  es nitrógeno o metino, los sustituyentes  $X_{S1}$  son, cada uno independientemente del otro, hidrógeno o halógeno y  $R_{S1}$  es hidrógeno, alquenoilo  $C_3-C_8$ , alquinoilo  $C_3-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alquenoil  $C_3-C_8$ -oxi, o  $R_{S1}$  es un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio;

un compuesto de fórmula S-III:



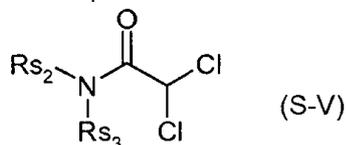
- 5 en donde los sustituyentes  $X_{S1}$  son, cada uno independientemente del otro, hidrógeno o halógeno y los sustituyentes  $R_{S1}$  son, cada uno independientemente del otro, hidrógeno, alqueno  $C_3-C_8$ , alquino  $C_3-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alquenoil  $C_3-C_8$ -oxi, o los sustituyentes  $R_{S1}$  son un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio;

un compuesto de fórmula S-IV:

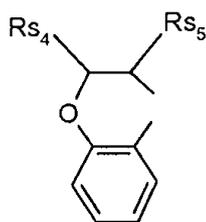


- 10 en donde  $R_{S1}$  es hidrógeno, alqueno  $C_3-C_8$ , alquino  $C_3-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alquenoil  $C_3-C_8$ -oxi, o  $R_{S1}$  es un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio;

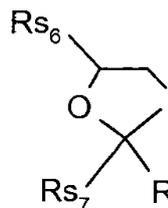
un compuesto de fórmula S-V:



- 15 en donde  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  son, cada uno independientemente del otro, alquilo  $C_2-C_8$ , alqueno  $C_3-C_8$  o cicloalquilo  $C_3-C_8$ , o  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  juntos forman un radical de fórmula

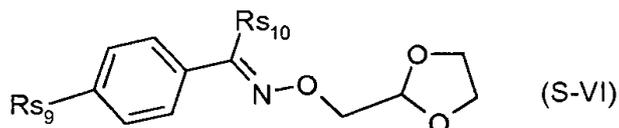


- 20 en donde  $R_{S4}$  y  $R_{S5}$  son, cada uno independientemente del otro, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_8$ , o  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  juntos forman un radical de fórmula



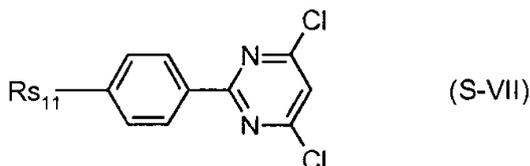
- , en donde  $R_{S7}$  y  $R_{S8}$  son, cada uno independientemente del otro, alquilo  $C_1-C_6$ , o  $R_{S7}$  y  $R_{S8}$  juntos forman  $-(CH_2)_5-$ , y  $R_{S6}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o heteroarilo;

25 un compuesto de fórmula S-VI:



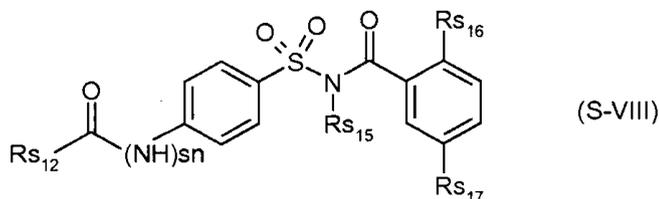
en donde  $R_{S9}$  es hidrógeno y  $R_{S10}$  es ciano o trifluorometilo;

un compuesto de fórmula S-VII:



5 en donde  $R_{S11}$  es hidrógeno o metilo;

un compuesto de fórmula S-VIII:



10 en donde sn es 0 ó 1;

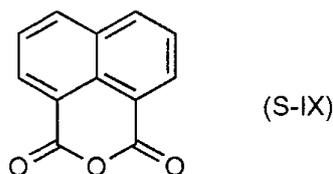
$R_{S12}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alqueno  $C_3-C_8$ , alquino  $C_3-C_8$  o  $-N(-R_{S13}-R_{S14})$ , en donde  $R_{S13}$  y  $R_{S14}$  son, cada uno independientemente del otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alqueno  $C_3-C_8$  o alquino  $C_3-C_8$ , o  $R_{S13}$  y  $R_{S14}$  juntos forman un grupo alqueno  $C_4-C_6$  que puede estar interrumpido por oxígeno, azufre, SO,  $SO_2$ , NH o por N(alquilo  $C_1-C_4$ );

15  $R_{S15}$  es hidrógeno o un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio,

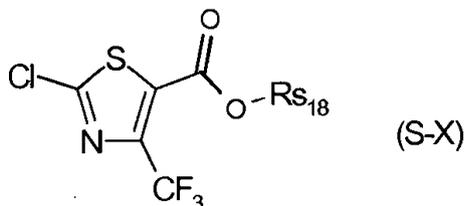
$R_{S16}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_8$  o metoxi, y

$R_{S17}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , trifluorometilo o alcoxi  $C_1-C_8$ ;

20 un compuesto de fórmula S-IX:



un compuesto de fórmula S-X:

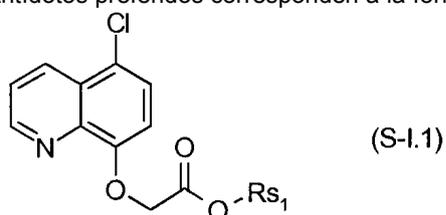


25 en donde  $R_{S18}$  es bencilo, hidrógeno, alqueno  $C_3-C_8$ , alquino  $C_3-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alqueno  $C_3-C_8$ -oxi, o  $R_{S18}$  es un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio.

30 Los antídotos de las fórmulas S-I a S-X son conocidos y se describen, p. ej. en los documentos US-A-5.041.157, US-A-5.541.148, US-A-5.006.656, EP-A-0 094 349, EP-A-0 551 650, EP-A-0 268 554, EP-A-0 375 061, EP-A-0

174 562, EP-A-492 366, WO 91/7874, WO 94/987, DE-A-196 12 943, WO 96/29870, WO 98/13361, WO 98/39297, WO 98/27049, EP-A-0 716 073, EP-A-0 613 618, US-A-5.597.776, EP-A-0 430 004, WO 97/45016, WO 99/16744 y WO 03/02205.

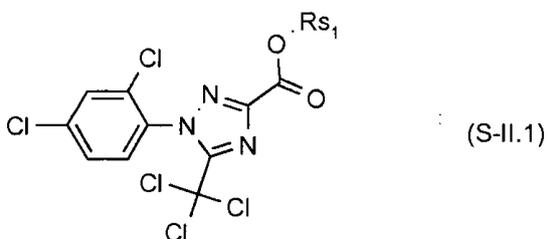
5 Antídotos preferidos corresponden a la fórmula S-I.1



en donde  $R_{S1}$  es hidrógeno, cicloalquilo  $C_3-C_8$ , alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alcoxi  $C_1-C_8$  o alquenil  $C_3-C_8$ -oxi, o  $R_{S1}$  es un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio,

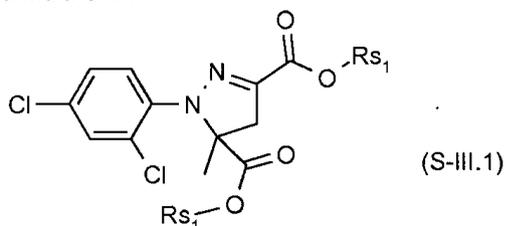
10

fórmula S-II.1



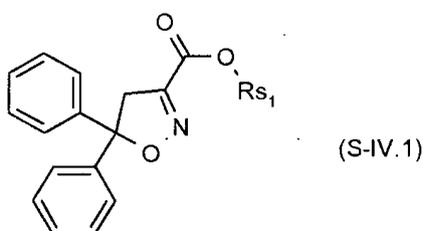
15 en donde  $R_{S1}$  es alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alquenil  $C_3-C_8$ -oxi,

fórmula S-III.1



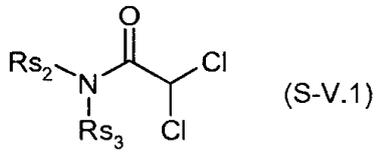
20 en donde los sustituyentes  $R_{S1}$  son, cada uno independientemente del otro, alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alquenil  $C_3-C_8$ -oxi,

fórmula S-IV.1

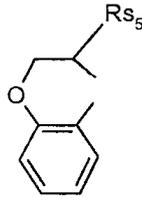


25 en donde  $R_{S1}$  es alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alquenil  $C_3-C_8$ -oxi,

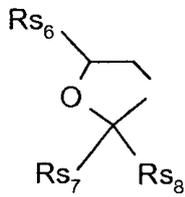
fórmula S-V.1



en donde  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  son, cada uno independientemente del otro, alqueno  $C_2-C_8$ , o  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  juntos forman un radical de fórmula

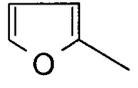


5 en donde  $R_{S5}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ , o  $R_{S2}$  y  $R_{S3}$  juntos forman un radical de fórmula

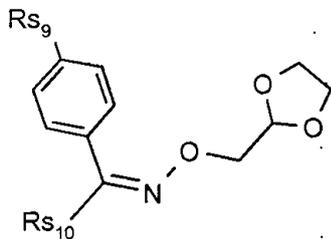


, en donde  $R_{S7}$  y  $R_{S8}$  son, cada uno independientemente del otro, alquilo  $C_1-C_4$ , o  $R_{S7}$  y  $R_{S8}$  juntos

forman  $-(CH_2)_5-$ , y  $R_{S6}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o



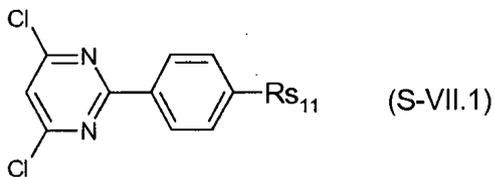
fórmula S-VI.1



S-VI.1

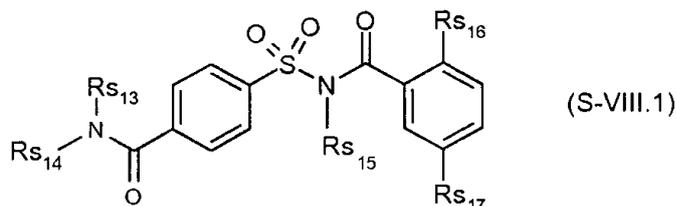
10 en donde  $R_{S9}$  es hidrógeno o cloro y  $R_{S10}$  es ciano o trifluorometilo;

fórmula S-VII.1



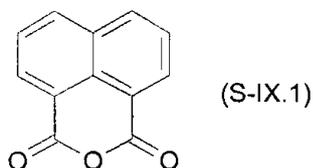
15 en donde  $R_{S11}$  es hidrógeno o metilo,

fórmula S-VIII.1

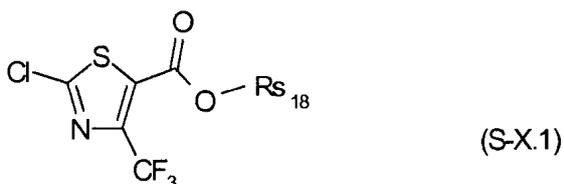


en donde  $R_{S13}$  y  $R_{S14}$  son cada uno, independientemente del otro, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$ , alqueno  $C_3-C_6$ , alquino  $C_3-C_6$ , o  $R_{S13}$  y  $R_{S14}$  juntos forman un grupo alqueno  $C_4-C_6$ ,  $R_{S15}$  es hidrógeno o un catión seleccionado del grupo de los metales alcalinos y alcalinotérreos, hierro, cobre, aluminio, amonio, amonio cuaternario, sulfonio y fosfonio,  $R_{S16}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o metoxi, y  $R_{S17}$  es hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ,

fórmula S-IX.1



y fórmula S-X.1



en donde  $R_{S18}$  es bencilo, alquilo  $C_1-C_8$  o alquilo  $C_1-C_8$  sustituido con alqueno  $C_3-C_8$ -oxi.

- 15 Antídotos de fórmula S-I.1 especialmente preferidos son cloquintocet-mexilo (CAS RN 99607-70-2) o sales sulfonio y fosfonio del mismo tal como se conocen del documento WO 02/34048, de fórmula S-II.1 fenclorazol-etilo (CAS RN 103112-35-2 y CAS RN 103112-36-3 para el ácido correspondiente), de fórmula S-III.1 mefenpir-dietilo (CAS RN 135590-91-9 y CAS RN 135591-00-3 para el di-ácido correspondiente), de fórmula S-IV.1 isoxadifen-etilo (CAS RN 163520-33-0 y CAS RN 209866-92-2 para el ácido correspondiente), de fórmula S-V.1 furilazol (CAS RN 121776-33-8 y CAS RN 121776-57-6 para el isómero R correspondiente), benoxacor (CAS RN 98730-04-2) y diclormid (CAS RN 37764-25-3), de fórmula S-VI.1 oxabetrinilo (CAS RN 74782-23-3) y ciometrinilo (CAS RN 78370-21-5 y CAS RN 63278-33-1 para el isómero (Z) correspondiente), de fórmula S-VII.1 fenclorim (CAS RN 3740-92-9), de fórmula S-VIII.1 N-ciclopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221667-31-8) y N-isopropil-4-(2-metoxi-benzoilsulfamoil)-benzamida (CAS RN 221668-34-4), de fórmula S-IX.1 anhídrido naftálico (CAS RN 81-84-5) y de fórmula S-X.1 flurazol (CAS RN 72850-64-7).

La cantidad de compuestos (A) y (B) utilizados en la combinación de acuerdo con la presente invención es tal que se demuestra una actividad herbicida y sinérgica, y generalmente se encuentra en cualquier relación de mezcla eficaz, pero habitualmente está presente un exceso de compuesto (A) frente al compuesto (B). En una realización, la relación en peso de compuesto (A) a compuesto (B) está en el intervalo de 1000:1 a 10:1, preferiblemente 700:1 a 20:1, especialmente 450:1 a 50:1.

La combinación de acuerdo con la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación convencionalmente utilizados en agricultura, *p. ej.* aplicación antes del brote y aplicación después del brote.

La tasa de aplicación puede variar dentro de amplios límites y depende de la naturaleza del terreno, del método de aplicación (antes o después del brote, *etc.*), de la planta de cultivo, de la vegetación que se desea reprimir, de las condiciones climáticas que prevalecen y de otros factores gobernados por el método de aplicación, el tiempo de aplicación y el cultivo objetivo. La mezcla de ingredientes activos de acuerdo con la invención puede aplicarse generalmente a una tasa de 0,01 a 10, preferiblemente 0,1 a 7, especialmente 1 a 5 kg por ha. En el caso de que

los compuestos se apliquen por separado, la cantidad total aplicada es la misma con los compuestos individuales aplicados sobre la base de la mezclado arriba mencionada.

5 El que la combinación de acuerdo con la invención se utilice como una composición que comprende los compuestos (A) y (B) o se utilice como compuestos individuales, ya sea simultáneamente o en sucesión, los compuestos pueden emplearse en forma no modificada, es decir, según se obtienen en la síntesis, pero generalmente se utilizan en una formulación, formulados junto con los adyuvantes convencionalmente utilizados en la tecnología de formulaciones tales como disolventes, soportes sólidos o tensioactivos, por ejemplo en concentrados emulsionables, disoluciones directamente atomizables o diluibles, polvos humectables, polvos solubles, polvos espolvoreables, gránulos o microcápsulas, según se describe en el documento WO 97/34483, páginas 9 a 13. Al igual que con la naturaleza de la formulación, los métodos de aplicación tales como pulverización, atomización, espolvoreo, humectación, dispersión o vertido se eligen de acuerdo con los objetivos pretendidos y las circunstancias que prevalezcan. Las formulaciones se pueden preparar de una manera conocida, *p. ej.*, mezclando íntimamente y/o moliendo los ingredientes activos con los adyuvantes de la formulación, *p. ej.*, disolventes o soportes sólidos. Además, en la preparación de las formulaciones también se pueden utilizar compuestos tensioactivos (surfactantes).

20 Ejemplos de disolventes y soportes sólidos se proporcionan, por ejemplo, en el documento WO 97/34485, página 6. Dependiendo de la naturaleza de los ingredientes activos a formular, compuestos tensioactivos adecuados son surfactantes no iónicos, catiónicos y/o aniónicos y mezclas de surfactantes que tienen buenas propiedades emulsionantes, de dispersión y humectantes. Ejemplos de surfactantes aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados se listan, por ejemplo, en el documento WO 97/34485, páginas 7 y 8. También adecuados para la preparación de las composiciones herbicidas de acuerdo con la invención son los surfactantes convencionalmente empleados en la tecnología de formulación que se describe, entre otros, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood Nueva Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", editorial Carl Hanser, Munich/Viena, 1981 y M. y J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81.

30 Las formulaciones herbicidas contienen habitualmente de 0,1 a 99% en peso, en especial de 0,1 a 95% en peso de ingrediente activo, de 0 a 25% en peso, especialmente de 0,1 a 25% en peso de un surfactante, y el resto un adyuvante de la formulación sólido o líquido.

35 Mientras que productos comerciales se formulan habitualmente en forma de concentrados, el usuario final empleará normalmente formulaciones diluidas. Las composiciones pueden comprender también ingredientes adicionales tales como estabilizadores, *p. ej.*, aceites vegetales o aceites vegetales epoxidados (aceite de nuez de coco, aceite de colza o aceite de soja epoxidado), antiespumantes, *p. ej.*, aceite de silicona, conservantes, reguladores de la viscosidad, aglutinantes, agentes de pegajosidad y también fertilizantes u otros ingredientes activos.

40 Formulaciones preferidas tienen especialmente las siguientes composiciones:  
(% = por ciento en peso)

<u>Concentrados emulsionables:</u>	
mezcla de ingrediente activo:	1 a 90%, preferiblemente 5 a 20%
45 surfactante:	1 a 30%, preferiblemente 10 a 20%
soporte líquido:	resto
<u>Polvos espolvoreables:</u>	
mezcla de ingrediente activo:	0,1 a 10%, preferiblemente 0,1 a 5%
50 soporte sólido:	99,9 a 90%, preferiblemente 99,9 a 95%
<u>Concentrados en suspensión:</u>	
mezcla de ingrediente activo:	5 a 75%, preferiblemente 10 a 50%
agua:	94 a 24%, preferiblemente 88 a 30%
55 surfactante:	resto
<u>Polvos humectables:</u>	
mezcla de ingrediente activo:	0,5 a 90%, preferiblemente 1 a 80%

## ES 2 449 516 T3

surfactante: 0,5 a 20%, preferiblemente 1 a 15%  
 soporte sólido: resto

### Gránulos:

5 mezcla de ingrediente activo: 0,1 a 30%, preferiblemente 0,5 a 15%  
 soporte sólido: 99,9 a 70%, preferiblemente 99,5 a 85%

Ejemplos de formulaciones específicas incluyen:

10	<u>F1. Concentrados emulsionables</u>	a)	b)	c)	d)
	mezcla de ingrediente activo	5%	10%	25%	50%
	dodecilsulfonato de calcio	6%	8%	6%	8%
	aceite de ricino poliglicoléter (36 moles de óxido de etileno)	4%	-	4%	4%
15	octilfenol-poliglicoléter (7-8 moles de óxido de etileno)	-	4%	-	2%
	ciclohexanona	-	-	10%	20%
	mezcla de hidrocarburos aromáticos C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	85%	78%	55%	16%

20 Emulsiones de cualquier concentración deseada se pueden obtener a partir de este tipo de concentrados mediante dilución con agua.

25	<u>F2. Disoluciones</u>	a)	b)	c)	d)
	mezcla de ingrediente activo	5%	10%	50%	90%
	1-metoxi-3-(3-metoxipropoxi)- propano	-	20%	20%	-
	polietilenglicol PM 400	20%	10%	-	-
	N-metil-2-pirrolidona	-	-	30%	10%
30	mezcla de hidrocarburos aromáticos C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>	75%	60%	-	-

Las disoluciones son adecuadas para uso en forma de microgotas.

35	<u>F3. Polvos humectables</u>	a)	b)	c)	d)
	mezcla de ingrediente activo	5%	25%	50%	80%
	lignosulfonato de sodio	4%	-	3%	-
	lauril-sulfato de sodio	2%	3%	-	4%
	diisobutilnaftalen-sulfonato de sodio	-	6%	5%	6%
40	octilfenol-poliglicoléter (7-8 moles de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
	ácido silícico altamente dispersado	1%	3%	5%	10%
	caolín	88%	62%	35%	-

45 El ingrediente activo se mezcla a fondo con los adyuvantes y la mezcla se muele a fondo en un molino adecuado, proporcionando polvos humectables que se pueden diluir con agua para dar suspensiones de cualquier concentración deseada.

50	<u>F4. Gránulos revestidos</u>	a)	b)	c)
	mezcla de ingrediente activo	0,1%	5%	15%
	ácido silícico altamente dispersado	0,9%	2%	2%
	soporte inorgánico (diámetro 0,1 – 1 mm)	99,0%	93%	83%
	p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>			

55 El ingrediente activo se disuelve en cloruro de metileno y se aplica al soporte mediante pulverización, y el disolvente se separa luego por evaporación en vacío.

	<u>F5. Gránulos revestidos</u>	a)	b)	c)
	mezcla de ingrediente activo	0,1%	5%	15%
	polietilenglicol PM 200	1,0%	2%	3%
	ácido silícico altamente dispersado	0,9%	1%	2%
5	soporte inorgánico (diámetro 0,1 – 1 mm) p. ej., CaCO <sub>3</sub> o SiO <sub>2</sub>	98,0%	92%	80%

10 El ingrediente activo finamente molido se aplica uniformemente, en un mezclador, al soporte humedecido con polietilenglicol. De esta manera se obtienen gránulos revestidos sin polvo.

	<u>F6. Gránulos de la extrusora</u>	a)	b)	c)	d)
	mezcla de ingrediente activo	0,1%	3%	5%	15%
	lignosulfonato de sodio	1,5%	2%	3%	4%
15	carboximetilcelulosa	1,4%	2%	2%	2%
	caolín	97,0%	93%	90%	79%

20 El ingrediente activo se mezcla y se muele con los adyuvantes y la mezcla se humedece con agua. La mezcla se extrude y luego se seca en una corriente de aire.

	<u>F7. Polvos espolvoreables</u>	a)	b)	c)
	mezcla de ingrediente activo	0,1%	1%	5%
	talco	39,9%	49%	35%
25	caolín	60,0%	50%	60%

Se obtiene polvos espolvoreables listos para ser usados mezclando el ingrediente activo con los soportes y moliendo la mezcla en un molino adecuado.

	<u>F8. Concentrados en suspensión</u>	a)	b)	c)	d)
30	mezcla de ingrediente activo	3%	10%	25%	50%
	etilenglicol	5%	5%	5%	5%
	nonilfenol-poliglicoléter (15 moles de óxido de etileno)	-	1%	2%	-
	lignosulfonato de sodio	3%	3%	4%	5%
35	carboximetilcelulosa	1%	1%	1%	1%
	disolución acuosa al 37% de formaldehído	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
	emulsión en aceite de silicona	0,8%	0,8%	0,8%	0,8%
40	agua	87%	79%	62%	38%

El ingrediente activo finamente molido se mezcla íntimamente con los adyuvantes, dando un concentrado en suspensión del cual se pueden obtener suspensiones de cualquier concentración deseada mediante dilución con agua.

45 A menudo, es más práctico que los ingredientes activos de las combinaciones de acuerdo con la invención se formulen por separado y se reúnan en la relación de mezcladura deseada en el aplicador en forma de una "mezcla de tanque" en agua, poco antes de la aplicación.

50 Por consiguiente, la composición de acuerdo con el primer aspecto incluye formulaciones de cualquier naturaleza (p. ej., concentrado emulsionable, concentrados en suspensión, polvos humectables) y se pueden preparar como una formulación específica de compuestos (A) y (B) o se pueden preparar a partir de los compuestos individuales formulados en un recipiente, p. ej., una mezcla de tanque.

55 La aplicación de los compuestos sobre la zona en la que se desea la represión o el lugar de la misma, en un tercer aspecto de la invención, se puede conseguir aplicando los compuestos (A) y (B) definidos en el primer aspecto, generalmente después de la dilución, por ejemplo por métodos de pulverización o diseminación.

El tiempo transcurrido entre la aplicación de cada uno de los compuestos a la zona en la que se desea la represión

debería ser tal que los dos compuestos sean capaces de actuar sinérgicamente sobre la vegetación indeseada. El orden de los compuestos, en el caso de que la aplicación de los compuestos sea en sucesión, no es crítico, a pesar que se prefiere que el compuesto (A) sea seguido por el compuesto (B). El segundo compuesto se aplica en el espacio de preferiblemente 2, más preferiblemente 1, especialmente 0,5 días del primer compuesto.

5 Los siguientes Ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no a modo de limitación de la invención.

Ejemplos biológicos

10 La acción herbicida a esperar  $We$  para una combinación dada de dos compuestos (A) y (B) se puede calcular de acuerdo con la fórmula de Colby (véase COLBY, S.R., "Calculating synergistic and antagonistic response of compound combinations", Weeds 15, páginas 20-22, 1967):

$$We = X + [Y \cdot (100 - X) / 100]$$

en donde:

15 X = porcentaje de acción herbicida sobre el tratamiento con compuesto (A) a una tasa de aplicación de p kg por hectárea en comparación con el control no tratado (= 0%).

20 Y = porcentaje de acción herbicida sobre el tratamiento con compuesto (B) a una tasa de aplicación de q kg por hectárea en comparación con el control no tratado.

Así, si la actividad observada es mayor que la esperada a partir de la fórmula de Colby, entonces se presenta un sinergismo.

25 Los ensayos de campo se llevan a cabo en campos agrícolas reales y se establecen como bloque completo al azar con 3 réplicas. Todos los tratamientos se aplican en una fase temprana después del brote en 1-2 hojas de las malas hierbas. Los productos se diluyen en un volumen en agua de 300 l/ha y se pulverizan mediante un pulverizador de mochila de aire comprimido con un paral de aspersion de 2 m por encima de la parte superior de cultivos y malas hierbas que ya han brotado. Las parcelas se evalúan después de 5-10 días de la aplicación en cuanto a la tolerancia para el cultivo, y de 30 a 40 días para la actividad biológica sobre vegetación indeseada (malas hierbas). La escala de clasificación utilizada es 100% de acción = la planta está completamente muerta; 0% de acción = ninguna acción fitotóxica.

35 Tabla B1: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y florasulam a los 39 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Viola tricolor</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
40 A: prosulfocarb	3200	20	-
B: florasulma	50	5	-
A + B	3200 + 50	47	24

45 Tabla B2: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y florasulam a los 36 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Alchemilla sp.</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
50 A: prosulfocarb	3200	0	-
B: florasulma	50	63	-
A + B	3200 + 50	81	63

55 Los datos demuestran que la aplicación de un determinado compuesto de tiocarbamato y un determinado compuesto con un modo de acción por inhibición de acetolactato sintasa (ALS) demuestra una actividad herbicida sinérgica.

Tabla B1: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 39 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Geranium rotundifolium</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
5	A: prosulfocarb 3200	0	-
	B: flupirsulfurona-metilo sódica 7,5	90	-
10	A + B 3200 + 7,5	95	90

Tabla B2: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 39 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Veronica hederifolia</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
15	A1: prosulfocarb 3200	33	-
20	A2: prosulfocarb 2400	30	-
	B: flupirsulfurona-metilo sódica 7,5	20	-
	A1 + B 3200 + 7,5	85	46
25	A2 + B 2400 + 7,5	77	44

Tabla B3: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 39 días después de la aplicación (39 DAA):

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Viola tricolor</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
30	A1: prosulfocarb 3200	20	-
	A2: prosulfocarb 2400	20	-
35	B: flupirsulfurona-metilo sódica 7,5	20	-
	A1 + B 3200 + 7,5	58	36
	A2 + B 2400 + 7,5	62	36

Tabla B4: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 36 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Alchemilla sp.</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
45	A1: prosulfocarb 3200	0	-
	A2: prosulfocarb 2400	0	-
	B: flupirsulfurona-metilo sódica 7,5	50	-
	A1 + B 3200 + 7,5	66	50
50	A2 + B 2400 + 7,5	65	50

Tabla B5: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 36 días después de la aplicación:

	<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Kickxia sp.</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
55	A1: prosulfocarb 3200	0	-

## ES 2 449 516 T3

	A2: prosulfocarb	2400	0	
	B: flupirsulfurona- metilo sódica	7,5	53	-
	A1 + B	3200 + 7,5	66	53
5	A2 + B	2400 + 7,5	60	53

Tabla B6: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y flupirsulfurona-metilo sódica a los 39 días después de la aplicación:

10		<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Galium aparine</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
	A: prosulfocarb	2400	91	-
	B: flupirsulfurona- metilo sódica	7,5	60	-
15	A + B	2400 + 7,5	99	96

Tabla B7: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y florasulam a los 39 días después de la aplicación:

## ES 2 449 516 T3

		<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Viola tricolor</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
5	A: prosulfocarb	3200	20	-
	B: florasulam	50	5	-
	A + B	3200 + 50	47	24

10 Tabla B8: Acción herbicida después del brote de la composición de acuerdo con la invención que comprende prosulfocarb y florasulam a los 36 días después de la aplicación:

		<u>Tasa de aplicación (g/ha)</u>	<u>% de lesión a Alchemilla sp.</u>	<u>Valor esperado de acuerdo con Colby</u>
15	A: prosulfocarb	3200	0	-
	B: florasulam	50	63	-
	A + B	3200 + 50	81	63

20 Los datos demuestran que la aplicación de un determinado compuesto de tiocarbamato y un determinado compuesto con un modo de acción por inhibición de acetolactato sintasa (ALS) demuestra una actividad herbicida sinérgica.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una composición sinérgica desde un punto de vista herbicida que, además de comprender adyuvantes de la formulación inertes habituales, comprende una combinación de los ingredientes activos (A1) prosulfocarb y (B1) florasulam.
- 2.- La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la combinación (A1) y (B1) comprende, además, uno o más de flupirsulfurona-metil-sódica, piriftalida y amidosulfurona.
- 10 3.- Un método de reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles, que comprende permitir que una composición definida en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2 actúe en donde se desee la represión.
- 15 4.- Un método de reprimir vegetación indeseada en cultivos de plantas útiles de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende permitir que una cantidad eficaz sinérgica desde un punto de vista herbicida de combinación (A) y (B) según se define en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2 actúe en donde se desee la represión, en donde los compuestos se aplican simultáneamente o en sucesión en cualquier orden.
- 20 5.- El método de acuerdo con la reivindicación 3 o la reivindicación 4, en el que la vegetación indeseada se selecciona de especies de *Alopecurus*, especies de *Poa*, especies de *Apera*, *Avena* spp., especies de *Lolium*, especies de *Bromus*, *Echinochloa* spp., *Leptochloa* spp., *Digitaria* spp., *Phalaris* spp., *Setaria* spp., *Brachiaria* spp., *Ischeamum* spp., *Gallium* spp., *Lamium* spp., *Geranium* spp. *Solanum* spp., *Veronica* spp., *Viola* spp., *Alchemilla* spp., *Kochia* spp., *Stellaria* spp., *Polygonum* spp., *Matricaria* spp., *Chenocpodium* spp., *Aethusa cynapum*, *Amaranthus* spp., *Galinsoga* spp., *Monochoria* spp., *Lindernia* spp., *Sinapis* spp., *Raphanus* spp., *Papaver* spp., *Capsella* spp., *Anthemis* spp., *Rotala* spp., *Butomus* spp., *Limnocharis* spp., *Sphenoclea* spp., *Commelina* spp., *Ludwigia* spp., *Bidens pilosa*, *Elatine* spp. y *Kickxia* spp.; *Scirpus* spp., *Sagittaria* spp., *Cyperus* spp., *Eleocharis* spp. y *Fimbristylis* spp.
- 25 6.- El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la planta de cultivo es un cereal.
- 30 7.- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que la vegetación indeseada es una mala hierba resistente a ACCasa o una mala hierba resistente a ALS.
- 35 8.- El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la vegetación indeseada es una mala hierba resistente a ALS o una mala hierba resistente a ACCasa, y en la combinación (A1) y (B1), (B1) comprende, además, uno o más de yodosulfurona, mesosulfurona, triasulfurona, flupirsulfurona-metil-sódica y (5,7-dimetoxi-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-2-il)-amida del ácido 2-metoxi-4-trifluorometil-piridina-3-sulfónico.