(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 455 965**

(51) Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)
A01N 43/42 (2006.01)
A01N 25/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2004** **E 10175396 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 2258188**

(54) Título: **Mezclas herbicidas que contienen picolinafeno**

(30) Prioridad:

13.03.2003 US 453975 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.04.2014

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

(72) Inventor/es:

ZAGAR, CYRILL;
BURNHAMS, ADAM;
DOMBO, PETER;
LANDES, ANDREAS;
SIEVERNICH, BERND y
VANTIEGHEM, HERVE R.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 455 965 T3

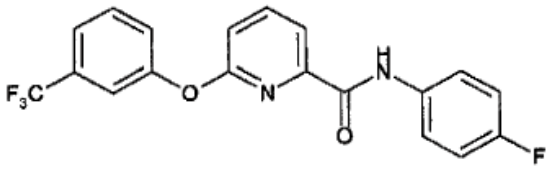
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Mezclas herbicidas que contienen picolinafeno

La presente invención se refiere a una mezcla herbicida que contiene

A) picolinafeno (I)



(I)

o sus sales agrícolamente útiles;
y

B) quinmerac
o sus sales agrícolamente útiles o sus ésteres, tioésteres o amidas agrícolamente útiles;
en una cantidad sinérgicamente eficaz
y en caso deseado

C) una sustancia protectora seleccionada del grupo isoxadifeno, mefenpir y cloquintocet.

Además, la invención se refiere a agentes herbicidas que contienen una mezcla de los componentes A y B y en caso deseado el componente C, así como al menos un vehículo líquido y/o sólido y en caso deseado al menos una sustancia tensioactiva.

Además, la invención se refiere a procedimientos para la preparación de estas mezclas o agentes así como procedimientos para combatir el crecimiento de plantas indeseado.

Por los documentos WO 01/35740, WO 01/74157, WO 00/78147, WO 02/15694, US 2002/039968, WO 94/07368 así como el documento WO 01/26466 se conocen mezclas de picolin-amidas con otros herbicidas especiales. Los documentos EP 0 381 907, US 5 877116 y EP 0 208 245 describen mezclas sinérgicas de ácidos quinolincarboxílicos o quinclorac y o quinmerac con otros herbicidas. Es deseable básicamente en agentes fitosanitarios elevar la acción específica de un principio activo y aumentar la seguridad de acción. Por tanto la presente invención se basaba en el objetivo de elevar la acción de picolinafeno.

De acuerdo con esto se encontraron las mezclas definidas anteriormente. Además se encontraron agentes herbicidas que contenían estas mezclas, así como procedimientos para su preparación y procedimientos para combatir el crecimiento de plantas indeseado. En los procedimientos mencionados en último lugar es insignificante si los componentes A, B y en caso deseado C se formulan y se esparcen juntos o por separado y en qué sucesión se realiza la aplicación en caso de esparcimiento separado.

Las mezclas de acuerdo con la invención muestran un efecto sinérgico; a este respecto se conserva en general la compatibilidad de los componentes de acción herbicida A) y B) para determinadas plantas de cultivo. Sin embargo puede ser deseable usar un componente C) en una cantidad que muestre un efecto de protección.

El picolinafeno se conoce por el documento EP 447 004.

El quinmerac se conoce por “Agricultural Chemicals”, Book II Herbicides, 1993, página 233.

Las sustancias protectoras del componente C) se conocen por

- B. Hock, C. Fedtke, R.R. Schmidt, 1ª edición, Thieme 1995 (Cloquinocet (página 266));
- Agrow 293 (28.11.97) (Mefenpir);
- Agrow 324 (12.03.99) (Isoxadifeno).

Los principios activos de la presente invención pueden encontrarse o pueden usarse en forma de los enantiómeros puros y también como racematos o mezclas de diastereómeros.

Además pueden usarse los principios activos en forma de sus sales agrícolamente útiles y en tanto que se trate de ácidos carboxílicos igualmente en forma de sus ésteres, tioésteres y amidas agrícolamente útiles.

En general se toman en consideración las sales de aquellos cationes, las sales de adición de ácido de aquellos ácidos o los ésteres, tioésteres y amidas cuyos cationes o aniones o ésteres, tioésteres y amidas que no influyen negativamente en la acción herbicida o la acción de protección.

Se toman en consideración como cationes en particular cationes de metal alcalino tales como litio, sodio o potasio o cationes de metal alcalinotérreo tales como magnesio o calcio. Además pueden usarse cationes orgánicos tales como iones fosfonio, iones sulfonio, preferentemente tri-(alquil C_1-C_4)-sulfonio, tal como trimetilsulfonio, iones sulfoxonio, preferentemente tri-(alquil C_1-C_4)-sulfoxonio. Igualmente se toma en consideración amonio, pudiendo estar sustituido en este caso, si se desea, de uno a cuatro átomos de hidrógeno por alquilo C_1-C_4, hidroxi-alquilo C_1-C_4, alcoxi(C_1-C_4)-alquilo C_1-C_4, hidroxi-alcoxi(C_1-C_4)-alquilo C_1-C_4, fenilo o bencilo, preferentemente amonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, isopropilamonio, diisopropilamonio, tetrabutilamonio, etanolamonio, dietanolamonio, 2-(2-hidroxietoxi)etilamonio, benciltrimetilamonio o benciltrietilamonio.

Los aniones de sales de adición de ácido útiles son esencialmente haluros, tales como fluoruros, cloruros, bromuros o yoduros, nitratos, hidrogenosulfatos, sulfatos, dihidrogenofosfatos, hidrogenofosfatos, fosfatos, metilsulfatos, hidrogenocarbonatos y carbonatos.

Como ésteres se toman en consideración por ejemplo ésteres alquílicos C_1-C_{10} de cadena lineal o ramificados, en particular éster metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico o isooctílico, o ésteres alcoxi(C_1-C_4)-alquílicos C_1-C_4 de cadena lineal o ramificados, en particular éster metoxietílico, etoxietílico o butoxietílico. Los tioésteres son por ejemplo los tioésteres alquílicos C_1-C_{10} de cadena lineal o ramificados, en particular tioéster etílico. Como amidas pueden usarse entre otras metil o dimetilamidas, así como anilidas, tales como por ejemplo la propia anilida o 2-cloroanilida.

Se prefieren aquellas mezclas en las que se encuentra quinmerac como sal de trimetilsulfonio, amonio, sodio, potasio, magnesio o calcio.

Igualmente se prefieren aquellas mezclas en las que el quinmerac está sustituido por sus sales de etanolamonio, dimetanolamonio, metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, isopropilamonio o 2-(2-hidroxietoxi)-etilamonio, sin metil- o dimetilamidas, sus anilidas o 2-cloroanilidas, así como éster metílico, etílico, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, isooctílico, metoxietílico, etoxietílico, butoxietílico o sus tioésteres etílicos.

En otra forma de realización especialmente preferente, la mezcla herbicida de acuerdo con la invención contiene

A) picolinafeno, o su sal agrícolamente útil
y

B) quinmerac así como su sal agrícolamente útil o sus éster, tioéster o amida agrícolamente útil
en una cantidad sinérgicamente eficaz
y

C) una sustancia protectora seleccionada del grupo isoxadifeno, preferentemente “ácido” de isoxadifeno o isoxadifeno-etilo, en particular isoxadifeno-etilo; mefenpir, preferentemente “ácido” de mefenpir o mefenpir-dietilo, en particular mefenpir-dietilo; y cloquintocet, preferentemente “ácido” de cloquintocet, cloquintocet-mexilo o cloquintocet-mexilo x n hidrato (n = 2 a 6), en particular cloquintocet-mexilo.

Las correspondientes preferencias se aplican en analogía a las realizaciones anteriores.

Los componentes A y B se aplican en una cantidad sinérgicamente eficaz, habitualmente se encuentran las proporciones de mezcla de los componentes A) con respecto a B) en una proporción en peso de 1:0,1 a 1:50, preferentemente de 1:0,2 a 1:20.

Si se usa conjuntamente una sustancia protectora C), entonces las proporciones de mezcla de los componentes A) con respecto a B) con respecto a C) se encuentran en una proporción en peso de 1:0,1:0,1 a 1:50:10, preferentemente de 1:0,2:0,2 a 1:20:4.

La presente invención se refiere también a agentes herbicidas que contienen una cantidad de acción herbicida de una mezcla herbicida (que contiene los componentes A) y B) así como en caso deseado C) tal como se ha descrito anteriormente), al menos un vehículo líquido y/o sólido y en caso deseado al menos una sustancia tensioactiva.

Las mezclas herbicidas y los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden combatir muy bien en cultivos tales como maíz, cereales, arroz y soja, en particular en cereales, malas hierbas y céspedes dañados, sin dañar la planta de cultivo; un efecto que se produce sobre todo también con cantidades de aplicación bajas.

Considerando la variedad de procedimientos de aplicación pueden usarse las mezclas herbicidas sinérgicas y los agentes herbicidas de acuerdo con la invención aún en otra serie de plantas de cultivo para la eliminación de plantas indeseadas. Se toman en consideración por ejemplo los siguientes cultivos: *Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris spp. altissima*, *Beta vulgaris spp. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica napus var. napo-brassica*, *Brassica rapa var. silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoinensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica (Coffea canephora*, *Coffea liberica)*, *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum*,

(Gossypium arboreum, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium)*, *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus spp.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spp.*, *Nicotiana tabacum (N.rustica)*, *Olea europaea*, *Oryzasativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spp.*, *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor (s. vulgere)*, *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitisvinifera* y *Zea mays*.

Además, las mezclas herbicidas y los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden usarse también en cultivos que son tolerantes mediante mejora, incluyendo procedimientos de ingeniería genética, contra la acción de herbicidas. Se tienen en cuenta preferentemente plantas de cereales modificadas genéticamente que son resistentes frente a glifosatos o frente a inhibidores de ALS herbicidas, tales como por ejemplo sulfonilureas o imidazolinonas.

Las mezclas de acuerdo con la invención o los agentes herbicidas que contienen a éstas pueden aplicarse por ejemplo en forma de disoluciones acuosas que pueden pulverizarse directamente, polvos, suspensiones, también suspensiones o dispersiones acuosas, oleosas u otras de alto porcentaje, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, productos de espolvoreo, productos para dispersión o granulados mediante pulverización, atomización, espolvoreo, dispersión o vertido.

Las formas de aplicación se refieren a los fines de uso; deberían garantizar en cada caso a ser posible la distribución más fina de los principios activos de acuerdo con la invención.

Los agentes herbicidas contienen los componentes A) y B) así como en caso deseado C) y los coadyuvantes habituales para la formulación de agentes fitosanitarios.

Como aditivos inertes se toman en consideración fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto tal como queroseno o gasóleo, además aceites de alquitrán de hulla así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, bencenos alquilados o sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, cetonas tales como ciclohexanona, disolventes muy polares tales como N-metilpirrolidona o agua.

Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados de emulsión, suspensiones, pastas, polvos humectables o granulados que pueden dispersarse en agua mediante adición de agua. Para la preparación de emulsiones, pastas o dispersiones de aceite pueden homogeneizarse en agua los componentes A), B) y en caso deseado C) como tales o disueltos en un aceite o disolvente, por medio de agentes humectantes, aglutinantes, dispersantes o emulsionantes. Pueden prepararse, sin embargo, también concentrados que estén compuestos de sustancia activa, agentes humectantes, aglutinantes, dispersantes o emulsionantes y eventualmente disolventes o aceite, que sean adecuados para la dilución con agua.

Como sustancias tensioactivas se tienen en consideración las sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido ligninsulfónico, ácido fenolsulfónico, ácido naftalensulfónico y ácido dibutilnaftalensulfónico, así como de ácidos grasos, sulfonatos de alquilo y alquilarilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de lauriléter y sulfatos de alcohol graso, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados así como de glicoléteres de alcohol graso, productos de condensación de naftaleno sulfonados y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftaleno o de los ácidos naftalensulfónicos con fenol y formaldehido, polioxietilenoctilfenoléter, isooctil-, octil- o nonilfenol etoxilado, alquilfenil-, tributilfenilpoliglicoléter, alcoholes de alquilarilpoliéter, alcohol isotridecílico, condensados de óxido de etileno de alcohol graso, aceite de ricino etoxilado, polioxietilenalquiléter o polioxipropilenalquiléter, acetato de poliglicoléter de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, licores de residuos de lignina-sulfito o metilcelulosa.

Los polvos, productos de dispersión y productos de espolvoreo pueden prepararse mediante mezclado o molienda conjunta de la mezcla sinérgica herbicida o de los principios activos individuales con un vehículo sólido.

Los granulados, por ejemplo granulados de recubrimiento, impregnación y homogéneos pueden prepararse mediante unión de los principios activos a vehículos sólidos. Los vehículos sólidos son tierras minerales tales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, creta, bol, loes, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y magnesio, óxido de magnesio, plásticos molidos, fertilizantes, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos vegetales tales como harina de cereales, harina de corteza, madera y cáscara de nuez, polvo de celulosa u otros vehículos sólidos.

Las concentraciones de las mezclas de acuerdo con la invención en las preparaciones listas para su uso pueden variarse en amplio intervalos. En general, las formulaciones contienen aproximadamente del 0,001 % al 98 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 95 % en peso, en particular del 0,5 % al 90 % en peso de principios activos.

Los principios activos de los componentes A) y B) así como en caso deseado C) pueden formularse juntos, sin embargo también por separado y/o pueden esparcirse juntos o por separado sobre las plantas, su hábitat y/o semillas. Preferentemente, los principios activos se aplican simultáneamente. Sin embargo es también posible

esparcir éstos por separado.

Además puede ser útil aplicar las mezclas herbicidas o agentes herbicidas de acuerdo con la invención aún con otros productos fitosanitarios conjuntamente o por separado, por ejemplo con agentes para combatir parásitos u hongos o bacterias fitopatógenos. Es además de interés la miscibilidad con disoluciones de sales minerales que se usan para tratar las deficiencias nutricionales y de oligoelementos. Pueden añadirse también aceites no fitotóxicos y concentrados de aceite.

La aplicación de las mezclas de acuerdo con la invención y agentes herbicidas puede realizarse en el procedimiento de pre-emergencia o en el procedimiento de post-emergencia. Si los principios activos para ciertas plantas de cultivo son menos compatibles, entonces pueden usarse técnicas de esparcimiento en las que los agentes herbicidas se pulverizan con ayuda de los aparatos de pulverización de modo que no se vean afectadas a ser posible las hojas de las plantas de cultivo sensibles, mientras que los principios activos alcancen las hojas de las plantas indeseadas que crecen por debajo o la superficie de suelo descubierta (*post-directed*, *lay-by*).

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se alimentan en el tratamiento de post-emergencia a las plantas particularmente mediante rociado de hojas. A este respecto puede realizarse el esparcimiento, por ejemplo, con agua como vehículo mediante técnicas de rociado habitual con cantidades de caldo de rociado de aproximadamente 100 l/ha a 1000 l/ha. Una aplicación de los agentes en el denominado procedimiento de "*low volume*" y "*ultra-low-volume*" es posible al igual que su aplicación en forma de los denominados granulados.

La cantidad empleada necesaria de una mezcla de principios activos pura, es decir A) y B) así como en caso deseado C) sin coadyuvantes de formulación, asciende según en cada caso la composición de la población vegetal, dependiendo de los estadios de desarrollo de las plantas, de las situaciones climáticas así como de la técnica de aplicación, en general a de 0,001 kg/ha a 3,0 kg/ha, preferentemente de 0,01 kg/ha a 2,5 kg/ha, en particular de 0,01 kg/ha a 1,0 kg/ha de principio activo (p.a.)

La cantidad empleada de picolinafeno asciende por regla general a de 0,01 kg/ha a 0,5 kg/ha de principio activo (p.a.).

La cantidad empleada del componente B) asciende por regla general a de 0,01 kg/ha a 2,0 kg/ha de principio activo (p.a.).

La cantidad empleada del componente C) asciende por regla general a de 0,01 kg/ha a 0,5 kg/ha de principio activo (p.a.).

Ejemplos de aplicación

La aplicación de las mezclas de acuerdo con la invención se realiza en el procedimiento de pre-emergencia o en el procedimiento de post-emergencia (tratamiento de hojas).

Se trataba en parte de ensayos en invernadero y en parte de ensayos al aire libre sobre parcelas pequeñas (en una ubicación con lodo arenoso (pH 6,2 a 7,0) o arcilla arenosa (pH 5,0 a 6,7) como suelo).

Las plantas dañinas tenían diferentes tamaños y estadios de desarrollo, en promedio tenían de 5 a 20 cm dependiendo de la forma de crecimiento.

Los compuestos de acción herbicida de los componentes A) y B) así como en caso deseado de las sustancias protectoras C) se esparcieron sucesiva o conjuntamente, esto último en parte como mezcla en tanque, en parte en formulación acabada. Y concretamente en forma de emulsiones, disoluciones acuosas o suspensiones, sirviendo como medio de distribución agua (300-400 l/ha). En los ensayos al aire libre se realiza el esparcimiento con ayuda de una máquina de rociado de parcelas desplazable.

El periodo de ensayo se extendió durante 3 a 8 semanas, observándose la existencia también aún en tiempos posteriores.

El daño por los agentes herbicidas se evaluó por medio de una escala del 0 % al 100 % en comparación con parcelas control no tratadas. A este respecto, 0 significa sin daño y 100 significa una destrucción completa de las plantas.

En los siguientes ejemplos se muestra la acción de los agentes herbicidas que pueden usarse de acuerdo con la invención, sin excluir la posibilidad de otras aplicaciones.

En estos ejemplos se calculó aquel valor de E según el procedimiento de S.R. Colby (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicid combinations, Weeds, 15, 20 y siguientes (1967)) que puede esperarse con una acción únicamente aditiva de los principios activos individuales.

El cálculo se realiza según

$$E = X + Y - \frac{XY}{100}$$

en la que significan

X = porcentaje de la acción herbicida del componente A) con una cantidad empleada a;

Y = porcentaje de la acción herbicida del componente B) con una cantidad empleada b;

E = acción herbicida que ha de esperarse de los componentes A) + B) con cantidades empleadas a + b (en %);

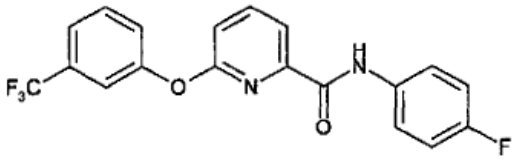
Si el valor observado es mayor que el valor E calculado según Colby, entonces existe una acción sinérgica.

Las mezclas herbicidas de acuerdo con la invención tienen con cantidades empleadas correspondientes en la post-emergencia una acción herbicida más alta de la que se esperaría según Colby basándose en las acciones observadas de los componentes individuales con aplicación única.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla herbicida que contiene

A) picolinafeno (I)



(I)

o sus sales agrícolamente útiles,
y
B) quinmerac
o sus sales agrícolamente útiles o sus ésteres, tioésteres o amidas agrícolamente útiles
en una cantidad sinérgicamente eficaz.

2. Mezcla herbicida según la reivindicación 1, que contiene como componente C) una sustancia protectora seleccionada del grupo isoxadifeno, mefenpir y cloquintocet.

3. Mezcla herbicida según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el componente A) y el componente B) se encuentran en una proporción en peso de 1:0,1 a 1:50.

4. Mezcla herbicida según la reivindicación 2, **caracterizada porque** el componente A), el componente B) y el componente C) se encuentran en una proporción en peso de 1:0,1:0,1 a 1:50:10.

5. Agentes herbicidas que contienen una cantidad de acción herbicida de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, al menos un vehículo líquido y/o sólido inerte y en caso deseado al menos una sustancia tensioactiva.

6. Procedimiento para la preparación de agentes herbicidas según la reivindicación 5, **caracterizado porque** se mezclan el componente A), componente B) y en caso deseado C), al menos un vehículo líquido y/o sólido inerte y en caso deseado una sustancia tensioactiva.

7. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseado, **caracterizado porque** se esparce una mezcla herbicida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 antes, durante y/o tras la emergencia de plantas indeseadas, pudiéndose aplicar los componentes A), B) y en caso deseado C) simultáneamente, juntos o por separado, o sucesivamente.

8. Procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseado de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** se tratan las hojas de las plantas de cultivo y de las plantas indeseadas.