

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 884**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11728977 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2015 EP 2582245**

54 Título: **Composición herbicida sinérgica que contiene clopiralid y florasulam**

30 Prioridad:

17.06.2010 US 355739 P

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

09.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BECKER, JOERG

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 884 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 herbicida sinérgica que contiene clopiralid y florasulam

5 La protección contra malas hierbas y otra vegetación que inhiben el crecimiento de cultivos es un problema recurrente constantemente en agricultura. Para coadyuvar a combatir este problema, los investigadores en el campo de la química sintética han producido una variedad extensa de productos químicos y formulaciones químicas efectivos en el control del indeseado crecimiento mencionado. En la bibliografía se han considerado herbicidas químicos de muchos tipos y hay un gran número de ellos que se usan comercialmente.

10 En algunos casos, los ingredientes herbicidas activos han demostrado ser más eficaces en combinación que cuando se aplican individualmente y a esto se denomina "sinergia". Como se describe en el *Herbicide Handbook* de la Weed Science Society of America, 9ª edición, 2007, pág. 429, "la sinergia (es) una interacción de dos o más factores tal que el efecto cuando se combinan es mayor que el efecto predicho basado en la respuesta de cada factor aplicado separadamente". La presente invención está basada en el descubrimiento de que el clopiralid y el florasulam, ya conocidos individualmente por su eficacia herbicida, manifiestan un efecto sinérgico cuando se aplican en combinación.

15 La presente invención concierne a una mezcla herbicida sinérgica consistente en una cantidad herbicidamente eficaz de (a) clopiralid y (b) florasulam de acuerdo con la reivindicación 1. Las composiciones pueden contener también un coadyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

La presente invención concierne también a un método para controlar el crecimiento de vegetación no deseada de acuerdo con la reivindicación 3, en particular en cultivos de cereales (trigo, cebada, centeno y avena).

20 Clopiralid es el nombre común del ácido 3,6-dicloropiridina 2-carboxílico. Su actividad herbicida se describe en *The Pesticide Manual*, 14ª. Edición, 2006. El clopiralid controla las cosechas anuales y perennes de las familias *Polygonaceae*, *Compositae*, *Leguminosae* y *Umbelliferae* en remolacha azucarera, romolacha de forraje, colza, maíz, cereales, brassicas, cebollas, puerros, fresas y lino, y en terrenos no de hierba y sin cosechar. El clopiralid controla particularmente bien lo siguiente: cardo, cardo borriquero, pata de potro, cosechas de mayo y la especie *Polygonum*.

25 Florasulam es el nombre común de 2',6',8-trifluoro-5-metoxi[1,2,4]triazolo[1,5-c]-pirimidina-2-sulfonanilida. Su actividad herbicida se describe en *The Pesticide Manual*, 14ª. Edición, 2006. Florasulam controla cosechas contaminadas, especialmente de cereales *Galium* y maíz.

30 Se han descrito formulaciones que comprenden clopiralid y florasulam en el documento US 2009/0215797 A1 y G.S. Wells, *Proceedings of the 16ª Australian Weeds Conference*, R.D. van Klinken, V.A. Osten, F.D. Panetta y J.C. Scanlan (eds.), Queensland Weed Society: Brisbane, 2008, 333-335. Además, tales formulaciones están disponibles comercialmente como Torpedo^{MC} de Dow AgroSciences (Indianapolis, IN, USA). Sin embargo, no se ha descrito previamente un efecto sinérgico de mezclas que comprenden clopiralid y florasulam de acuerdo con la reivindicación 1.

35 El término herbicida se usa aquí para significar un ingrediente activo que mata, controla o modifica adversamente de otra forma el crecimiento de plantas. Una cantidad que controla de forma herbicida o vegetativamente eficaz es una cantidad de ingrediente activo que causa un efecto adverso modificador e incluye desviaciones del desarrollo natural, letal, de regulación, desecación, retardo y similares. Los términos plantas y vegetación incluyen semillas germinativas, brotes de plantas emergentes y vegetación establecida.

40 La actividad herbicida la exhiben los compuestos de la mezcla sinérgica cuando se aplican directamente a la planta o al lugar de la planta en cualquier etapa del crecimiento antes del brote de la planta o la emergencia. El efecto observado depende de la especie de planta a controlar, la etapa de crecimiento de la planta, los parámetros de aplicación de la dilución y el tamaño de distribución, el tamaño de partícula de los componentes sólidos, las condiciones ambientales en cuanto a tiempo y uso, el compuesto específico empleado, los coadyuvantes y vehículos específicos, el tipo de suelo, y similares, así como la cantidad de producto químico aplicado. Estos y otros factores se pueden ajustar como es conocido en la técnica para promover una acción herbicida no selectiva o selectiva. Generalmente se prefiere aplicar la composición de la presente invención después de la emergencia a la vegetación no deseada relativamente inmadura para conseguir el máximo control de malas hierbas.

50 En la composición de esta invención, la relación en peso de clopiralid (equivalentes de ácido) a florasulam (ingrediente activo) a la que el efecto herbicida es sinérgico es 12:1.

La cuantía en la que la composición sinérgica se aplica depende del tipo particular de cultivo a controlar, el grado de control requerido y el tiempo y el método de aplicación. En general, la composición de la invención se puede aplicar como una mezcla en la que el florasulam (ingrediente activo) se aplica en cuantía de 2,5 g de i.a./ha si el

clopiralid (equivalentes de ácido) se aplica a 30 g de e.a./ha o a 3,75 g de e.a./ha, si el clopiralid se aplica en cuantía de 45 g de i.a./ha o en cuantía de 5 g de i.a./ha, si el clopiralid se aplica en cuantía de 60 g de e.a./ha.

Los componentes de la mezcla sinérgica de la presente invención se pueden aplicar separadamente o como parte de un sistema herbicida multipartes.

5 La mezcla sinérgica de la presente invención se puede aplicar junto con uno o varios herbicidas para controlar una amplia variedad de vegetación indeseada. Cuando se usa junto con otro u otros herbicidas, la composición se puede formular con el otro o los otros herbicidas mezclados en tanque, o se puede aplicar secuencialmente con el otro o los otros herbicidas. Entre algunos de los herbicidas que se pueden aplicar junto con la composición sinérgica de la presente invención figuran 2,4-D ésteres y aminas, 2,4-MCPA, amidosulfuron, beflubutamid, 10 benazolin, bentazona, bifenox, bromoxinil, butaclor, butafenacil, carfentrazona-etilo, clomequal, clortoluron, cinidon-etilo, clodinafop-propargilo, cianazina, ciclosulfamuron, dicamba, diclofop-metilo, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, diuron, etoxisulfuron, fenoxaprop, fenoxaprop-p-etilo, fenoxaprop-etilo + isoxidifen-etilo, flucarbazona, flucetosulfuron, flufenacet, flumetsulam, flupirsulfuron, flurtamone, imizamethabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazethapir, imazasulfuron, indanofan, yodosulfuron, yodosulfuron-etil-sodio, ioxinil, 15 isoproturon, isoxaben, KIH-845, lactofeno, linuron, MCPA, mecoprop-P, mesosulfuron-etil sodio, metosulam, metribuzin, metsulfuron, metsulfuron-metilo, ortosulfamuron, oxifluorfen, pendimetalin, penoxsulam, picolinafen, pinoxaden, primisulfuron, profluzol, propoxicarbazona, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen etilo, piribenzoxima, piroxsulam, quinmerac, sulfosulfuron, thifensulfuron, thifensulfuron-metilo, topramezona, tralcoxidim, trialsulfuron, tribenuron y tribenuron-metilo.

20 La mezcla sinérgica de la presente invención se puede usar en cultivos tolerantes a inhibidor acetolactato sintasa. La composición sinérgica de la presente invención se puede usar además junto con 2,4-D, glifosato, glufosinato, dicamba o imidazollinonas, en cosechas tolerantes a 2,4-D, tolerantes a glifosato, tolerantes a glucofosinato, tolerantes a dicamba o tolerantes a imidazolinona.

25 Generalmente se prefiere usar la composición sinérgica de la presente invención en combinación con herbicidas que son selectivos a favor de cultivos que se están tratando y que complementan el espectro de cultivos con hierbas malas por estos compuestos en las cuantías de aplicación empleadas. Además se prefiere generalmente aplicar la composición sinérgica de la presente invención y otros herbicidas complementarios al mismo tiempo, como formulación de combinación o como mezcla de tanque.

30 Generalmente la composición sinérgica de la presente invención se puede emplear en combinación con un herbicida conocido seguro, tal como benoxacor, bentiocarb, diciclonon, dietolato, dimepiperato, disulfoton, fenzolorazol-etilo, fencloirim, flurazol, fluxofenim, furilazol, proteína de harpin, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, mefanato, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinil, R29148 y amidas del ácido N-fenil-sulfonilbenzoico, para intensificar su selectividad.

35 En la práctica es preferible usar la composición sinérgica de la presente invención en mezclas que contienen una cantidad herbicidamente eficaz de los componentes herbicidas junto con al menos un coadyuvante o vehículo aceptable desde el punto de vista agrícola. Los coadyuvantes o vehículos adecuados no deben ser fototóxicos para cultivos valiosos, en particular a las concentraciones empleadas al aplicar las composiciones para el control selectivo de malas hierbas presentes y no deben reaccionar químicamente con composiciones herbicidas u otros ingredientes de composiciones. Tales mezclas se pueden diseñar para aplicación directa a la vegetación o su 40 localización, o pueden ser concentrados o formulaciones que normalmente se diluyen antes de la aplicación con vehículos o coadyuvantes adicionales. Pueden ser sólidos tales como, por ejemplo, polvos finos, gránulos, gránulos dispersables en agua, o polvos humedecibles, o líquidos tales como, por ejemplo, concentrados emulsionables, soluciones, emulsiones o suspensiones.

45 Los coadyuvantes y vehículos agrícolas adecuados que son útiles en la preparación de mezclas herbicidas de la invención son bien conocidos por los expertos en la técnica. Entre algunos de estos coadyuvantes figuran, aunque no únicamente, concentrado de aceite de cosecha (aceite mineral (85%) + emulsivos (15%); nonilfenol etoxilado; sal de amonio cuaternario de bencilcocoalquildimetilo; mezcla de hidrocarburo de petróleo, ésteres de alquilo, ácido orgánico y tensioactivo aniónico; alquilpoliglucósido C₉₋₁₁; etoxilado de alcohol fosfatado; alcohol natural primario C₁₂₋₁₆ etoxilado; copolímero de bloque di-s-butilfenol EO-PO: remate polisiloxano-metilo; nonilfenol 50 etoxilado + nitrato de urea amonio; aceite de semilla metilado emulsionado; alcohol tridecílico (sintético) etoxilado (8EO); amina de sebo etoxilada (15EO); PEG(400) dioleato-99.

Entre los vehículos líquidos que se pueden usar figuran agua y disolventes orgánicos. Entre los disolventes orgánicos típicamente usados figuran, no exclusivamente, fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite mineral, disolventes aromáticos, aceites parafínicos, y similares; aceites vegetales tales como aceite de soja, 55 aceite 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 palma, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de sésamo, aceite de atún y

similares; ésteres de los anteriores aceites vegetales; ésteres de monoalcoholes o de alcoholes dihidroxídricos, trihidroxídricos u otros polialcoholes inferiores (que contienen 4-6-hidroxi, tales como estearato de 2-etilhexilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de dioctilo, adipato de di-butilo, ftalato de dioctilo y similares; ésteres de ácidos monocarbónicos, dicarbónicos y policarbónicos y similares. Entre los disolventes orgánicos específicos figuran tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, tricloroetileno, pentacloroetilano, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, propilenglicol monometil éter y ditilenglicol monometil éter, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilalquilamidas, dimetilsulfóxido, fertilizantes líquidos y similares. Para la dilución y los concentrados, generalmente el vehículo elegido es agua.

Entre los vehículos sólidos adecuados figuran talco, arcilla pirofílica, sílice, arcilla attapulguis, arcilla de caolín, kieselguhr, tierra de diatomeas, carbonato cálcico, arcilla de bentonita, tierra de Fuller, cáscara de semilla 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 un agente o varios de superficie activa en las composiciones de la presente invención. Tales agentes se emplean ventajosamente en composiciones sólidas y líquidas, especialmente en las diseñadas para diluirlas con vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y se pueden emplear como agentes emulsivos, agentes humectantes, agentes suspensivos o para otros fines. Se describen tensioactivos convencionalmente usados en el arte de la formulación y que también se pueden usar en las presentes formulaciones en, inter alia, *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual*, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998, y en *Enciclopedia of Surfactants*, vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. El grupo de tensioactivos incluye sales de alquilsulfatos tales como sulfato de dietenolamoniolaurilo; sales de alquilarilosulfonatos, tales como dodecilcenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileo, tales como alcohol tridecílico C₁₆ etoxilado; jabones tales como estearato sódico; sales alquilnaftalensulfonato tales como dibutilnaftalensulfonato sódico, ésteres dialquílicos de sales sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico; ésteres de sorbitol tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de trimetilaminiolaurilo; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres monodialquil y dialquifosfato; aceites vegetales tales como aceite de haba 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 alazor, aceite de sésamo, aceite de atún, y similares; y ésteres de los anteriores aceites vegetales.

Entre otros coadyuvantes comúnmente usados en las composiciones agrícolas figuran agentes compatibilizantes, agentes antiespuma, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de corrosión, colorantes, odorantes, agentes de distribución, coadyuvantes de penetración, agentes de pegajosidad, agentes dispersivos, agentes espesativos, depresivos del punto de congelación, agentes antimicrobianos y similares. Las composiciones pueden contener también otros componentes compatibles, por ejemplo, otros herbicidas, reguladores del crecimiento de plantas, fungicidas, insecticidas y similares, y se pueden formular con fertilizantes líquidos o sólidos, vehículos de fertilizantes en partículas tales como nitrato amónico, urea y similares.

La concentración de los ingredientes activos en la composición sinérgica de la presente invención generalmente es de 0,001 a 98% por ciento en peso. Con frecuencia se emplean concentraciones de 0,01 a 90% en peso. En composiciones diseñadas para empleo como concentrados, los ingredientes activos se presentan generalmente en una concentración de 5 a 98% en peso, preferiblemente de 10 a 90% en peso. Típicamente tales composiciones se diluyen antes de la aplicación con un vehículo inerte tal como agua. Usualmente las composiciones diluidas usualmente aplicadas a las malas hierbas o la zona en que se encuentran contienen en general de 0,0001 a 1 % en peso de ingrediente activo y preferiblemente contienen de 0,001 a 0,05% en peso.

Las presentes composiciones se pueden aplicar a las malas hierbas o a la zona afectada usando pulverizadores para el suelo o aéreos, dispersores y dispositivos para gránulos, añadiendo al agua de riego y por otros métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

Ejemplos

Evaluación de la actividad herbicida después del brote de mezclas en condiciones de campo. Metodología

Estos ensayos se realizaron en Alemania en condiciones de campo. Los objetos de los ensayos se centraron en cebada comercialmente crecida en invierno y arroz de invierno. Los cultivos crecieron usando prácticas de cultivo normales para fertilización, siembra y mantenimiento con el fin de asegurar un buen crecimiento de la cosecha y

5 los cultivos. Los ensayos se realizaron usando metodología de investigación normal. Las parcelas eran de 2,5 a 3 m de ancho por 6 a 10 m de largo. Todos los tratamientos se aplicaron usando un diseño de ensayo de bloque completo al azar con 3 replicaciones por tratamiento. Los sitios de ensayo tenían poblaciones presentes naturalmente de cosechas. El espectro de las hierbas a ensayar incluía, no exclusivamente, *Matricaria inodora*, MATIN, *Myosotis arvensis*, MYOAR y *Centáurea cyanus*, CENCY.

10 Los tratamientos consistieron en productos formulados aplicados en agua. Los volúmenes de aplicación fueron 200 litros por hectárea (l/ha). Toda aplicación se realizó usando pulverizadores bicicleta de precisión usando una base de 3 m usando boquillas de ventilador planas (80° o 110°) para transmitir los tratamientos en las parcelas de ensayo.

10 Evaluación

Las parcelas de ensayo y las parcelas de control se evaluaron en ciego después de la aplicación. Las puntuaciones se basaron en el control visual porcentual (%) de la hierba de ensayo, correspondiendo 0 a que no hay lesión y 100 a muerte completa.

Los datos se recogieron para todos los ensayos y se analizaron usando varios métodos estadísticos.

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

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

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

20 A = eficacia observada del ingrediente activo A a la misma concentración que la usada en la mezcla;

B = eficacia observada del ingrediente activo B a la misma concentración que la usada en la mezcla.

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Control sinérgico fe malas hierbas después de aplicar florasulam + clopiralid después de 45 a 92 días de la aplicación- Ensayo de campo n°.)

Florasulam	Clopiralid	Mala hierba		Mala hierba		Mala hierba	
g de ia/ha	g de ea/ha		CENCY		MATIN		MYOAR
Cantidad		Obs	Esperado*	Obs	Esperado*	Obs	Esperado*
2,5	0	20	-	60	-	50	-
3,25	0	40	-	67	-	50	-
5	0	70	-	53	-	67	-
0	30	37	-	0	-	0	-
0	45	57	-	50	-	0	-
0	60	73	-	58	-	0	-
2,5	30	83	49,6	67	60	70	50
3,75	45	92	74,2	93	83,5	73	50
5	60	93	91,9	99	80,26	93	67

25

CENCY *Centáurea cyanus* (aciano)

MARIN *Matricaria inodora* (manzanilla marítima)

MYOAR *Myosotis arvensis* (nomeolvides)

Obs -Control porcentual observado

Esperado - Control porcentual esperado según la ecuación de Colby.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla herbicida sinérgica que consiste en una cantidad eficaz como herbicida de (a) clopiralid y (b) florasulam como formulación en agua, en la que la relación ponderal de clopiralid (equivalentes de ácido) a florasulam (ingrediente activo) es de 12:1.
- 5 2. Una composición herbicida que comprende una cantidad eficaz como herbicida de la mezcla herbicida sinérgica de la reivindicación 1 y un coadyuvante o vehículo aceptable agrícolamente.
3. Un método para controlar vegetación indeseable que comprende poner en contacto la vegetación o el sitio de su localización con una cantidad eficaz como herbicida de la mezcla herbicida sinérgica de la reivindicación 1, en el que se aplica florasulam (ingrediente activo) en cuantía de 2,5 g de i.a./ha si se aplica clopiralid (equivalentes de ácido) en cuantía de 30 g de e.a./ha o en cuantía de 3,75 g de i.a./ha si se aplica clopiralid en cuantía de 45 g de e.a./ha o en cuantía de 5 g de i.a./ha si se aplica clopiralid en cuantía de 60 g de e.a./ha, y en el que la vegetación no deseada es *Centaurea cyanus* (aciano), *Matricaria inodora* (manzanilla marítima) o *Myosotis arvensis* nomeolvides).
- 10