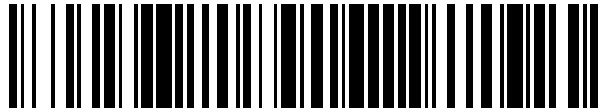


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 177**

21 Número de solicitud: 201630807

51 Int. Cl.:

**A01N 47/36** (2006.01)

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/90** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**14.06.2016**

30 Prioridad:

**16.06.2015 PT 108561**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**16.12.2016**

71 Solicitantes:

**SAPEC AGRO, S.A. (100.0%)**

**Alameda dos Oceanos, lote 1.06.1.1 3º A. Parque**

**Das Nações**

**1990-207 Lisboa PT**

72 Inventor/es:

**NEVES, José Fernando Trindade Dos Santos y**

**VASCONCELOS DUARTE, António Manuel**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **Mezcla herbicida**

57 Resumen:

La presente invención proporciona una mezcla herbicida sinérgica que comprende yodosulfurón-metilo (compuesto I) o sus sales, florasulam (compuesto II) o sus sales y diflufenicán (compuesto III). La presente invención también se refiere a un procedimiento para controlar malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno mediante la aplicación de dicha mezcla.

ES 2 594 177 A2

## DESCRIPCIÓN

Mezcla herbicida

### 5 **Campo de la invención**

Esta invención pertenece al campo de la protección de cultivos, y se refiere específicamente a una mezcla herbicida sinérgica que comprende yodosulfurón-metilo o sus sales, florasulam o sus sales y diflufenicán, y a la preparación y el uso de dicha mezcla para el control de las malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno.

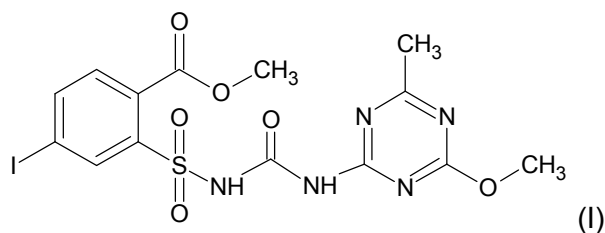
### **Antecedentes de la invención**

En el área de la protección de cultivos, el uso de una sustancia activa para el control de malas hierbas puede hacerse cada vez más difícil con el tiempo, debido a la aparición de resistencia en relación con el herbicida usado. Esto conduce a una pérdida de eficacia en el control de malas hierbas y, en consecuencia, a una pérdida en la rentabilidad y el rendimiento del cultivo.

Una forma muy bien conocida y ampliamente usada para abordar este problema es usando una combinación de diferentes sustancias activas con diferentes mecanismos de acción bioquímicos.

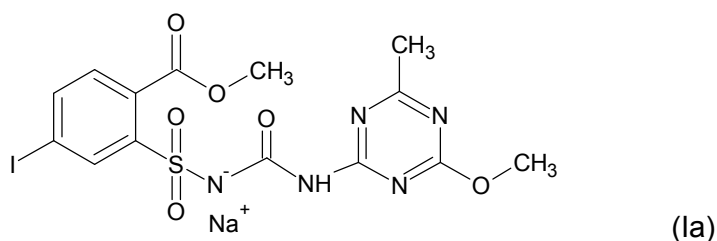
Sin embargo, la combinación de una pluralidad de sustancias activa frecuentemente causa problemas de incompatibilidad física o biológica, que pueden dar como resultado, por ejemplo, la falta de estabilidad física de la formulación, la degradación de una o más sustancias activas con el tiempo, el antagonismo en cuanto a eficacia biológica o efectos fitotóxicos en el cultivo.

El compuesto (I), yodosulfurón-metilo (IUPAC: 4-yodo-2-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamoilsulfamoil]benzoato de metilo) cuya fórmula estructural es:



es una sustancia activa herbicida descrita en la patente europea EP 0574418.

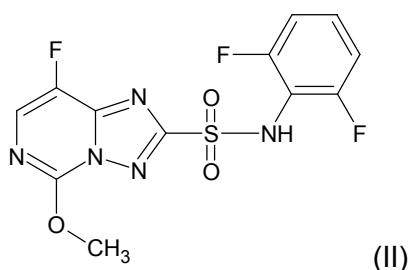
- 5 Se usa preferiblemente el yodosulfurón-metilo en forma de su sal de sodio (yodosulfurón-metilo-sodio), que tiene la fórmula (Ia):



- 10 El yodosulfurón-metilo-sodio es una sulfonilurea que actúa inhibiendo la biosíntesis de aminoácidos esenciales de plantas susceptibles a través de la inhibición de la enzima acetolactato sintasa (ALS).

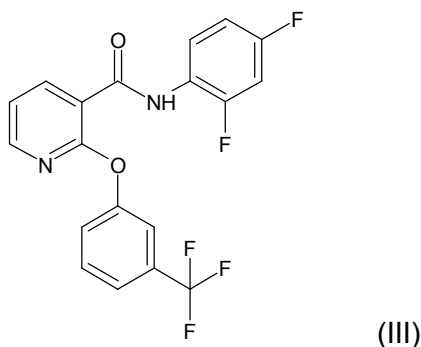
Se conoce bien su uso temprano tras el afloramiento (con respecto a tanto el cultivo como  
 15 las malas hierbas) en trigo. Las malas hierbas controladas son raigrás (*Lolium rigidum*),  
 avena loca (*Avena spp*), *Phalaris* anual (*Phalaris paradoxa*) y varias malas hierbas de hoja  
 ancha.

El compuesto (II), florasulam (IUPAC: 2',6',8-trifluoro-5-metoxi[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-  
 20 sulfonilida), dado a conocer en la patente europea EP 0343752, tiene la siguiente fórmula  
 estructural:



El florasulam es una triazolopirimidinsulfonanilida usada tras el afloramiento en cereales, para el control de malas hierbas de hoja ancha, que actúa inhibiendo la acetolactato sintasa (ALS).

- 5 El compuesto (III), diflufenicán, (IUPAC: 2',4'-difluoro-2-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*m*-toliloxi)nicotinilida), dado a conocer en la patente europea EP 053011, tiene la siguiente fórmula estructural:



10

El diflufenicán es una piridincarboxamida que puede usarse antes o tras el afloramiento en cereales para controlar malas hierbas de hoja ancha y que actúa inhibiendo la fitoeno deshidrogenasa, una enzima clave en la biosíntesis de carotenoides, que son los pigmentos responsables de la absorción de luz para la fotosíntesis.

15

Hay documentos de patente que se refieren al uso de las sustancias activas mencionadas anteriormente en la composición de mezclas herbicidas:

La patente europea EP 0831707 B1 se refiere a combinaciones de ésteres del ácido 4-yodo-  
 20 2-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamoilsulfamoil]benzoico, en particular yodosulfurón-  
 metilo y sus sales, con otra sustancia activa seleccionada de un grupo que incluye  
 diflufenicán. La patente da a conocer un ejemplo de una acción sinérgica contra *Lolium*  
*multiflorum*, en el que la adición de 13 g/ha de diflufenicán (que hasta una dosis de 25 g/ha  
 no mostró actividad herbicida) a 10 g/ha de yodosulfurón metilo proporcionó un aumento de  
 25 eficacia en el control de malas hierbas de desde el 60% hasta el 98%, que sólo pudo  
 lograrse usando 20 g/ha de yodosulfurón metilo.

La patente europea EP 2033521 B1 se refiere a mezclas de yodosulfurón-metilo y sus sales  
 con florasulam. La patente da a conocer un ejemplo de una acción sinérgica contra *Veronica*  
 30 *hederifolia*, en la que la adición de 2,5 g/ha de yodosulfurón metilo sodio (que solo no mostró

actividad herbicida) a 4 g/ha de florasulam dio como resultado un aumento de eficacia de desde el 60% hasta el 65%.

5 La solicitud de patente EP 2095712 A1 se refiere a combinaciones de diflufenicán con florasulam. La patente presenta un ejemplo de acción sinérgica contra *Lolium multiflorum*, en el que ni el uso de 9 g/ha de diflufenicán ni el uso de 0,5 g/ha de florasulam mostró actividad herbicida, pero la combinación de 9 g/ha de diflufenicán con 0,5 g/ha de florasulam dio como resultado una eficacia del 30%.

10 La solicitud de patente WO 2003/073854 se refiere combinaciones de herbicidas ternarias que comprenden mesosulfurón, yodosulfurón-metilo y un tercer componente seleccionado de una lista de 57 sustancias activas que comprenden florasulam y diflufenicán.

15 Ninguno de los documentos de la técnica anterior da a conocer la mezcla de las sustancias activas (I), (II) y (III).

Hay una necesidad de mezclas que permitan un control de malas hierbas más amplio, especialmente para las menos sensibles, con una tasa de aplicación tan baja como sea posible con el fin de optimizar su impacto toxicológico, ecotoxicológico y medioambiental, y  
20 con varias aplicaciones que dan como resultado una solución económica para el usuario.

### Resumen de la invención

La invención se refiere a una nueva mezcla herbicida sinérgica que comprende  
25 yodosulfurón-metilo o sus sales, florasulam o sus sales y diflufenicán.

En una realización de la invención, el intervalo de concentración de yodosulfurón es de desde el 4,0% m/m hasta el 6,3% m/m, el intervalo de concentración de florasulam es de desde el 1,6% m/m hasta el 2,5% m/m, y el intervalo de concentración de diflufenicán es de  
30 desde el 32% m/m hasta el 50% m/m.

En una realización preferida de la invención, la mezcla herbicida comprende el 5% m/m de yodosulfurón, el 2% m/m de florasulam y el 40% m/m de diflufenicán.

35 La mezcla según la invención puede comprender además un protector, cloquintocet-mexilo (IUPAC: (5-cloroquinolin-8-iloxi)acetato de 1-metilhexilo).

En una realización de la invención, el intervalo de concentración de cloquintocet-mexilo es de desde el 8,0% m/m hasta el 12,5% m/m.

5 La invención también se refiere al uso de dicha mezcla para el control de malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno (trigo duro y blando, cebada, avena, triticale y centeno) seleccionados del grupo que comprende *Anagallis arvensis*, *Anthemis* spp., *Galium aparine*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Matricaria chamomilla*, *Papaver rhoeas*, *Picris echioides*, *Poa annua*, *Rumex crispus*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media* y *Veronica* spp.

10

La invención se refiere además a un procedimiento para controlar malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno (trigo duro y blando, cebada, avena, triticale y centeno), caracterizado porque comprende una etapa de aplicar sobre las malas hierbas o sobre el suelo sobre el que crecen una mezcla de yodosulfurón metilo o sus sales, florasulam o sus sales y diflufenicán.

15

En un aspecto de la invención, el procedimiento se caracteriza por aplicar de 7,5 g/ha a 10 g/ha de yodosulfurón; de 3 g/ha a 4 g/ha de florasulam y de 60 g/ha a 80 g/ha de diflufenicán.

20

### **Descripción detallada de la invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar una mezcla de sustancias activas herbicidas con alta eficacia en el control de malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno (trigo duro y blando, cebada, avena, triticale y centeno) seleccionados del grupo que comprende *Anagallis arvensis*, *Anthemis* spp., *Galium aparine*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Matricaria chamomilla*, *Papaver rhoeas*, *Picris echioides*, *Poa annua*, *Rumex crispus*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media* y *Veronica* spp.

25

30 Sorprendentemente, se encontró que mediante la combinación de yodosulfurón-metilo (compuesto I) o su sal de sodio (compuesto Ia) con florasulam (compuesto II) y diflufenicán (compuesto III), se observa un efecto sinérgico en la eficacia biológica, dando como resultado un aumento inesperado en la eficacia en comparación con la eficacia de cada uno de los principios activos.

35

Este efecto sinérgico permite tasas de aplicación inferiores o un aumento de la acción

herbicida con las mismas tasas de aplicación, lo que da como resultado un procedimiento económicamente ventajoso para el usuario, y que es también más favorable desde un punto de vista ecológico.

- 5 A menos que se establezca lo contrario, todas las concentraciones de sustancias activas a las que se hace referencia en esta solicitud se expresan como porcentaje en masa (% m/m).

Para los fines de establecer la concentración de sustancia activa en la mezcla y la tasa a la que va a usarse por hectárea, la sustancia activa yodosulfurón-metilo (I) o su sal de sodio  
10 (Ia) se expresan como yodosulfurón, teniendo en cuenta que 5,00 g de yodosulfurón corresponden a 5,14 g de yodosulfurón-metilo o 5,36 g de yodosulfurón-metilo sodio.

En una realización de la invención, el intervalo de concentración de yodosulfurón es de desde el 4,0% hasta el 6,3%, el intervalo de concentración de florasulam es de desde el  
15 1,6% hasta el 2,5%, y el intervalo de concentración de diflufenicán es de desde el 32% hasta el 50%.

En una realización preferida de la invención, la mezcla herbicida comprende el 5% de yodosulfurón, el 2% de florasulam y el 40% de diflufenicán.

20 La mezcla según la invención puede comprender además un protector para prevenir el efecto fitotóxico sobre los cultivos que van a protegerse, sin una influencia significativa en la acción herbicida sobre las malas hierbas que van a controlarse químicamente. En la presente invención, el antídoto usado es cloquintocet-mexilo (IUPAC: (5-cloroquinolin-8-  
25 iloxi)acetato de 1-metilhexilo).

En una realización de la invención, el intervalo de concentración de cloquintocet-mexilo es de desde el 8,0% hasta el 12,5%.

- 30 La mezcla según la invención puede presentarse en forma de un polvo humectable (WP), gránulos dispersables en agua (WG), una suspensión acuosa (SC) o una suspensión en aceite (OD).

Las formulaciones se preparan de una manera conocida, por ejemplo, mezclando las  
35 sustancias activas con los otros coformulantes seleccionados de dispersantes, agentes humectantes, agentes disgregantes, estabilizadores, modificadores del pH y la viscosidad,

cargas y combinaciones de los mismos.

Dispersantes preferidos son, por ejemplo, lignosulfonatos de sodio o calcio (Borresperse® Ca, Borresperse® Na o Ufoxane® 3A, disponibles comercialmente de Borregaard), condensados de naftalenosulfonato de sodio-formaldehído (Supragil® MNS/90 disponible comercialmente de Rhodia), fenilsulfonatos de sodio (Supragil® GN, disponible comercialmente de Rhodia), triestirilfenoles etoxilados y/o propoxilados (Soprophor® BSU, Soprophor® S/40, Soprophor® TSP, Soprophor® 4D384, disponibles comercialmente de Rhodia) y policarboxilatos (Geropon® T36, disponible comercialmente de Rhodia).

Agentes humectantes preferidos son, por ejemplo, sulfosuccinatos (Geropon® SDS, disponible comercialmente de Rhodia) y sales de alquilnaftalenosulfonato (Supragil® WP, disponible comercialmente de Rhodia, o Morwet® IP, disponible comercialmente de AkzoNobel).

Agentes disgregantes son, por ejemplo, sulfato de amonio y acetato de sodio anhidro.

Las formulaciones pueden contener además modificadores del pH (como, por ejemplo, ácido cítrico) y cargas (por ejemplo, caolín o sílice).

Las tasas de aplicación de la mezcla según la invención son de desde 7,5 g/ha hasta 10 g/ha de yodosulfurón, desde 3 g/ha hasta 4 g/ha de florasulam y desde 60 g/ha hasta 80 g/ha de diflufenicán.

#### Ejemplo de formulación

Como ejemplo, se lleva a cabo una formulación en forma de gránulos dispersables en agua (WG) usando la siguiente composición y procedimiento:

Componente	% m/m
Yodosulfurón-metilo-sodio (compuesto Ia), equivalente al 5,0% de yodosulfurón	5,4
Florasulam (compuesto II)	2,0
Diflufenicán (compuesto III)	40,0
Cloquintocet-mexilo	10,0



Morwet® IP (isopropilnaftalenosulfonato de sodio)	1,0
Supragil® MNS/90 (condensado de naftalenosulfonato de sodio-formaldehído)	3,0
Geropon® T36 (policarboxilato de sodio)	6,0
Ufoxane® 3A (lignosulfonato de sodio)	6,0
Sipernat® 22S (sílice)	2,0
Acetato de sodio anhidro	15,0
Ácido cítrico	1,5
Caolín	Hasta el 100%

Se mezclan los compuestos I, II, III, y cloquintocet-mexilo y posteriormente se muelen en un molino de chorro, hasta que se obtiene un tamaño de partícula suficientemente fino (aproximadamente el 95% de las partículas por debajo de 10  $\mu\text{m}$ ).

5

Se añade la mezcla anterior a los constituyentes restantes enumerados en la tabla anterior, y se mezclan todos los componentes en una mezcladora adecuada (por ejemplo mezcladora Nautamix).

10 Se añade agua (el 5-20% de la masa de sólidos) a la mezcla anterior con el fin de formar una "pasta" homogénea, que después de eso se alimenta a una prensa extrusora de tipo "cesta", en donde se fuerza el material a través de un tamiz perforado (de 0,7 mm a 1 mm de diámetro) mediante paletas de extrusión.

15 Se alimentan gránulos húmedos de la prensa extrusora al esferonizador, en donde una placa giratoria produce colisiones de los gránulos contra las paredes del equipo y contra otros gránulos, dando como resultado su deformación plástica, formando esferas.

20 El producto resultante se seca con una corriente de aire caliente en una secadora de lecho fluidizado.

Alternativamente, la combinación de las sustancias activas según la invención puede presentarse, por ejemplo, en forma de polvos humectables, suspensiones en agua o aceite o emulsiones, aplicadas mediante pulverización tras dilución con agua.

25

La formulación se aplica diluyéndola en agua y pulverizando un volumen de desde 200

hasta 400 litros de la suspensión o emulsión resultante por hectárea.

Efecto sinérgico

5 Para cuantificar el efecto sinérgico resultante de la asociación de sustancias activas, se usó el método descrito por Colby (Colby, SR, "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide compositions", Weeds 15, págs. 20-22, 1967), según el cual la eficacia esperada (EE) para la mezcla de los principios activos, determinada según la fórmula de Colby:

10

$$EE = x + y - (xy)/100$$

en la que:

15 - EE es el % de eficacia esperada usando la mezcla de sustancias activas A y B a las concentraciones a y b;

- x es el % de eficacia usando la sustancia activa A a la concentración a;

20 - y es el % de eficacia usando la sustancia activa B a la concentración b;

se compara con la eficacia observada experimentalmente.

25 Para una mezcla de tres sustancias activas A, B y C, la referencia mencionada anteriormente presenta una modificación de la fórmula de Colby según la cual la eficacia esperada (EE) se determina mediante:

$$EE = x + y + z - (xy+xz+yz)/100 + (xyz)/10000$$

30 en la que:

-x e y son tal como se definieron anteriormente;

-z es el % de eficacia usando la sustancia activa C a la concentración c;

35

- EE es el % de eficacia esperada usando la mezcla de sustancias activas A, B y C a las

concentraciones a, b y c;

Si la eficacia observada (E) supera la esperada (calculada) (EE), la mezcla muestra un efecto sinérgico.

5

El solicitante realizó pruebas en condiciones controladas en las que se evaluaron los resultados de la aplicación de cada una de las sustancias activas y la mezcla ternaria obtenida según el ejemplo de formulación sobre *Galium aparine* y *Papaver rhoeas*.

10

Las pruebas se realizaron en un invernadero con temperatura, humedad e iluminación controladas, con el fin de simular días con 16 horas de luz. Se hicieron germinar las malas hierbas en macetas de 15 cm de diámetro colocadas aleatoriamente en el invernadero, se recolocaron 14 días tras la aplicación con el fin de minimizar las variaciones en las condiciones de crecimiento de las malas hierbas.

15

Se llevaron a cabo los tratamientos diluyendo las formulaciones en agua y aplicando las suspensiones acuosas así obtenidas mediante pulverización a una tasa de 200 l/ha.

Se evaluaron los resultados de eficacia 28 días tras la aplicación de los tratamientos.

20

Los resultados de prueba se trataron usando las fórmulas anteriores y se muestran en las tablas A y B (por motivos de tratamiento matemático las eficacias del 0% se convirtieron en el 0,1%).

25

TABLA A

<u>Eficacia contra <i>Galium aparine</i> tras 28 días</u>			
Sustancia activa	Tasa de sustancia activa, g/ha	Eficacia (%)	
		Observada	Esperada
Florasulam (II)	2,0	<b>0,1%</b>	
Yodosulfurón metilo (I)	5,0	<b>17%</b>	
Diflufenicán(III)	40,0	<b>25%</b>	
I + II + III	5,0+2,0+40,0	<b>45,3%</b>	<b>37,8%</b>

TABLA B

<u>Eficacia contra <i>Papaver rhoeas</i> tras 28 días</u>			
Sustancia activa	Tasa de sustancia activa, g/ha	Eficacia (%)	
		Observada	Esperada
Florasulam (II)	1,0	<b>35%</b>	
Yodosulfurón metilo (I)	2,5	<b>52%</b>	
Diflufenicán(III)	20,0	<b>10%</b>	
I + II + III	2,5+1,0+20,0	<b>77%</b>	<b>71,9%</b>

Veintiocho días tras el tratamiento, la eficacia observada era, en ambos casos, superior a la eficacia esperada en aproximadamente el 8%. Por tanto, puede concluirse así que la mezcla según la invención presenta un efecto sinérgico que da como resultado un aumento inesperado en la eficacia en el combate de malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno.

## REIVINDICACIONES

1. Mezcla herbicida sinérgica caracterizada porque comprende yodosulfurón metilo o sus sales, florasulam o sus sales y diflufenicán.  
5
2. Mezcla herbicida según la reivindicación 1, caracterizada porque:
  - el intervalo de concentración de yodosulfurón es de desde el 4% m/m hasta el 6,3% m/m;
  - 10
  - el intervalo de concentración de florasulam es de desde el 1,6% m/m hasta el 2,5% m/m;
  - el intervalo de concentración de diflufenicán es de desde el 32% m/m hasta el 50% m/m.
  - 15
3. Mezcla herbicida según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque comprende además cloquintocet-mexilo.
- 20 4. Mezcla herbicida según la reivindicación 3, caracterizada porque el intervalo de concentración de cloquintocet-mexilo es de desde el 8,0% m/m hasta el 12,0% m/m.
5. Mezcla herbicida según la reivindicación 2, caracterizada porque comprende el 5,0% m/m de yodosulfurón, el 2% m/m de florasulam y el 40% m/m de diflufenicán.  
25
6. Uso de la mezcla herbicida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para el control de malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno (trigo duro y blando, cebada, avena, triticale y centeno) seleccionados del grupo que comprende *Anagallis arvensis*, *Anthemis* spp., *Galium aparine*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Matricaria chamomilla*, *Papaver rhoeas*, *Picris echioides*, *Poa annua*, *Rumex crispus*, *Sinapis arvensis*, *Stellaria media* y *Veronica* spp.  
30
7. Procedimiento para el control de malas hierbas en cultivos de cereales de primavera e invierno (trigo duro y blando, cebada, avena, triticale y centeno), caracterizado porque comprende una etapa de aplicar sobre las malas hierbas o sobre el suelo sobre el que crecen una mezcla de yodosulfurón metilo o sus sales, florasulam o sus  
35

sales y diflufenicán.

- 5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por la aplicación de 7,5 g/ha a 10 g/ha de yodosulfurón; de 3 g/ha a 4 g/ha de florasulam y de 60 g/ha a 80 g/ha de diflufenicán.