



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 652 538

61 Int. Cl.:

A01N 47/38 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01) A01P 13/00 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.02.2005 E 14190704 (8)
97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 27.09.2017 EP 2842426

(54) Título: Herbicidas a base de una tien-3-il-sulfonilamino(tio)-carbonil-triazolin(ti)ona sustituida y un inhibidor de 4-HPPD

(30) Prioridad:

05.03.2004 DE 102004010813

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.02.2018**

(73) Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%) Alfred-Nobel-Strasse 50 40789 Monheim am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

DOLLINGER, MARKUS; SANTEL, HANS-JOACHIM; HACKER, ERWIN Y GESING, ERNST

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Herbicidas a base de una tien-3-il-sulfonilamino(tio)-carbonil-triazolin(ti)ona sustituida y un inhibidor de 4-HPPD

La invención se refiere a herbicidas, combinaciones sinérgicas de principios activos, que contienen las tien-3-il-sulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(ti)onas conocidas por un lado y uno o varios compuestos de acción herbicida conocidos por otro lado, y dado el caso de manera adicional un compuesto mejorador de la compatibilidad con las plantas de cultivo y pueden usarse con un éxito especialmente bueno para combatir malas hierbas en distintos cultivos de plantas útiles o también para combatir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en el ámbito semiselectivo y no selectivo.

Las tien-3-il-sulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(ti)onas sustituidas se conocen como herbicidas efectivos (véase el documento. WO-A-01/05788). También se conocen herbicidas que contienen estos compuestos y otros herbicidas conocidos o protectores (véanse el documento WO-A-03/026427 y el documento WO-A-03/026426). Sin embargo, la acción de estos herbicidas no es muy satisfactoria en todas las condiciones.

Sorprendentemente se encontró ahora que una serie de principios activos de la serie de las tien-3-il-sulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(ti)onas sustituidas, con la aplicación conjunta con determinados compuestos de acción herbicida, muestran efectos sinérgicos con respecto a la acción contra malas hierbas y pueden usarse especialmente de manera ventajosa como preparaciones de combinación ampliamente eficaces para combatir de manera selectiva malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en cultivos de plantas útiles, tales como por ejemplo en algodón, cebada, patatas, maíz, colza, arroz, centeno, soja, girasol, trigo, caña de azúcar y remolacha azucarera, pero también para combatir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en el ámbito semiselectivo y no selectivo.

Son objeto de la invención agentes herbicidas, caracterizados por un contenido efectivo en una combinación de principios activos que se compone de

(a) una tien-3-il-sulfonilaminocarboniltriazolinona de fórmula (1-2)

25 y

30

35

40

5

10

15

20

(b) el compuesto (B.2)

y dado el caso de manera adicional

(c) un compuesto que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos: 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metilhexílico del) ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo), ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (dicloromid), N-(4-metil-fenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)-urea (daimurón), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidin (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3- carboxílico (fenclorazol-etilo), éster metílico del ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-met-oxi)-a-trifluoro-acetofenonoxima (fluxofenim), 3-dicloro-acetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furilazol), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo), ácido (4-cloro-2-metil-fenoxi)-acético (MCPA), ácido (+-)-2-(4-cloro-2-metil-fenoxi)-propanoico (mecoprop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo), 2-di-clorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191, Nº de registro de CAS 96420-72-3), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetonitrilo (oxabetrinilo), 2,2-di-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-

dicloroacetilo 2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), N-ciclopropil-4-[[(2-metoxi-5-metil-benzoil)-amino]-sulfonil]-benzamida, N-[[(4-metilaminocarbonil-amino)-fenil]-sulfonil-2-metoxi-benzamida y compuestos de la siguiente fórmula (II),

$$H \xrightarrow{R^{21}} SO_2 \xrightarrow{H} R^{22}$$
 (II)

5 en la que

15

25

30

35

R²¹ y R²² tienen el significado indicado en la siguiente tabla,

R ²¹	R ²²
ciclo-propilo	2-OCH ₃
ciclo-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
etilo	2-OCH ₃
iso-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
iso-propilo	2-OCH ₃

El principio activo B.2 se conoce por el documento WO 01/74785.

Los compuestos del grupo (c) son así mismo compuestos conocidos, que se conocen por ejemplo de Pesticide Manual, 13ª edición, editor: C.D.S. Tomlin, 2003.

Se prefieren entre los principios activos del grupo (c) benoxacor, mefenpir, fenclorazol, isoxadifen, cloquintocet y sus ésteres alquílicos C_1 - C_{10} , en particular benoxacor (S 4-1), mefenpir-dietilo (S 1-1), fenclorazol-etilo (S 1-6), isoxadifen-etilo (S 1-9), cloquintocet-mexilo (S 2-1), y el compuesto (S 3-1).

Las siguientes dos combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se citan debido a sus propiedades especialmente ventajosas para combatir malas hierbas, especialmente en cultivos de maíz y de cereales:

En la mayoría de los casos se prefieren las siguientes combinaciones de dos con los principios activos preferidos del grupo (c)

20 En todas las combinaciones de principios activos enumeradas de manera explícita anteriormente con y sin uso de protectores pueden sustituirse los compuestos de fórmula (1-2) también por sus sales, en particular su sal de sodio.

Estas mezclas presentan además en parte ventajas adicionales, que se expresan en mejores propiedades de la formulación de principio activo, tal como por ejemplo actividad o estabilidad en almacenamiento.

A todas las combinaciones de principios activos enumeradas individualmente se les puede añadir dado el caso para la mejora de las propiedades de acción frente a las malas hierbas y/o la mejora de la selectividad frente a las plantas de cultivo, uno de los siguientes herbicidas, que se conocen del e-Pesticide Manual of te British Crop Protection council, 2002-2003, 12ª edición, Editor C.D.S. Tomlin, por el documento WO 03/026426 o las citas bibliográficas indicadas:

acetoclor (C.1), acifluorofen, acifluorofen-sodio (C.2), aclonifen (C.3), alaclor (C.4), aloxidim (C.5), aloxidim-sodio, (C.6), ametrina (C.7), amicarbazona (C.8), amidosulfuron (C.9), amitrol (C.10), anilofós (C.11), asulam (C.12) y asulam-sodio (C.13), atrazina (C.14), azafenidina (C.15), azimsulfuron (C.16), beflubutamida (C.17), benazolina (C.18) y benazolina-etilo (C.19), benfluralina (C.20), benfuresato (C.21), bensulfuron-metilo (C.22), bentazona (C.23), bentiocarb (C.24), benzfendizona (C.25), benzobiciclona (C.26), benzofenap (C.274), bispiribac-sodio (C.27), bromacil (C.28), bromobutida (C.29), bromofenoxim (C.30), bromoxinil (C.31), bromoxinil-heptanoato (C.32), bromoxinil-octanoato (C.33), bromoxinil-potasio (C.34), butaclor (C.35), butafenacil (C.36), butralina (C.37), butroxidim (C.38), butilato (C.39), cafenstrol (C.40), carbetamida (C.41), carfentrazona-etilo (C.42), clometoxifen (C.43), cloroidazona (C.44), cloroimuron-etilo (C.45), cloronitrofen (C.46), clorotoluron (C.47), clorosulfuron (C.48), cinidon-etilo (C.50), cinmetilina (C.51), cinosulfuron (C.52), clefoxidim (C.53),

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

cletodim (C.54), clodinafop-propargilo (C.55), clomazona (C.56), clomeprop (C.57), clopiralid (C.58), cloransulammetilo (C.59), cumiluron (C.60), cianazina (C.61), Ciclosulfamuron (C. 62); cicloxidim (C.63), cihalofop-butilo (C.64), 2,4-D (C.65) y sus sales (C.66), aminas (C.67) y ésteres (C.68), desmedifam (C.69), dicamba (C.70) y sus sales (C.71), dicamba-diolamina (C.72), diclobenil (C.73), dicloroprop-P (C.74), diclofop-metilo (C.75), diclosulam (C.76), difenzoguat (C.77), difenzoguat metilsulfato (C.78), diflufenican (C.79), diflufenzopir (C.80), dimefuron (C.81), dimepiperato (C.82), dimetaclor (C.83), dimetametrina (C.84), dimetenamida (C.85), dimetenamida-P (C.86), dimexiflam (C.87), diquat-dibromuro (C.88), ditiopir (C.89), diuron (C.90), dimron (C.91), EPTC (C.92), esprocarb (C.93), etalfluralina (C.94), etametsulfuron-metilo (C.95), etofumesato (C.96), etoxifen (C.97), etoxisulfuron (C.98) y su sal de sodio (C.99), etobenzanida (C.100), fenoxaprop-P-etilo (C.101), fentrazamida (C.102), flamprop-M-metilo (C.103) y -M-isopropilo (C.104), flazasulfuron (C.105), florasulam (C.106), fluazofop-P-etilo (C.107), fluazifop-P-butilo (C.108), flucarbazona-sodio (C.109), fluazolato (C.110), flufenacet (C.111), flufenpir (C.112), flumetsulam (C.113), flumicloracpentilo (C.114), flumioxazina (C.115), flumipropina (C.116), fluometuron (C.117), fluorocloroidona (C.118), fuoroglicofen-etilo (C.119), flupoxam (C.120), flupropacilo (C.121), flupirsulfuron-metilo (C.122) y su sal de sodio (C.123), flurenol (C.124), fluroxipir (C.125) y sus ésteres (C.126) tales como fluroxipir-meptilo (C.127), flurtamona (C.128), flutiacetmetilo (C.129), fomesafen (C.130), foramsulfuron (C.131), glufosinato (C.132), flufosinato-amonio (C.133), glifosato (C.134), glifosato-amonio (C.135), glifosato-isopropilamonio (C.136), glifosato-sodio (C.137), glifosato-trirriesio (C.138), halosulfuron-metilo (C.139), haloxifop (C.140), -metilo (C.141), -P-metilo (C.142), - etoxietilo (C.143) o -butilo (C.144), hexazinona (C.145), imazametabenz-metilo (C.146), imazamox (C.147), imazapic (C.148), imazapir (C.149), imazaquin (C.150), imazetpir (C.151), imazosulfuron (C.152), indanofan (C.153), yodosulfuron-metil-sodio (C.154), ioxinilo (C.155), Ioxinil-octanoato (C.156), Ioxinil-sodio (C.157), isoproturon (C.158), isouron (C.159), isoxaben (C.160), isoxaclorotol (C.161) ([4-cloro-2-(metilsulfonil) fenil](5-ciclopropil-4-isoxazolil)-metanona conocida por el documento EP 470 856), isoxaflutol (C.162), cetoespiradox (C.163), lactofen (C.164), lenacil (C.165), linuron (C.166), MCPA (C.167), mecoprop-P (C.168), mefenacet (C.169), mesosulfuron-metilo (C.170) y su sal de sodio (C.171), mesotriona (C.172), metamitron (C.173), metazacloro (C.174), metabenztiazuron (C.175), metobromuron (C.176), metolacloro (C.177), S-metolacloro (C.178), metosulam (C.179), metoxuron (C.180), metribuzina (C.181), metsulfuron (C.182), metsulfuron-metilo (C.183), molinato (C.184), naproanilida (C.185), napropamida (C.186), neburon (C.187), nicosulfuron (C.188), norflurazon (C.189), orbencarb (C.190), orizalina (C.191), oxadiargil (C.192), oxadiazon (C.193), oxasulfuron (C.194), oxaziclomefona (C.195), oxifluorofen (C.196), paraquat (C.197), pendimetalina (C.198), pendralina (C.199), penoxsulam (C.200), pentoxazona (C.201), pentoxamida (C.202), fenmedifam (C.203), picloram (C.204), picolinafen (C.205), piperofos (C.206), pretilaclor (C.207), primisulfuron-metilo (C. 208), profluazol" (C.209), profoxidim (C.210), prometrin (C.211), propaclor (C.212), propanil (C.213) ropaquizafop (C.49) ropisocloro (C.214) ropoxicarbazona-sodio (C.215), aropzamida (C.216), prosulfocarb (C.217); prosulfuron (C.218), piraclonil (C.219) (1-(3-cloro-4,5,6,7-tetrahidropirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-5-(metil-2-propinilamino)-1H-pirazol-4-carbonitrilo conocido por el documento WO 94/08999), piraflufen-etilo (C.220), pirazolato (C.221), pirazosulfuron-etilo (C.222), pirazoxifen (C.223), piribenzoxima (C.224), piributicarb (C.225), piridafol (C.226), piridato (C.227), piridatol (C.228), piriftalid (C.229), piriminobac-metilo (C.230), piritiobac-sodio (C.231), quincloroac (C. 232), quinmerac (C.233), quinoclamina (C.234), quizalofop (C.235), -etilo (C.236), -P-etilo (C.237) y -P-tefurilo (C.238), rimsulfuron (C.239), setoxidim (C.240), simazina (C.241), sulcotriona (C.242), sulfentrazona (C.243), sulibmeturon-metilo (C.244), sulfosato (C.245), sulfosulfuron (C.246), tebutiuron (C.247), tepraloxidim (C.248), terbutilazina (C.249), terbutrin (C.250), tenilclor (C.251), tiazopir (C.252), tifensulfuron-metilo (C.253), tiocarbazil (C.254), tralcoxidim (C.255), trialato (C.256), triasulfuron (C.276), tribenuron-metilo (C.257), triclopir (C.258), tridifano (C.259), trifloxisulfuron (C.260), trifluralina (C.261), triflusulfuron-metilo (C.262), tritosulfuron (C.263) (N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2il]amino]carbonil]-2-(trifluorometil)-benzolsulfonamida (C.264) conocida por el documento DE 4 038 430), N-[[(4,6dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]-carbonil]-3-(N-metil-N-metilsulfonil-amino])-2-piridinsulfonamida (C.265), (véase el documento WO-A-92/10660), N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimi-dinil)-amino]-carbonil]-3-(N-metil-N-metilsulfonil-amino)-2piridinsulfonamida (C.266), (véase el documento WO-A-92/10660), 4-(4,5-dihidro-4- metil-5-oxo-3-trifluorometil-1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-(etil-sulfonilamino)-5-fluoro-benzolcarbotioamida (C.267, HWH4991, véase el documento WO-A-95/30661). amida del ácido 2-cloro-N-[1-(2,6-dicloro-4-difluorometil-fenil)-4-nitro-1H-pirazol-5-il]propanocarboxílico (C.268, SLA5599, véase el documento EP-A-303153), [2-cloro-3-(4,5-dihidro-3-isoxazolil)-4metilsulfonilfenil]-(5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il)-metanona (C.269) (véanse los documentos WO-A-96/26206, [3-(4.5-dihidro-3-isoxazolil)-2-metil-4-metilsulfonil-fenil]-(5-hidrox-1-metil-1H-pirazol-4-il)metanona (C.270) (véanse los documentos WO-A-96/26206, WO-A-98/31681), [3-[2-cloro-3](2,6-dioxociclohexil)-carbonil]-6-etilsulfonil-fenil]-5-isoxazolil]-acetonitrilo (C.271) (véase el documento WO-A-01/28341), 2-[2-cloro-4-metilsulfonil-3-[(2,2,2-trifluoro-etoxi)-metil]-benzoil]-1,3-ciclo-hexandiona (C.272) (véase el documento 2-[[5,8-dimetil-1,1-dioxido-4-(2-pirimidiniloxi)-3,4-dihidro-2H-tiocromen-6-il]-carbonil]-1,3-WO-A-01/28341), ciclohexandiona (C.273) (véase el documento WO-A-01/28341).

Se encontró ahora sorprendentemente que las combinaciones de principios activos definidas anteriormente del compuesto de fórmula (1-2) y el principio activo B.2 y dado el caso de manera adicional (c) con muy buena compatibilidad con las plantas útiles presentan una eficacia herbicida especialmente alta y pueden usarse en distintos cultivos, sobre todo en algodón, cebada, patatas, maíz, colza, arroz, centeno, soja, girasol, trigo, caña de azúcar y remolacha azucarera, en particular en cebada, maíz, arroz y trigo, para combatir de manera selectiva malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas y que también pueden usarse para combatir malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas en el ámbito semiselectivo y no selectivo.

Sorprendentemente, la eficacia herbicida de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención de los compuestos 1-2 y B.2 expuestos anteriormente es considerablemente mayor que la suma de los efectos de los principios activos individuales.

- Existe por lo tanto un efecto sinérgico no previsible y no sólo un efecto complementario. Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención son muy compatibles en muchos cultivos, combatiendo adecuadamente las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención también incluso malas hierbas difíciles de combatir. Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención representan por lo tanto un enriquecimiento valioso de los herbicidas.
- El efecto sinérgico de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención es especialmente muy marcado en determinadas relaciones de concentraciones. Sin embargo, las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variarse en intervalos relativamente grandes. En general a 1 parte en peso de principio activo de fórmula (1-2) le corresponden de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,002 a 500 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,01 a 100 partes en peso y con la mayor preferencia de 0,1 a 50 partes en peso de principio activo B.2.
- Ha de considerarse sorprendente que de una pluralidad de protectores conocidos o antídotos, que son capaces de antagonizar el efecto perjudicial de un herbicida sobre las plantas de cultivo, sean precisamente adecuados los compuestos expuestos anteriormente del grupo (c), para anular casi por completo el efecto perjudicial de principios activos de fórmula (1-2) y sus sales, dado el caso también en combinación el principio activo B.2, sobre las plantas de cultivo, sin, a este respecto, afectar a la eficacia herbicida frente a las malas hierbas.
- El efecto ventajoso de compatibilidad con las plantas de cultivo de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención está especialmente muy marcado a determinadas relaciones de concentraciones. Sin embargo, las relaciones en peso de los principios activos en las combinaciones de principios activos pueden variarse en intervalos relativamente grandes. En general, a una 1 parte en peso de principio activo de fórmula (1-2) o sus mezclas con el principio activo B.2 le corresponden de 0,001 a 1000 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 100 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 25 partes en peso y con la mayor preferencia de 1 a 10 partes en peso de uno de los compuestos mejoradores de la compatibilidad con las plantas de cultivo, mencionados anteriormente en (c) (antídotos/protectores).
- De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entienden en este caso todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres o plantas de cultivo deseadas y no deseadas (incluyendo las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que se pueden obtener mediante métodos convencionales de cultivo y de optimación o por medio de métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo las variedades de plantas que pueden ser protegidas o no por medio del derecho de protección de especies. Por partes de las plantas se entenderán todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, tales como brotes, hojas, flores y raíces, pudiéndose indicar a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de frutos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenece también material de reproducción vegetativo y generativo, por ejemplo plantones, tubérculos, rizomas, esquejes y semillas.
 - El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de las plantas con las combinaciones de principios activos se lleva a cabo directamente o mediante por acción sobre su entorno, hábitat o el recinto de almacenamiento de acuerdo con los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, espolvoreado, evaporación, nebulizado, esparcido, aplicación a brocha, y en el caso del material de reproducción, especialmente en el caso de las semillas, además, por recubrimiento con una o varias capas.

40

45

50

55

60

Tal como ya se mencionó anteriormente, con las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención con / o sin la adición de compuestos del grupo (c), pueden tratarse todas las plantes y su partes. En una forma de realización preferida se tratan tipos de plantas y variedades de plantas de origen silvestre o que se producen mediante métodos de cultivo biológicos convencionales, tales como cruzamiento o fusión de protoplastos, así como sus partes. En una forma de realización preferente adicional, se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas que se han obtenido mediante métodos de ingeniería genética eventualmente en combinación con procedimientos convencionales (organismos modificados genéticamente) y sus partes. Los términos "partes" o "partes de plantas" se aclararon anteriormente.

De forma especialmente preferente, se tratan plantas de acuerdo con la invención de las variedades de plantas respectivamente comerciales o que se encuentran en uso. Por variedades de plantas, se entienden plantas con determinadas propiedades ("rasgos"), que se cultivan tanto mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Éstas pueden ser variedades, biotipos y genotipos.

En función de los tipos de planta o variedades de planta, su ubicación y condiciones de crecimiento (suelo, clima, periodo vegetativo, alimentación), pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos") mediante el tratamiento de acuerdo con la invención. Así, son posibles, por ejemplo, cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un refuerzo del efecto de las sustancias y agentes de acuerdo con la invención, también en combinación con otros principios activos agroquímicos, mejor crecimiento de plantas de cultivo, mayor tolerancia de las plantas de cultivo frente a altas o bajas temperaturas, mayor tolerancia de las plantas de cultivo frente a sequía o frente al contenido en agua o sales del suelo, mayor rendimiento de floración, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor

valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha, que superan los efectos que realmente se esperan.

5

10

15

20

25

30

35

40

60

Pertenecen a las plantas o variedades de plantas transgénicas (obtenidas por ingeniería genética) preferentes que van a tratarse de acuerdo con la invención todas las plantas que mediante la modificación por ingeniería genética han obtenido material genético que confiere a estas plantas propiedades valiosas especialmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de dichas propiedades un mejor crecimiento de planta, tolerancia elevada frente a temperaturas altas o bajas, tolerancia aumentada frente a seguía o frente al contenido en agua o sal del suelo, rendimiento de floración elevado, recolección facilitada, aceleramiento de la maduración, mayores rendimientos de cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o procesabilidad de los productos de cosecha. Son ejemplos adicionales y especialmente destacados de dichas propiedades una defensa elevada de las plantas frente a parásitos animales y microbianos, tal como frente a insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus, así como una tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas, se citan las plantas de cultivo importantes, tales como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza así como plantas frutales (con los frutos manzana, pera, frutos cítricos y uvas), siendo especialmente destacadas maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente la defensa elevada de las plantas frente a insectos mediante toxinas generadas en las plantas, especialmente aquellas que se generan en las plantas mediante el material genético de Bacillus thuringiensis (por ejemplo, mediante los genes CrylA(a), CrylA(b), CrylA(c), CrylA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF, así como sus combinaciones) (en adelante, "plantas Bt"). Como propiedades ("rasgos"), se destacan también especialmente la defensa elevada de las plantas frente a hongos, bacterias y virus mediante resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexinas, desencadenantes, así como genes de resistencia y las correspondientes proteínas y toxinas expresadas. Como propiedades ("rasgos"), se destacan especialmente también la tolerancia elevada de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo, imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo, gen "PAT"). Los genes que confieren las propiedades respectivamente deseadas ("rasgos") pueden aparecer también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt", se citan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se comercializan con los nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo, maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicida, se citan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja que se comercializan con los nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente a glifosato, por ejemplo, maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a fosfinotricina, por ejemplo, colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinonas) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas, por ejemplo, maíz). Como plantas resistentes a herbicida (criadas convencionalmente con tolerancia a herbicida), se citan también las variedades comercializadas con la referencia Clearfield® (por ejemplo, maíz). Por supuesto, estas indicaciones son válidas también para las variedades de plantas desarrolladas en el futuro o presentes en el mercado futuro con estas u otras propiedades genéticas desarrolladas en el futuro ("rasgos").

Las plantas citadas se pueden tratar de forma especialmente ventajosa con las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención, apareciendo además del buen control de las plantas indeseadas los efectos sinérgicos mencionados anteriormente con las plantas transgénicas o variedades de plantas. Los intervalos preferentes indicados anteriormente en los principios activos o mezclas son también válidos para el tratamiento de estas plantas. Se destaca especialmente el tratamiento de plantas con los compuestos o mezclas expuestos en especial en el presente texto

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse por ejemplo en las siguientes plantas:

Malas hierbas dicotiledóneas de los géneros: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

<u>Cultivos dicotiledóneos de los géneros</u>: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Malas hierbas monocotiledóneas de los géneros: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

<u>Cultivos monocotiledóneos de los géneros:</u> Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

El uso de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención, no está sin embargo limitado en modo alguno a estos géneros, sino que se extiende de igual forma también a otras plantas.

Las combinaciones de principios activos que van a usarse de acuerdo con la invención pueden utilizarse tanto en procedimientos de cultivo convencionales (cultivos en hilera con anchura de hilera adecuada) en cultivos de plantación (por ejemplo vino, fruta, cítricos) así como en instalaciones industriales y en tierra, sobre caminos y terrenos, pero también para el tratamiento de rastrojos y en el procedimiento de labranza mínima. Son adecuadas además como antiparasitario (eliminación de hierbas por ejemplo en patatas) o como defoliantes (por ejemplo en algodón). Así mismo, son adecuadas para el uso en barbechos. Otros campos de uso son viveros, bosques, prados y cultivos ornamentales.

Las combinaciones de principios activos pueden transferirse a las formulaciones habituales, tales como disoluciones, emulsiones, polvos humectantes, suspensiones, polvos, productos para espolvorear, pastas, polvos solubles, granulados, concentrados en suspensión-emulsión, sustancias naturales y sintéticas impregnadas de principio activo así como encapsulaciones finas en sustancias poliméricas.

Estas formulaciones se producen de manera conocida, por ejemplo mediante mezclado de los principios activos con diluyentes, es decir, disolventes líquidos y/o materiales de soporte sólidos, dado el caso con el uso de agentes tensioactivos, es decir agentes emulsionantes y/o agentes de dispersión y/o agentes espumantes.

En el caso del uso de agua como diluyente pueden usarse por ejemplo también disolventes orgánicos como agentes auxiliares de disolución. Como disolventes líquidos se tienen en cuenta esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno o alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados e hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol, así como sus éteres y ésteres, cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, metil-isobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua.

Como materiales de soporte sólidos se tienen en cuenta:

5

20

45

50

55

por ejemplo sales de amonio y harinas de roca naturales, tales como caolines, arcillas, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y harinas de roca sintéticas, tales como ácido silícico altamente dispersado, óxido de aluminio y silicatos; como materiales de soporte sólidos para granulados se tienen en cuenta: por ejemplo minerales naturales quebrados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita, así como los granulados sintéticos de harinas inorgánicas y orgánicas así como granulados de material orgánico, tales como serrines, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o espumantes se tienen en cuenta: por ejemplo, emulsionantes no ionógenos y aniónicos, tales como los ésteres de ácido graso de polioxietileno, éteres de alcohol graso de polioxietileno, por ejemplo, alquilarilpoliglicoléter, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, así como los hidrolizados de proteína; como agentes de dispersión se tienen en cuenta: por ejemplo, lejías residuales de lignina-sulfito y metilcelulosa.

35 En las formulaciones pueden usarse agentes adherentes tales como carboximetilcelulosa, polímeros en polvo, en grano o en forma de látex naturales y sintéticos, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalina y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

Pueden usarse colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azo y de ftalocianina metálica y oligoelementos tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Las formulaciones contienen, en general, entre el 0,1 y el 95 por ciento en peso de principio activo, preferentemente entre el 0,5 y el 90 %.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se aplican en general en forma de formulaciones listas para usar. Los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden aplicarse mezcladas también en formulaciones individuales en la aplicación, es decir, en forma de mezclas de tanque.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden usarse como tal o en sus formulaciones además también en mezcla con otros herbicidas conocidos, siendo posibles a su vez formulaciones listas para usar o mezclas de tanque. También una mezcla con otros principios activos conocidos, tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematicidas, sustancias protectoras contra ataque de aves, sustancias de crecimiento, nutrientes vegetales y agentes mejoradores de la estructura del suelo. Para determinados fines de aplicación, en particular en el procedimiento post-brote, puede ser ventajoso además, absorber en las formulaciones como aditivos adicionales aceites minerales o vegetales compatibles con las plantas (por ejemplo el preparado comercial "Rako Binol") o sales de amonio tales como por ejemplo sulfato de amonio o amoniotiocianato.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden emplearse como tal, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas mediante dilución adicional a partir de las mismas, tales como disoluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para usar. La aplicación se

produce de manera habitual, por ejemplo mediante riego, rociado, pulverización, espolvoreado o dispersión. Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden aplicarse antes y después del cultivo de las plantas, es decir en el procedimiento pre-brote y post-brote. Pueden introducirse en el suelo también antes de la siembra.

5 El buen efecto herbicida de las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se desprende de los siguientes ejemplos. Mientras que los principios activos individuales presentan debilidades en la acción herbicida, las combinaciones muestran sin excepción un efecto contra las malas hierbas muy bueno, que supera una simple suma de los efectos.

Un efecto sinérgico existe en los herbicidas cuando el efecto herbicida de la combinación de principios activos es mayor que el de los principios activos aplicados individuales.

El efecto que cabe esperar para una combinación dada de dos herbicidas puede calcularse tal como sigue (véase COLBY, S.R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbizide combinations", Weeds 15, páginas 20 - 22, 1967):

Si

10

15

20

X = % de daño por herbicida A (principio activo de fórmula I) con p kg/ha de cantidad de aplicación e

Y = % de daño por herbicida B (principio activo de fórmula II) con q kg/ha de cantidad de aplicación y

E = el daño esperado de los herbicidas A y B con p y q kg/ha de cantidad de aplicación, entonces

$$E = X + Y - (X * Y/100).$$

Si el daño real es mayor que el calculado, entonces la combinación es superaditiva en su efecto, es decir, muestra un efecto sinérgico.

El efecto que cabe esperar para una combinación dada de tres herbicidas puede deducirse así mismo de la bibliografía indicada anteriormente.

Tabla A-1

Principio activo o combinación de principios activos	Cantidad(es) de aplicación (g de p.a./ha)	Acción contra Alopecurus myosuroides (%)	Acción calculada de acuerdo con Colby (%)
Compuesto (I-2)	1,88	45	
Compuesto (B.3)	6,25	10	
Compuesto (I-2) + Compuesto (B.3)	1,88 + 6,25	55	45

25 <u>Tabla A-2</u>

Principio activo o combinación de principios activos	Cantidad(es) de aplicación (g de p.a./ha)	Acción contra Avena fatua (%)	Acción calculada de acuerdo con Colby (%)
Compuesto (I-2)	1,88	82	
Compuesto (B.3)	6,25	0	
Compuesto (I-2) + Compuesto (B.3)	1,88 + 6,25	85	82

ES 2 652 538 T3

Tabla A-3

Principio activo o combinación de principios activos	Cantidad(es) de aplicación (g de p.a./ha)	Acción contra Avena fatua (%)	Acción calculada de acuerdo con Colby (%)
Compuesto (I-2)	1,88	20	
Compuesto (B.3)	6,25	94	
Compuesto (I-2) + Compuesto (B.3)	1,88 + 6,25	97	95

REIVINDICACIONES

- 1. Agentes, caracterizados por un contenido efectivo de una combinación de principios activos que se compone de
 - (a) una tien-3-il-sulfonilaminocarboniltriazolinona de fórmula

5 y

(b) el compuesto (B.2)

y dado el caso de manera adicional

(c) un compuesto que mejora la compatibilidad con las plantas de cultivo del siguiente grupo de compuestos:

15

20

25

10

4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4.5]-decano (AD-67), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), (éster 1-metilhexílico) del ácido 5-cloro-quinoxalin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo), ácido 2,4dicloro-fenoxiacético (2.4-D), 2.2-dicloro-N.N-di-2-propenil-acetamida (dicloromid), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)-urea (daimurón), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidin (fenclorim), éster etílico del ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo), éster fenil-metílico del ácido 2-cloro-4trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol). 4-cloro-N-(1.3-dioxolan-2-ilmetoxi)-α-trifluoro-acetofenonoxima 3-dicloro-acetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (fluxofenim), (furilazol), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifen-etilo), ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)-acético (MCPA), ácido (+-)-2-(4cloro-2-metil-fenoxi)-propanoico (mecoprop), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo), 2-di-clorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191, Nº de registro de CAS 96420-72-3), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, α-(1,3-dioxolan-2-il-metoximino)-fenilacetonitrilo (oxabetrinilo), 2,2-di-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-(R-29148), N-ciclopropil-4-[[(2-metoxi-5-metil-benzoil)-amino]-sulfonil]-benzamida, metilaminocarbonil-amino)-fenil]-sulfonil-2-metoxi-benzamida y compuestos de la siguiente fórmula (II),

$$H \xrightarrow{R^{21}} R^{22} \qquad (II)$$

en la que R²¹ y R²² tienen el significado indicado en la siguiente tabla,

R ²¹	R ²²
ciclo-propilo	2-OCH ₃
ciclo-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
etilo	2-OCH₃
iso-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
iso-propilo	2-OCH₃

ES 2 652 538 T3

- 2. Agentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el compuesto mejorador de la compatibilidad con las plantas de cultivo se selecciona de los principios activos benoxacor, mefenpir-dietilo, fenclorazol-etilo, isoxadifen-etilo, cloquintocet-mexilo y el compuesto N-ciclopropil-4-[[(2-metoxi-benzoil)-amino]-sulfonil]-benzamida.
- 3. Uso de un agente de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir plantas indeseadas.
- 4. Procedimiento para combatir plantas indeseadas, **caracterizado porque** se deja actuar un agente de acuerdo con la reivindicación 1 sobre las malas hierbas y/o su hábitat.
 - 5. Procedimiento para la producción de un agente herbicida, **caracterizado porque** se mezcla un agente de acuerdo con la reivindicación 1 con agentes tensioactivos y / o diluyentes.