



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 731 127

51 Int. Cl.:

**A01N 43/40** (2006.01) **A01N 25/32** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 18.07.2013 PCT/US2013/051018

(87) Fecha y número de publicación internacional: 30.01.2014 WO14018358

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.07.2013 E 13823459 (6)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 03.04.2019 EP 2877019

(54) Título: Composiciones herbicidas fitoprotectoras para uso en arroz

(30) Prioridad:

24.07.2012 US 201261674993 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.11.2019

(73) Titular/es:

DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%) 9330 Zionsville Road Indianapolis, IN 46268-1054, US

(72) Inventor/es:

YERKES, CARLA N. y MANN, RICHARD K.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

### **DESCRIPCIÓN**

Composiciones herbicidas fitoprotectoras para uso en arroz

#### Antecedentes de la invención

La protección de cultivos de las malas hierbas y otra vegetación que inhibe el crecimiento del cultivo es un problema constantemente recurrente en la agricultura. Para ayudar a combatir este problema, los investigadores en el campo de la química sintética han producido PTT una amplia variedad de productos químicos y formulaciones químicas eficaces en el control de dicho crecimiento no deseado. Los herbicidas químicos de muchos tipos se han descrito en la literatura y un gran número están en uso comercial. Sin embargo, ocasionalmente dichos herbicidas pueden dañar el cultivo que se está protegiendo además de las malas hierbas y otra vegetación que se pretende reprimir.

## 10 Compendio

5

Se proporcionan aquí composiciones herbicidas fitoprotectoras para uso en arroz, que comprenden una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico de un compuesto de la fórmula (I)

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora tal como un producto químico de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato (que incluye, pero sin limitarse a ellos, derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet mexilo), bispiribac-sodio, carfentrazona-etilo, cihalofop-butilo, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuron-metilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinilo, o sales, ésteres o mezclas farmacéuticamente aceptables de los mismos. Las composiciones también pueden contener un adyuvante o vehículo agrícolamente aceptable.

También se proporcionan métodos para reprimir vegetación indeseable en arroz que comprende poner en contacto la vegetación con, o aplicar al suelo o agua, para prevenir el brote o crecimiento de vegetación, una composición herbicida protegida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico de un compuesto de la fórmula (I)

$$\begin{array}{c|c} & NH_2 \\ \hline F & O \\ \hline \\ H_3C & O \end{array} (I)$$

y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora tal como un producto químico de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato. (que incluye, pero sin limitarse a ellos, derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet mexilo), daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuronmetilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinilo, o sales, ésteres o mezclas de los mismos farmacéuticamente aceptables.

## 30 Descripción detallada

Definiciones

Según se usa en esta memoria, el compuesto de fórmula (I) tiene la siguiente estructura:

$$\begin{array}{c|c} & & NH_2 \\ \hline F & & CI \\ \hline CI & & OH \\ \hline H_2C & & (I) \end{array}$$

El compuesto de fórmula (I) se puede identificar por el nombre de ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)-5-fluoropiridina-2-carboxílico y se ha descrito en la patente de EE.UU. n° 7,314,849 (B2). Los usos ilustrativos del compuesto de la fórmula (I) incluyen reprimir vegetación indeseable, incluyendo gramíneas, malas hierbas de hoja ancha y ciperáceas, en diversas situaciones de cultivo y de no cultivo. US2010/137137 describe composiciones herbicidas con fitoprotector que contienen (I).

5

10

Como se usa en esta memoria, los fitoprotectores de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato se describen en la patente de EE.UU. nº 4,902,340. Los fitoprotectores de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato incluyen derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet ácido, cloquintocet mexilo, cloquintotoet triisopropilamina, y cloquinocet dimetilamina. Cloquintocet es el nombre común para ácido [(5-cloro-8-quinolinil)oxi]acético. La actividad fitoprotectora de Cloquintocet se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006.

15 Como se usa en esta memoria, AD67 (MON 4660) es el nombre común para 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro-[4,5]-decano. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimotercera Edición, 2003. Se conoce el uso de AD67 (MON4660) como fitoprotector en maíz.

Como se usa en esta memoria, bispiribac es el nombre común para ácido 2,6-bis[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)oxi]-benzoico. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Bispyribac-sodio reprime gramíneas, ciperáceas y maleza de hoja ancha en el arroz de siembra directa.

Como se usa en esta memoria, carfentrazona es el nombre común para ácido *alfa*-2-dicloro-5-[4-(difluorometil)-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il]-4-fluorobenzenopropanoico. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Carfentrazona-etilo reprime una amplia gama de malas hierbas de hoja ancha en cereales y arroz.

Como se usa en esta memoria, cyhalofop es el nombre común para ácido (2R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi]propanoico. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. El cihalofopbutilo es el éster preferido y reprime gramíneas en arroz.

Como se usa en esta memoria, daimuron es el nombre común para *N*-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)-urea. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Daimuron reprime malas hierbas ciperáceas y gramíneas anuales en arroz cultivado en suelo inundado.

15

Como se usa en esta memoria, diclormid es el nombre común para *N,N*-dialil-2,2-dicloroacetamida. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de diclormid como

fitoprotector para el maíz y el sorgo.

Como se usa en esta memoria, diciclonon es el nombre común para 1-(dicloroacetil)hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona. Su actividad fitoprotectora se ejemplifica en *e-Pesticide Manual*, versión 5,2, 2011. Diciclonon, también conocido como biciclonon, se puede usar para proteger el maíz frente a una amplia variedad de herbicidas.

Como se usa en esta memoria, dimepiperato es el nombre común para S-(1-metil-1-feniletil)-1-piperidina-carbotioato.

Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Dimepiperato reprime pasto dentado (*Echinochloa crus-galli*) en arroz de cultivo en suelo inundado.

Como se usa en esta memoria, fenclorim es el nombre común de 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta edición, 2006.

15 Se conoce el uso de fenclorim como fitoprotector en arroz de siembra directa.

Como se usa en esta memoria, fluxofenim es el nombre común para 1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoroetanona O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006.

Se conoce el uso de fluxofenim como fitoprotector en sorgo.

Como se usa en esta memoria, furilazol es el nombre común de 3-(dicloroacetil)-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de furilazol como fitoprotector en maíz.

Como se usa en esta memoria, halosulfuron es el nombre común para 3-cloro-5-[[[[4,6-dimetoxi-2-pirimidinil])-amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006.

10 Halosulfurón-metilo reprime malas hierbas anuales de hoja ancha y ciperáceas en el arroz.

Como se usa en esta memoria, isoxadifen-etilo es el nombre común de 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazol-carboxilato de etilo. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de isoxadifen-etilo como fitoprotector en maíz.

15

5

Como se usa en esta memoria, mefenpir-dietilo es el nombre común para ácido 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxílico. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de mefenpir-dietilo como fitoprotector en trigo, centeno, triticale y cebada.

Como se usa en esta memoria, el anhídrido naftálico (NA) es el nombre común de 1*H*,3*H*-nafto[1,8-*cd*]piran-1,3-diona. Su actividad fitoprotectora se describe en Pesticide Outlook. *The Royal Society of Chemistry*. [accesible en Internet] 2001. Pp. Se conoce el uso de anhídrido naftálico como fitoprotector en maíz.

5

10

15

Como se usa en esta memoria, norflurazon, es el nombre común de 4-cloro-5-(metilamino)-2-[3-(trifluoro-metil)fenil]-3 (2H)-piridazinona. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de Norflurazon para el control antes del brote de hierbas y sebos, así como algunas malas hierbas de hojas.

Como se usa en esta memoria, oxabetrinilo es el nombre común para (.alfa.Z)-.alfa.-[1,3-dioxolan-2-il))metoxiimino]-bencenoacetonitrilo. Su actividad fitoprotectora se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Se conoce el uso de Oxabetrona como fitoprotector para sorgo.

Como se usa en esta memoria, piriclor es el nombre común para 2,3,5-tricloro-4-piridinol. Su actividad se describe en Buchholtz, K.P. Control of Quackgrass with Pyriclor. *Weed Science*. [Accesible en Internet]. 1968. Pp. 439-441. Piriclor es un herbicida para el control de hierba marina y *Echinochloa crusgalli* en arroz de sembra directa.

Como se usa en esta memoria, sulcotriona es el nombre común para 2-[2-cloro-4-(metilsulfonil)benzoil]-1,3-ciclohexanodiona. Su actividad herbicida se describe en The Pesticide Manual, Decimocuarta Edición, 2006. Sulcotriona reprime gramíneas y malas hierbas de hoja ancha.

5

10

15

25

30

35

Como se usa en esta memoria, herbicida significa un ingrediente activo que mata, reprime o modifica adversamente de otro modo el crecimiento de plantas.

Como se usa en esta memoria, una cantidad eficaz como herbicida o represora de vegetación es una cantidad de ingrediente activo que provoca un efecto de modificación adversa e incluye desviaciones del desarrollo natural, destrucción, regulación, desecación, retardo y similares.

Como se usa en esta memoria, reprimir la vegetación indeseable significa impedir, reducir, destruir o modificar adversamente de otra manera el desarrollo de plantas y vegetación. Se describen aquí métodos para reprimir la vegetación indeseable a través de la aplicación de ciertas combinaciones o composiciones herbicidas. Los métodos de aplicación incluyen pero no se limitan a aplicaciones a la vegetación o locus de la misma, así como aplicación antes del brote, después del brote, foliar (extensiva, dirigida, en bandas, en manchas, mecánica, sobre la parte superior, o de rescate), y aplicaciones en agua (vegetación emergida y sumergida, extensiva, en manchas, mecánica, inyección en agua, granular extensiva, granular en manchas, botella agitadora, o pulverización de chorro) manuales, con mochila, máquinas, tractor o métodos de aplicación aérea (mediante aviones y helicópteros).

Como se usa en esta memoria, plantas y vegetación incluyen, pero no se limitan a, semillas germinantes, plántulas emergentes, plantas emergentes de propágulos vegetativos y vegetación establecida.

Como se usa en esta memoria, un fitoprotector es un compuesto que protege selectivamente las plantas de cultivo del daño del herbicida sin reducir significativamente la actividad en especies de malas hierbas objetivo.

Como se usa en esta memoria, sales y ésteres agrícolamente aceptables se refieren a sales y ésteres que presentan actividad herbicida, o que se pueden convertir en plantas, agua o tierra en el herbicida referenciado. Los ésteres agrícolamente aceptables ilustrativos son aquellos que son o pueden ser hidrolizados, oxidados, metabolizados o convertidos de otra manera, por ejemplo, en plantas, agua, o suelo, en el correspondiente ácido carboxílico que, dependiendo del pH, puede estar en la forma disociada o no disociada. Sales ilustrativas incluyen las obtenidas a partir de metales alcalinos o alcalinotérreos y las obtenidas a partir de amoníaco y aminas. Los cationes ilustrativos incluyen cationes de sodio, potasio, magnesio y aminio de la fórmula:

## R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>

en donde cada uno de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$ , independientemente representa hidrógeno o alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , alquenilo  $C_3$ - $C_{12}$  o alquinilo  $C_3$ - $C_{12}$ , cada uno de los cuales está opcionalmente sustituido con uno o más grupos hidroxi, alcoxi  $C_1$ - $C_4$ , alquiltio  $C_1$ - $C_4$  o fenilo, siempre que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  sean estéricamente compatibles. Adicionalmente, dos cualquiera de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  juntos pueden representar un resto difuncional alifático que contiene de uno a doce átomos de carbono y hasta dos átomos de oxígeno o azufre. Las sales pueden prepararse por tratamiento con un hidróxido de metal, tal como hidróxido de sodio, con una amina, tal como amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, morfolina, ciclododecilamina, o bencilamina o con un hidróxido de tetraalquilamonio, tal como hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de colina.

Ésteres ilustrativos incluyen los obtenidos a partir de alcoholes de alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ , alquenilo  $C_3$ - $C_{12}$ , alquinilo  $C_3$ - $C_{12}$  o alquilo sustituido con arilo  $C_7$ - $C_{10}$ , tal como alcohol metílico, alcohol isopropílico, 1-butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, metoxipropanol, alcohol alílico, alcohol propargílico, ciclohexanol o alcoholes bencílicos no sustituidos o sustituidos. Los alcoholes bencílicos pueden estar sustituidos con 1-3 sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, alquilo  $C_1$ - $C_4$  o alcoxi  $C_1$ - $C_4$ . Los ésteres se pueden preparar efectuando el acoplamiento de los ácidos con el alcohol utilizando cualquier número de agentes de activación adecuados tales como los utilizados para acoplamientos peptídicos tales como diciclohexilcarbodiimida (DCC) o carbonil-diimidazol (CDI); haciendo reaccionar los ácidos con agentes alquilantes tales como haluros de alquilo o sulfonatos de alquilo en presencia de una base tal como trietilamina o carbonato de litio; haciendo reaccionar el correspondiente cloruro de ácido de un ácido con un alcohol apropiado; haciendo reaccionar el correspondiente ácido con un alcohol apropiado en presencia de un catalizador ácido o por transesterificación.

### Composiciones y métodos

Se proporcionan aquí composiciones herbicidas con fitoprotector para uso en arroz que comprenden una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico de un compuesto de la fórmula (I)

15

20

5

10

y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, bispiribac-sodio, carfentrazona-etilo, un producto químico de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato (incluyendo, pero sin limitarse a ellos, derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet mexilo), cihalofop-butilo, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuron-metilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, anhídrido naftálico (NA), norflurazon, oxabetrinilo, piriclor, sulcotriona, AD67, o sales, ésteres o mezclas de los mismos farmacéuticamente aceptables.

25

También se proporcionan métodos para reprimir vegetación indeseable en arroz, que comprenden poner la vegetación en contacto con, o aplicar al suelo o al agua adyacente a la misma, una composición herbicida con actividad fitoprotectora, que incluye una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico del compuesto de fórmula (I) y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora que incluye, pero no se limita a, bispiribac, carfentrazona, un producto químico de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato (incluyendo, pero sin limitarse a ellos, derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet mexilo), cihalofop-butilo, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuron-metilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, norflurazon, oxabetrinilo, piriclor, sulcotriona, AD67, o sales, ésteres o mezclas de los mismos farmacéuticamente aceptables.

30

Las plantas de arroz que se van a proteger del efecto adverso del crecimiento de plantas indeseables se pueden dañar en cierto grado cuando se usa una dosis eficaz o sobredosis de herbicida. Proteger significa evitar el efecto adverso de un herbicida sobre la planta de arroz, es decir, proteger la planta de arroz sin, al mismo tiempo, afectar notablemente a la acción del herbicida sobre el crecimiento de las plantas indeseables, es decir, malas hierbas. Dicho de otro modo, los fitoprotectores descritos en esta memoria pueden proteger el arroz de los efectos fitotóxicos del compuesto de Fórmula (I) o una sal o éster farmacéuticamente aceptable del mismo.

35

Un éster bencílico del compuesto de la fórmula (I), y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora descrito aquí pueden aplicarse o bien por separado o juntos como parte de un sistema. Cuando se aplican como parte de un sistema, por ejemplo, un éster bencílico del compuesto de fórmula (I), y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora descrito aquí pueden formularse en una composición, mezclarse en el tanque, aplicarse simultáneamente, o aplicarse secuencialmente.

40

45

Un éster bencílico de los compuestos de fórmula (I) manifiesta actividad herbicida cuando se aplica directamente a una planta o al área adyacente a la planta en cualquier etapa de crecimiento. El efecto observado depende de la especie de planta a reprimir, de la etapa de crecimiento de la planta, de los parámetros de dilución y tamaño de gota de pulverización para su aplicación, del tamaño de partícula de los componentes sólidos, de las condiciones ambientales en el momento de su uso, del compuesto específico empleado, de los adyuvantes y vehículos específicos

empleados, del tipo de suelo y similares, así como de la cantidad de producto químico aplicado. Estos y otros factores pueden ser ajustados para promover acción herbicida no selectiva o selectiva. Las composiciones de éster bencílico de fórmula (I) descritas aquí pueden aplicarse como una aplicación después del brote, o una aplicación de antes del brote, a vegetación indeseable relativamente inmadura para conseguir el máximo control de las malas hierbas.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Las composiciones y métodos proporcionados aquí se pueden utilizar para reprimir malezas en cultivos de arroz, incluyendo, pero sin limitarse a, arroz trasplantado, arroz sembrado en aqua, y arroz de siembra directa, y también en cultivos de arroz tolerantes a glifosato, tolerantes a inhibidor de 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato (EPSP) sintasa, tolerantes a glufosinato, tolerantes a inhibidor de glutamina sintetasa, tolerantes a dicamba, tolerantes a imidazolinona, tolerantes a sulfonilurea, tolerantes a tiobenzoato de pirimidinilo, tolerantes a triazolopirimidina, tolerantes a sulfonilaminocarboniltriazolinona, tolerantes a fenoxi-auxina, tolerantes a piridiloxi-auxina, tolerantes a auxina, tolerantes al inhibidor del transporte de auxina, tolerantes a ariloxifenoxipropionatos, tolerantes a inhibidor de acetil-CoA-carboxilasa (ACCasa), tolerantes a inhibidor de acetolactato sintasa (ALS) o de acetohidroxiácido sintasa (AHAS), tolerantes a inhibidor de 4-hidroxifenil-piruvato-dioxigenasa (HPPD), tolerantes a inhibidor de fitoeno-desaturasa, tolerantes a inhibidor de la biosíntesis de carotenoides, tolerantes a inhibidor de la biosíntesis de celulosa de protoporfirinógeno (PPO), inhibidor de la biosíntesis de celulosa, tolerantes a inhibidor de mitosis, tolerantes a inhibidor de microtúbulos, tolerantes a inhibidor de ácidos grasos de cadena muy larga, tolerantes a inhibidor de la biosíntesis de lípidos y ácidos grasos, tolerantes a inhibidor de fotosistema I, tolerantes a inhibidor del fotosistema II, tolerantes a triazinas y tolerantes a bromoxinilo. Las composiciones y métodos proporcionados aquí se pueden utilizar con semillas de arroz, aplicadas a arroz de cría, arroz de siembra directa, arroz sembrado en agua y arroz trasplantado, como tratamientos de semillas, tratamientos de pre-vegetales y tratamientos después del brote.

Las composiciones y métodos proporcionados aquí pueden utilizarse para reprimir vegetación indeseable que consiste, por ejemplo, en malas hierbas gramíneas, de hoja ancha y ciperáceas. Por ejemplo, la combinación de (a) un éster bencílico de compuesto (I) y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad de fitoprotección que incluye, pero no se limita a, bispiribac-sodio, carfentrazona-etilo un producto químico de la familia de productos químicos de quinoliniloxiacetato (incluyendo, pero sin limitarse a ellos, derivados de cloquintocet, tales como cloquintocet mexilo), cihalofop-butilo, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuron-metilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, anhídrido naftálico (NA), norflurazon, oxabetrinilo, piriclor, sulcotriona, AD67, o sales, ésteres o mezclas de los mismos farmacéuticamente aceptables, para reprimir vegetación indeseable, incluyendo malas hierbas gramíneas, de hoja ancha y ciperáceas. Por ejemplo, las composiciones y métodos proporcionados aquí pueden utilizarse para reprimir vegetación indeseable que incluye, pero no se limita a, vegetación indeseable de los géneros de malas hierbas Echinochloa, Leptochloa, Brachiaria, Cyperus, Fimbristylis, Scirpus o Schoenoplectus, Aeschynomene, Alternanthera, Alisma, Amaranthus, Ammannia, Eclipta, Heteranthera, Monochoria, Sagittaria, Sesbania y Sphenoclea. Ejemplos de malas hierbas reprimidas por las composiciones y métodos proporcionados aquí incluyen, pero no se limitan a, Brachiaria platyphylla (pasto bandera, BRAPP), Echinochloa crus-galli (pasto dentado, ESCHCG), Echinochloa colonum (arrocillo, ECHCO), Echinochloa oryzoides (pasto de corral, ECHOR), Leptochloa chinensis (triguillo chino, LEFCH), Leptochloa fascicularis (plumilla, LEFFA), Ischaemum rugosum Salisb (Paja rugosa, ISCRU), Leptochloa panicoides (plumilla amazónica, LEFPA). Ejemplos de malas hierbas ciperáceas reprimidas por las composiciones y métodos proporcionados aquí incluyen, pero no se limitan a, Cyperus difformis (juncia de agua, CYPDI), Cyperus esculentus (chufa común, CYPES), Cyperus iria (cortadera, CYPIR), Cyperus rotundus (chufa púrpura, CYPRO), Fimbristylis miliacea (barba de indio, FIMMI), Schoenoplectus juncoides (junco, SCPJU) y Schoenoplectus mucronatus (junco mucronado, SCPMU). Los ejemplos de malezas de hoja ancha reprimidas por las composiciones y métodos proporcionados aquí incluyen, pero no se limitan a, especies de Aeschynomene sp. (cadillo, AESSS), Alternanthera philoxeroides (lagunilla, ALRPH), Alisma plantago-acuático (llantén acuático, ALSPA), especies de Amaranthus (amaranto, AMASS), Ammannia coccinea (amania púrpura, AMMCO), Eclipta alba (falsa margarita, ECLAL), Heteranthera limosa (lila de agua, HETLI), Monochoria vaginalis (Monochoria, MOOVA), Sagittaria species (cola de golondrina, SAGMO), Sesbania exaltata (sesbania herbácea, SEBEX), y Sphenoclea zeylanica (hierba de ganso, SPDZE). Ejemplos adicionales de malas hierbas reprimidas por las composiciones y los métodos proporcionados aquí incluyen, pero no se limitan a Echinochloa oryzicola (Vasing) Vasing (ECHPH, hierba de agua); Lindernia dubia (L.) Pennell (LIDDU, falsa pamplina); Heteranthera reniformis R. & P. (HETRE, llantén mayor); Murdannia nudiflora (L.) Brenan (MUDNU, cangrejillo); Alternanthera philoxeroides (Mart.) Griseb. (ALRPH, laqunilla); Monochoria korsakowiiRegel & Maack (MOOKO; monochoria) y Schoenoplectus maritimus L. Lye (SCPMA, juncia marina).

En los compuestos y métodos descritos aquí, se emplea un éster agrícolamente aceptable del compuesto (I) que es un éster bencílico o un éster bencílico sustituido.

En las composiciones y métodos descritos aquí, el éster bencílico del compuesto de fórmula (I) se usa en combinación con un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora. La relación en peso del éster bencílico del compuesto de fórmula (I) al fitoprotector o a un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora está dentro del intervalo de 1: 1200 a aproximadamante 300: 1. La relación en peso del éster bencílico del compuesto de fórmula (I)

al fitoprotector o a un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora también puede estar dentro del intervalo de 1:1 a 1:50, 2,5:1 a 1:20, 2:1 a 1:32, 2:1 a 1:28, 2:1 a 1:24, 2:1 a 1:20, 2:1 a 1:18, 2:1 a 1:16, 2:1 a 1:14, 2:1 a 1:12, 2:1 a 1:10, 2:1 a 1:9, 2:1 a 1:8, 2:1 a 1:7, 2:1 a 1:6, 2:1 a 1:5, 2:1 a 1:4, 5, 2:1 a 1:4, 2:1 a 1:3, 5, 2:1 a 1:3, 2:1 a 1:2, 5, 2:1 a 1:2, 2:1 a 1:1. 5, 2:1 a 1:1. 5, 2:1 a 1:1, 1:1 a 1:32, 1:1 a 1:28, 1:1 a 1:24, 1:1 a 1:20, 1:1 a 1:18, 1:1 a 1:16, 1:1 a 1:14, 1:1 a 1:12, 1:1 a 1:10, 1:1 a 1:9, 1:1 a 1:8, 1:1 a 1:7, 1:1 a 1:6, 1:1 a 1:5, 1:1 a 1:4, 1:1 a 1:3, 5, 1:1 a 1:3, 5, 1:1 a 1:2, 5, 1:1 a 1:2 ó 1:1 a 1:1,5. Adicionalmente, la relación en peso del éster del compuesto de fórmula (I) al fitoprotector o a un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora puede ser 2,5:1, 2,4:1, 2,3:1, 2,2:1, 2,1:1, 2:1, 1,9:1, 1,8:1, 1,7:1, 1. 6:1, 1,5:1, 1,4:1, 1,3:1, 1,2:1, 1,1:1, 1:1,1, 1:1,2, 1:1,3, 1:1,4, 1:1,5, 1:1,6, 1:1,7, 1:1,8, 1:1,9, 1:2, 1:2,1, 1:2,2, 1:2,3, 1:2,4, 1:2,5, 1:2,6, 1:2,7, 1:2,8, 1:2,9, 1:3, 1:3,1, 1:3,2, 1:3,3, 1:3,4, 1:3,5, 1:3,6, 1:3,7, 1:3,8, 1:3,9, 1:4, 1:4,1, 1:4,2, 1:4,3, 1:4,4, 1:4,5, 1:4,6, 1:4,7, 1:4,8, 1:4,9, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10, 1:11, 1:12, 1:13, 1:14, 1:15, 1:16, 1:18, 1:20, 1:24, 1:28, 0 1:32.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

La tasa de aplicación dependerá del tipo particular de maleza que hay que reprimir, el grado de represión requerido, el grado de fitoprotección del cultivo requerido, y el momento y el método de aplicación. En las composiciones descritas aquí, el éster bencílico del compuesto de fórmula I se puede aplicar a una tasa de aplicación de 1 gramo de equivalente de ácido por hectárea (q ae/ha) a 300 q ae/ha basado en la cantidad total del éster bencílico del compuesto de fórmula I en la composición. Adicionalmente, en las composiciones descritas aquí, el éster bencílico del compuesto de fórmula I se puede aplicar a una tasa de aplicación de 1 g ae/ha a 250 g ae/ha, 2 g ae/ha a 250 g ae/ha, 5 g ae/ha a 250 g ae/ha, 1 g ae/ha a 200 g ae/ha, 2 g ae/ha a 200 g ae/ha, 5 g ae/ha a 200 g ae/ha, 12,5 g ae/ha a 250 g ae/ha, 12.5 G ae/ha a 200 g ae/ha, 1 g ae/ha a 150 g ae/ha, 1 g ae/ha a 100 g ae/ha, 1 g ae/ha a 75 g ae/ha, 1 g ae/ha a 50 g ae/ha, 2 g ae/ha a 50 g ae/ha, o 5 g ae/ha a 50 g ae/ha basado en la cantidad total del éster bencílico del compuesto de fórmula I en la composición. En las composiciones descritas aquí, el fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora se puede aplicar a una tasa de aplicación de 1 g de ai/ha a 1200 g de ai/ha. Adicionalmente, en las composiciones descritas aquí, el fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora puede aplicarse a una tasa de aplicación de 1 g de ai/ha a 600 g de ai/ha, 1 g de ai/ha a 500 g de ai/ha, 1 g de ai/ha a 400 g de ai/ha, 1 g de ai/ha a 300 g de ai/ha, 1 g de ai/ha a 200 g de ai/ha, 1 g de ai/ha a 100 g de ai/ha, 4 g de ai/ha a 1200 g de ai/ha, 4 g de ai/ha a 600 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 600 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 500 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 400 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 300 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 200 g de ai/ha 50 G de ai/ha a 150 g de ai/ha, 50 g de ai/ha a 100 g de ai/ha, 100 g de ai/ha a 1200 g de ai/ha, 100 g de ai/ha a 600 g de ai/ha, 100 g de ai/ha a 500 g de ai/ha, 100 g de ai/ha a 400 g de ai/ha, 100 g de ai/ha a 300 g de ai/ha, o 100 g de ai/ha a 200 g de ai/ha basado en la cantidad total del fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora en la composición. Por ejemplo, el fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora se puede aplicar a una tasa de 1 g de ai/ha a 1200 g de ai/ha y el compuesto de la fórmula (I) o sal o éster del mismo a una tasa de 1 g ae/ha a 300 g ae/ha.

Los componentes de las mezclas descritas aquí se pueden aplicar ya sea por separado o como parte de un sistema herbicida de múltiples partes.

Las mezclas herbicidas fitoprotectoras descritas aquí se pueden aplicar junto con uno o más herbicidas para reprimir una variedad más amplia de vegetación indeseable. Cuando se utiliza junto con otros herbicidas, la composición se puede formular con el o los otros herbicidas, mezclar en el tanque con el o los otros herbicidas o aplicar secuencialmente con el o los otros herbicidas. Algunos de los herbicidas que se pueden emplear junto con las composiciones y métodos descritos aquí incluyen, pero no se limitan a: 4-CPA; 4-CPB; 4-CPP; 2,4-D; sal de colina de 2,4-D, ésteres y aminas de 2,4-D; 2,4-DB; 3,4-DB; 3,4-DB; 2,4-DEB; 2,4-DEP; 3,4-DP; 2,3,6-TBA; 2,4,5-TB; acetoclor, acifluorfeno, aclonifeno, acroleina, alaclor, alidoclor, aloxidim, alcohol alílico, alorac, amotriona, ametrin, amibuzin, amicarbazona, amidosulfurona, aminociclopiraclor, aminopiralid, aAmiprofos-metilo, amitrol, sulfamato de amonio, anilofos, anisuron, asulam, atraton, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, aziprotrino, barban, BCPC, beflutamida, benazolina, bencarbazona, benfluralina, benfuresato, bensulfuron-metilo, bensulida, bentiocarb, bentazon-sodio, benzadox, benzfendizona, benzipram, benzobiciclon, benzofenap, benzofluor, benzofluor, benzoliprop, benztiazuron, bialafos, biciclopirona, bifenox, bilanafos, bispiribac-sodio, bórax, bromoacil, bromobonil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, brompirazon, butaclor, butafenacil, butamifos, butenaclor, butidazol, butiuron, butralin, butroxidim, buturon, butilato, ácido cacodílico, cafenstrol, clorato de calcio, cianamida cálcica, cambendiclor, carbasulam, carbetamida, carboxazol clorprocarb, carfentrazona-etilo, CDEA, CEPC, clometoxifen, cloramben, cloranocril, clorazifop, clorazina, clorbromuron, clorbufam, cloreturon, clorfenac, clorfenprop, clorflurazol, clorflurenol, cloridazon, clorimuron, clornitrofen, cloropon, clorotoluron, cloroxuron, cloroxinil, clorprofam, clorsulfuron, clortal, clortiamida, cinidon-etilo, cinmetilin, cinosulfuron, cisanilida, cletodim, clodinato, clodinafop-propargil, clofop, clomazona, clomeprop, cloprop, cloproxidim, clopiralid, clansulam-metilo, CMA, sulfato de cobre, CPMF, CPPC, credazina, cresol, cumiluron, cianatrin, cianazina, cicloato, ciclopirimorato, ciclosulfamuron, cicloxidim, cicluron, cihalofop-butilo, cipercuat, ciprazina, ciprazole, cipromid, dalapon, dazomet, delaclor, desmedifam, desmetrin, di-alato, dicamba, diclobenil, dicloralurea, dicloramato, diclorprop, diclorprop-P, diclofop-metilo, diclosulam, dietilamcuat, dietilatil, difenopenten, difenoxuron, difenzoquat, diflufenican, diflufenzopir, dimefuron, dimetaclor, dimetametrin, dimetenamid, dimetenamid-P, dimexano, dimidazon, dinitramina, dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, difenamid, dipropetrin, diquat, disul, ditiopir, diuron, DMPA, DNOC, DSMA, EBEP, eglinazina, endotal, epronaz, EPTC, erbon, esprocarb, etalfluralin, etbenzamida, etametsulfuron, etidimuron, etiolato, etobenzamid, etobenzamid, etofumesato, etoxifen, etoxisulfuron, etinofen, etnipropid, etobenzanid, EXD, fenasulam, fenoprop, fenoxaprop, fenoxaprop-P-etilo, fenoxaprop-P-etil + isoxadifen-etilo, fenoxasulfona, fenteracol, fentiaprop, fentrazamida, fenuron, sulfato ferroso, flamprop, flamprop-M. flazasulfuron, florasulam, fluazifop, fluazifop, P-butilo, fluazolato, flucarbazona, flucetosulfuron, flucloralin, flufenacet, flufenican, flufenpir-etilo, flumetsulam, flumezin, flumicorac-pentil, flumioxazin, flumipropin, fluometuron, fluorodifen, fluorodicofen, fluoromidina, fluoronitrofen, fluotiuron, fluorozam, fluoropacil, flupropanato, flupirsulfuron, flurilidona, flurocloridona, fluroxypir, fluroxypir-meptil, flurtamona, flutiacet, fomesafen, foramsulfuron, fosamina, fumiclorac, furiloxifen, sales y ésteres de glufosinato, halauxifen, halauxifen, metilo, glufosinato-amonio, glufosinato-P-amonio, sales y ésteres de glifosato, halosafen, halosulfuron-metilo, haloxidina, haloxifop-metilo. haloxifop-P-metilo. hexacloroacetona. hexaflurato. hexazinona. imazametabenz. imazamox. imazapic, imazapir, imazaguin, imazosulfuron, imazetapir, indanofan, indaziflam, yodobonil, yodometano, vodosulfuron, vodosulfuron-etil-sodio, vofensulfuron, voxinil, ipfencarbazona, iprimidam, isocarbamid, isocil, isometiozin, isonoruron, isopolinato, isopropalin, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, isoxapirifop, carbutilato, cetoespiradox, lactofen, lenacilo, linuron, MAA, MAMA, ésteres y aminas de MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb, mefenacet, mefluidida, mesoprazina, mesosulfuron, mesotriona, metam, metamifop, metamitrron, metazaclor, metazosulfuron, metflurazon, metabenztiazuron, metalpropalin, metazol, metiobencarb, metiozolin, metiuron, metometon, metoprotrino, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, metildimron, metobenzuron, metobromuron, metolaclor, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, metsulfuron-metilo, molinato, monalida, monisouron, ácido monocloroacético, monolinuron, monuron, morfamcuat, MSMA, naproanilida, napropamida, naptalam, neburon, nicosulfuron, nipiraclofen, nitralin, nitrofen, nitrofluorfen, norflurazon, noruron, OCH, orbencarb, orto-diclorobenceno, ortosulfamuron, orizalina, oxadiargil, oxadiazon, oxapirazon, oxasulfuron, oxaziclomefona, oxifluorfen, paraflufen-etilo, parafluron, paracuat, pebulato, ácido pelargónico, pendimetilalin, penoxsulam, pentaclorofenol, pentanoclor, pentoxazona, perfluidona, petoxamid, fenisofam, fenmedifam, fenmedifametilo, fenobenzuron, acetato de fenilmercurio, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperofos, arsenito de potasio, azida de potasio, cianato de potasio, pretilaclor, primisulfuron-metilo, procyazina, prodiamina, profluazol, profluralin, profoxidim, prolinazina, prohexadiona-calcio, prometon, prometrin, pronamida, propaclor, propanil, propaquizafop, propazina, profam, propisoclor, propoxicarbazona, propirisulfuron, propizamida, prosulfalina, prosulfocarb, pirasulfotol, pirazogil, pirazolinato, prinaclor, pidanon, piraclonil, piraflufen-etilo, proxan, pirazolosulfuron-etilo, pirazoxifen, piribenzoxim, piributicarb, piriclor, piridafol, piridato, pirifalid, piriminobac, pirimisulfan, pirtiobac-sodio, piroxasulfona, piroxsulam, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quinonamid, quizalofop, quizalofop-P-etilo, rodetanil, rimsulfuron, saflufenacil, S-metolaclor, sebutilazina, secbumeton, setoxidim, siduron, simazina, simeton, simetrin, SMA, arsenito de sodio, azida de sodio, clorato de sodio, sulcotriona, sulfalato, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosato, sulfosulfuron, ácido sulfúrico, sulglicapin, swep, SYN -523, TCA, tebutam, tebutiuron, tefuriltriona, tembotriona, tepraloxidim, terbacil, terbudocarb, terbuclor, terbumeton, terbutilazina, terbutrin, tetraflurón, tienilclor, tiazafluron, tiazopiror, tidiazimin, tidiazuron, tiencarbazona-metilo, tifensulfuron, tifensulfuron metilo, tiobencarb, tiocarbazil, tioclorim, topramezona, tralcoxidim, triafamona, tri-alato, triasulfuron, triaziflam, tribenuron, tribenuron-metilo, tricamba, sal de triclopir-colina, ésteres y sales de triclopir, tridifan, trietazina, trifloxisulfuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsima, trihidroxitriazina, trimeturon, tripropindan, tritac tritosulfuron, vernolato, xilaclor y sales, ésteres, isómeros ópticamente activos y mezclas de los mismos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Las composiciones con capacidad fitoprotectora y los métodos para su uso descritos aquí se pueden usar, además, en combinación con glifosato, inhibidores de 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato (EPSP) sintasa, glufosinato, inhibidores de glutamina sintetasa, dicamba, fenoxi auxinas, piridiloxi auxinas, auxinas sintéticas, inhibidores de transporte de auxina, ariloxifenoxipropionatos, ciclohexanodionas, fenilpirazolinas, inhibidores de acetil-CoA-carboxilasa (ACCasa), imidazolinonas, sulfonilureas, pirimidiniltiobenzoatos, triazolopirimidinas, sulfonilaminocarboniltriazolinonas, inhibidores de acetolactato sintasa (ALS) o de acetohidroxiácido sintasa (AHAS), inhibidores de 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPPD), inhibidores de fitoeno desaturasa, inhibidores de la biosíntesis de carotenoides, inhibidores de protoporfirinógeno oxidasa (PPO), inhibidores de la biosíntesis de celulosa, inhibidores de la mitosis, inhibidores de microtúbulos, inhibidores de ácidos grasos de cadena muy larga, inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos y lípidos, inhibidores del fotosistema I, inhibidores del fotosistema II, triazinas, y bromoxinil sobre cultivos que son tolerantes a glifosato, tolerantes a glufosinato, tolerantes a inhibidores de glutamina sintasa, tolerantes a dicamba, tolerantes a fenoxi auxina, tolerantes a piridiloxi auxina, tolerantes a auxina, tolerantes a inhibidores del transporte de auxina, tolerantes a ariloxifenoxipropionato, tolerantes a ciclohexanodiona, tolerantes a fenilpirazolina, tolerantes a ACCasa, tolerantes a imidazolinona, tolerantes a sulfonilurea, tolerantes a pirimidiniltiobenzoato, tolerantes a triazolopirimidina, tolerantes a sulfonilaminocarboniltriazolinona, tolerantes a ALS o a AHAS, tolerantes a HPPD, tolerantes a inhibidores de fitoeno desaturasa, tolerantes a inhibidores de la biosíntesis de carotenoides, tolerantes a PPO, tolerantes a inhibidores de la biosíntesis de celulosa, tolerantes a inhibidors de la mitosis, tolerantes a inhibidores de los microtúbulos, tolerantes a inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos de cadena muy larga, tolerantes a inhibidores de la biosíntesis de ácidos grasos y de la biosíntesis de lípidos, tolerantes a inhibidores de fotosistema I, tolerantes a inhibidores de fotosistema II, tolerantes a triazina, y tolerantes a bromoxinilo, y cultivos que poseen rasgos múltiples o apilados que confieren tolerancia a químicas múltiples y/o múltiples modos de acción a través de

mecanismos de resistencia individual y/o múltiple. El éster bencílico del compuesto de fórmula I y un herbicida complementario o sal o éster del mismo, se pueden usar en combinación con herbicidas que son selectivos para el cultivo que se está tratando y que complementan el espectro de las malas hierbas reprimidas por estos compuestos a la tasa de aplicación empleada. Las composiciones descritas aquí y otros herbicidas complementarios se pueden aplicar al mismo tiempo, ya sea como una formulación de combinación o como una mezcla en el tanque.

5

10

15

20

35

Las composiciones y los métodos se pueden usar para reprimir vegetación indeseable en arroz modificado genéticamente para expresar rasgos especializados. Los ejemplos de rasgos especializados incluyen tolerancia al estrés agronómico (incluyendo, pero sin limitarse a, sequía, frío, calor, sal, agua, nutrientes, fertilidad, pH), tolerancia a plagas (incluyendo pero sin limitarse a insectos, hongos y patógenos) y características de mejora del cultivo (que incluyen, pero no se limitan a, rendimiento; contenido de proteínas, carbohidratos o aceite; composición de proteínas, carbohidratos o aceite; estatura de las plantas y arquitectura de la plantas).

Las composiciones con capacidad fitoprotectora descritas en la presente invención también pueden incluir uno o más fitoprotectores de herbicidas adicionales, tales como AD-67 (MON 4660), benoxacor, bentiocarb, brasinolida, ciometrinil, diciclonon, disulfoton, fenclorim, flurazol, fluxofenim, proteínas harpinas, jiecaowan, jiecaoxi, mefenato, oxabetrinil, R29148 y amidas de ácido *N*-fenil-sulfonilbenzoico, para mejorar su selectividad.

Las composiciones y los métodos descritos aquí se pueden usar en combinación con uno o más tratamientos de semillas conocidos por su empleo en la protección del arroz y compuestos de fórmula (I), incluyendo anhídridos naftálicos y el número de registro CAS 129531-12-0 (N-(2-Metoxibenzoil))-4-[(metilaminocarbonil)amino] bencenosulfonamida) que se representa por:

y el número de registro CAS 98967-94-3 (éster metílico del ácido 3-[5,7-dimetil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-2-il)) sulfonil]amino]-2-tiofencarboxílico) que se representa por:

En algunas realizaciones, el fitoprotector es cloquintocet o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza cloquintocet para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz. En algunas realizaciones, el fitoprotector es cloquintocet (mexilo).

En algunas realizaciones, el fitoprotector es isoxadifen-etilo o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza isoxadifen-etilo para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

30 En algunas realizaciones, el fitoprotector es daimuron. En algunas realizaciones, el fitoprotector es daimuron o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones se utiliza daimuron para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es diclormid. En algunas realizaciones, el fitoprotector es diclormid o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza dicloromid para antagonizar los efectos perjudiciales de las composiciones en el arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es dimepiperato. En algunas realizaciones, el fitoprotector es dimepiperato o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza dimepiperato para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es diciclonon. En algunas realizaciones, el fitoprotector es diciclonon o un

éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza diciclonon para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es fenclorim. En algunas realizaciones, el fitoprotector es fenclorim o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, el fenclorim se utiliza para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

5

25

30

35

40

45

50

55

En algunas realizaciones, el fitoprotector es furilazol. En algunas realizaciones, el fitoprotector es furilazol o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza furilazol para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es mefenpir-dietilo. En algunas realizaciones, el fitoprotector es mefenpirdietilo o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza mefenpir-dietilo para antagonizar efectos perjudiciales de las composiciones en arroz.

En algunas realizaciones, el fitoprotector es anhídrido naftálico. En algunas realizaciones, el fitoprotector es anhídrido naftálico o un éster o sal del mismo. En ciertas realizaciones, se utiliza anhídrido naftálico para antagonizar los efectos perjudiciales de las composiciones en el arroz.

Las composiciones descritas aquí pueden emplearse en combinación con uno o más reguladores de crecimiento de plantas, tales como ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, IAA, IBA, naftalenacetamida, ácidos a-naftalenacéticos, benciladenina, alcohol 4-hidroxifenetílico, cinetina, zeatina, endotal, pentaclorofenol, tidiazuron, tribufos, aviglicina, etefon, hidrazida maleica, giberelinas, ácido giberélico, ácido abscísico, ancimidol, fosamina, glifosina, isopirimol, ácido jasmónico, hidrazida maleica, mepiquat, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, morfactinas, diclorflurenol, flurprimidol, mefluidida, paclobutrazol, tetciclacis, uniconazol, brassinolida, brassinolida-etilo, cicloheximida, etileno, metasulfocarb, prohexadiona, triapentenol y trinexapac. El regulador de crecimiento de plantas puede mezclarse con el éster bencílico del compuesto de fórmula (I), o mezclarse con el compuesto de fórmula (I) para provocar un efecto preferentemente ventaioso sobre las plantas.

Las composiciones proporcionadas aquí pueden incluir además uno o más adyuvantes o portadores farmacéuticamente aceptables. Los adyuvantes o portadores adecuados no deben ser fitotóxicos para los cultivos valiosos, particularmente a las concentraciones empleadas en la aplicación de las composiciones para el control selectivo de malas hierbas en presencia de cultivos, y no debe reaccionar químicamente con componentes herbicidas u otros ingredientes de la composición. Tales mezclas pueden ser diseñadas para aplicación directamente a malas hierbas o su locus o pueden ser concentrados o formulaciones que normalmente se diluyen con portadores y adyuvantes adicionales antes de la aplicación. Los adyuvantes o vehículos pueden ser sólidos, tales como, por ejemplo, polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, o polvos humectables, o líquidos, tales como, por ejemplo, concentrados emulsionables, soluciones, emulsiones o suspensiones. Adicionalmente, los adyuvantes o vehículos también se pueden proporcionar como pre-mezcla o mezclarse en el tanque.

Adyuvantes y portadores agrícolas adecuados son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, concentrado de aceite de cultivo; etoxilato de nonilfenol; sal de bencilcocoalquildimetil amonio cuaternario; mezcla de ésteres de alquilo de hidrocarburos de petróleo, ácido orgánico y tensioactivo aniónico; poliglicósido de alquilo C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>; etoxilato de alcohol fosfatado; etoxilato de alcohol primario natural (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>); copolímero de bloques de di-sec-butilfenol-EO-PO; polisiloxano terminado en metilo; etoxilato de nonilfenol + nitrato de urea-amonio; aceite de semilla metilado emulsionado; etoxilato de alcohol tridecílico (sintético) (8 EO); etoxilato de amina de sebo (15 EO); dioleato de PEG (400)-99.

Ejemplos de portadores líquidos que se pueden usar en las composiciones y métodos descritos aquí incluyen agua y disolventes orgánicos. Ejemplos de disolventes orgánicos útiles incluyen, pero no se limitan a, fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite mineral, disolventes aromáticos, aceites parafínicos, y similares; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de grano de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los aceites vegetales anteriores; ésteres de monoalcoholes o alcoholes dihidroxílicos, trihidroxílicos, u otros polialcoholes inferiores (4-6 hidroxi)), tales como estearato de 2-etil-hexilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de di-octilo, adipato de di-butilo, ftalato de di-octilo y similares; ésteres de ácidos mono, di- y policarboxílicos y similares. Disolventes orgánicos específicos incluyen, pero no se limitan a, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter monometílico de propilenglicol y éter monometílico de dietilenglicol, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, *N*-metil-2-pirrolidinona, *N*,*N*-dimetil-alquilamidas, dimetilsulfóxido, fertilizantes líquidos y similares. El aqua es útil como portador para la dilución de concentrados.

Vehículos sólidos adecuados incluyen, pero no se limitan a talco, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, arcilla caolín,

kieselguhr, yeso, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de Fuller, cáscaras de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina, celulosa y similares.

Las composiciones descritas aquí pueden incluir además uno o más agentes tensioactivos. Tales agentes tensioactivos pueden ser utilizados en composiciones tanto sólidas como líquidas, y se puede diseñar para diluirse con vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica o no iónica y pueden emplearse como agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión, o para otros fines. Agentes tensioactivos que también se pueden usar en las presentes formulaciones se describen, inter alia, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp. Ridgewood, New Jersey, 1998 y en "Encyclopedia of Surfactants, Vol I-III, Chemical Publishing Co, New York, 1980-81. Los agentes tensioactivos incluyen, pero no se limitan a, sales de alquil sulfatos, tales como lauril sulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilbencensulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileno, tal como etoxilato de nonilfenol-C<sub>18</sub>; productos de adición de alcohol-óxido de alquileno, tales como etoxilato de alcohol tridecílico-C<sub>16</sub>; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como dibutilnaftalensulfonato de sodio, ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de fosfato de mono- y dialquilo; aceites vegetales o de semilla tales como aceite de soja, aceite de semilla de colza/canola, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de grano de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres de los aceites vegetales anteriores, por ejemplo, ésteres metílicos. Estos materiales, tales como aceites vegetales o de semilla y sus ésteres, se pueden usar indistintamente como adyuvante agrícola, como portador líquido o como agente tensioactivo.

Otros aditivos útiles en las composiciones proporcionadas aquí incluyen, pero no se limitan a, agentes compatibilizantes, agentes antiespuma, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorantes, agentes de dispersión, auxiliares de penetración, agentes de pegajosidad, agentes dispersantes, agentes espesantes, depresores del punto de congelación, agentes antimicrobianos y similares. Las composiciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo, otros herbicidas, reguladores de crecimiento de plantas, fungicidas, insecticidas, y similares y se pueden formular con fertilizantes líquidos o vehículos fertilizantes en partículas sólidos, tales como nitrato de amonio, urea y similares.

La concentración de ingredientes activos en las composiciones descritas aquí es generalmente de 0,0005 a 98 por ciento en peso. Adicionalmente, la concentración es de 0,0006 a 90 por ciento en peso. En composiciones diseñadas para ser empleadas como concentrados, los ingredientes activos pueden estar presentes en una concentración de 0,1 a 98 por ciento en peso, o de 0,5 a 90 por ciento en peso. Tales composiciones pueden diluirse con un vehículo inerte, tal como, por ejemplo, agua, antes de la aplicación. Las composiciones diluidas comúnmente aplicadas a vegetación o el suelo o agua adyacente a la misma pueden contener de 0,0006 a 15,0 por ciento en peso de ingrediente activo o de 0.001 a 10,0 por ciento en peso.

Las presentes composiciones se pueden aplicar a vegetación o al suelo o al agua adyacente a la misma mediante el uso de fumigadoras convencionales terrestres o aéreas, pulverizadores y aplicadores de gránulos, por adición al agua de riego o del campo de cultivo, y por otros medios convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

#### **Ejemplos**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Ejemplo I: Evaluación de herbicidas y fitoprotectores aplicados a las hojas después del brote en arroz de siembra directa

Se plantaron semillas o nueces de la especie de planta de ensayo deseada en una matriz de suelo preparada mezclando un suelo de marga o de marga arenosa (por ejemplo, 28,6 por ciento de limo, 18,8 por ciento de arcilla y 52,6 por ciento de arena, con un pH de aproximadamente 5,8 y un contenido de materia orgánica de aproximadamente 1,8 por ciento) y gránulos calcáreos en una relación de 80 a 20. La matriz de suelo estaba contenida en recipientes de plástico con un área superficial de 84,6 centímetros cuadrados (cm2). Cuando era necesario para asegurar una buena germinación y plantas sanas, se aplicó un tratamiento fungicida y/u otro tratamiento químico o físico. Las plantas se cultivaron durante 8-22 días en un invernadero con un fotoperíodo aproximado de 14 horas que se mantuvo a aproximadamente 29° C durante el día y 26° C durante la noche. Se aplicaron nutrientes (Peters Excel 15-5-15 5-Ca 2-Mg y quelato de hierro) en la solución de riego según necesidad y se añadió agua sobre una base regular. Se proporcionó iluminación suplementaria cenital con lámparas de 1000 vatios de haluro de metal según necesidad. Las plantas se emplearon para la prueba cuando alcanzaron la fase de segunda o tercera hoja verdadera.

Los tratamientos consistieron en el ácido (ejemplos comparativos) o éster bencílico (ejemplos según la invención) de

ácido 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)piridina-2-carboxílico (compuesto A) y diversos componentes fitoprotectores a solas y en combinación. Las formas del compuesto A (material técnico) se aplicaron en una base de equivalentes de ácido. Los componentes fitoprotectores se aplicaron en una base de ingrediente activo. Diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, furilazol, isoxadifen-etil y anhídrido naftálico eran materiales de calidad técnica. Cloquintocet-mexil y daimuron se formularon como concentrados emulsionables (EC), y mefenpir-dietil se formuló como granulado humectable (WG).

Las formas de compuesto A (compuesto de fórmula I) ensayadas incluyen.

Compuesto A, ácido (ejemplos comparativos)

10

15

20

25

30

35

40

Compuesto A, éster bencílico (ejemplos según la presente invención)

Los requisitos de tratamiento se calcularon en función de las tasas que se iban a probar, la concentración de ingrediente activo o equivalente de ácido en la formulación, y un volumen de aplicación de 12 mLa una tasa de 187 l./ha.

Para tratamientos que comprendían los compuestos formulados, las cantidades medidas de los compuestos se colocaron individualmente en viales de vidrio de 25 mL y se diluyeron en un volumen de 1,25% (v/v) de aceite de cultivo Agri-dex concentrado para obtener soluciones madre de 12X. Si un compuesto de ensayo no se disolvía fácilmente, la mezcla se calentaba y/o trataba con ultrasonidos. Se prepararon soluciones de aplicación añadiendo una cantidad apropiada de cada solución madre (por ejemplo, 1 mL) y se diluyeron hasta las concentraciones finales apropiadas con la adición de 10 mL de una mezcla acuosa de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex 1,25% (v/v) de manera que las soluciones de pulverización final contenían 1,25% (v/v) de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex

Para tratamientos constituidos por compuestos técnicos, se colocaron individualmente cantidades pesadas en viales de vidrio de 25 mL y se disolvieron en un volumen de acetona/DMSO 97:3 v/v para obtener soluciones madre de 12X. Si un compuesto de ensayo no se disolvía fácilmente, la mezcla se calentaba y/o trataba con ultrasonidos. Se prepararon soluciones de aplicación añadiendo una cantidad apropiada de cada solución madre (por ejemplo, 1 mL) y se diluyeron a las concentraciones finales apropiadas con la adición de 10 mL de una mezcla acuosa deconcentrado de aceite de cultivo Agri-dex al 1,5% (v/v) de manera que las soluciones de pulverización final contenían 1,25% (v/v) de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex. Cuando se usaron materiales técnicos, se añadieron las soluciones madre concentradas a las soluciones de pulverización de manera que las concentraciones finales de acetona y DMSO de las soluciones de aplicación fueron de 16,2% y 0,5%, respectivamente.

Para tratamientos que comprenden compuestos formulados y técnicos, se colocaron cantidades pesadas de los materiales técnicos individualmente en viales de vidrio de 25 mL y se disolvieron en un volumen de acetona/DMSO 97:3 v/v para obtener soluciones madre de 12X, y se colocaron cantidades medidas de los compuestos formulados individualmente en viales de vidrio de 25 mL y se diluyeron en un volumen de concentrado de aceite de cultivo Agridex o agua al 1,5% (v/v) para obtener soluciones madre de 12X. Si un compuesto de ensayo no se disolvía fácilmente, la mezcla se calentaba y/o se trataba con ultrasonidos. Se prepararon soluciones de aplicación añadiendo una cantidad apropiada de cada solución madre (por ejemplo, 1 mL) y diluyendo a las concentraciones finales apropiadas con la adición de una cantidad apropiada de una mezcla acuosa de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex al 1,5%

(v/v) de manera que las soluciones de pulverización final contenían de concentrado de aceite de cultivo Agri-dex al 1,25% (V/v). Cuando se requería, se añadía agua adicional y/o acetona/DMSO 97:3 v/v a las soluciones de aplicación individuales de modo que T que las concentraciones finales de acetona y DMSO de las soluciones de aplicación que se comparaban fueron del 8,1% y 0,25%, respectivamente.

- Todas las soluciones madre y soluciones de aplicación se inspeccionaron visualmente para evaluar la compatibilidad del compuesto antes de la aplicación. Se aplicaron soluciones de pulverización al material de la planta con un pulverizador cenital de oruga Mandel equipado con boquillas 8002E calibradas para suministrar 187 L/ha sobre un área de aplicación de 0,503 m² a una altura de pulverización de 46 a 50 cm (18 a 20 pulgadas)) por encima de la altura media de la copa de la planta. Las plantas de control se rociaron de la misma manera con el blanco de disolvente.
- Las plantas tratadas y las plantas de control se colocaron en un invernadero como se describió anteriormente y se regaron por riego subterráneo para evitar la pérdida de los compuestos de ensayo en el agua. Después de aproximadamente 3 semanas, se determinó visualmente la condición de las plantas de ensayo en comparación con la de las plantas no tratadas y se puntuó en una escala de 0 a 100 por ciento en donde 0 corresponde a ninguna lesión o inhibición del crecimiento y 100 corresponde a la destrucción completa.
- Algunas de las combinaciones de fitoprotector-herbicida ensayadas, velocidades de aplicación y relaciones empleadas, especies de plantas ensayadas, y los resultados se dan en las Tablas 1 a 15. Los resultados demuestran la utilidad del ácido y el éster bencílico del Compuesto I como tratamientos después del brote en arroz sembrado, con tolerancia incrementada del arroz al éster bencílico del Compuesto I en comparación con el Compuesto I en forma de ácido, y una actividad significativa de represión de malas hierbas ECHCG a velocidades fitoprotectoras para el arroz.

  20 En las Tablas, DAA = Días Después de la Aplicación; ECHCG = Equinochloa crus-galli; NT = no probada; y ORYSA =

Oryza sativa, Arroz.

Tabla 1: Actividad fitoprotectora en el arroz (Cloquintocet-mexil)

Compuesto A	Cloquintocet-mexil	Relación de herbicida			Lesión visi	ual (%) - 2°	1 DAA	
g ae/ha	g ai/ha	a fitoprotector	ORYSA - 'Neptune'		ORYSA - 'Wells'		ORYSA - 'Clearfield 1	
			Obs	Exp	Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 70	0	-	40	-	12	-	22	-
Bencilo -70	0		5	-	0	-	0	-
0	70		0	1	0	1	0	ı
0	140		0	-	0	-	0	-
0	280		0	-	0			-
Ácido - 70	70	1 a 1	17	40	3	12	8	22
Ácido - 70	140	1 a 2	17	40	0	12	3	22
Ácido - 70	280	1 a 4	10	40	0	12	3	22
Bencilo -70	70	1a1	3	5	0	0	0	0
Bencilo -70	140	1 a 2	3	5	0	0	0	0
Bencilo -70	280	1 a 4	0	5	0	0	0	0

Tabla 2: Actividad fitoprotectora en el arroz (Daimuron)

Compuesto A	Daimuron	Relación de herbicida a			Lesión vis	ual (%) - 21	DAA	
g ae/ha	g ai/ha	protector	ORYSA - 'Neptune'		ORYSA	- 'Wells'	ORYSA - 'Cl	earfield 171'
			Obs	Exp	Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 70	0	-	40	-	12	-	22	-
Bencilo -70	0	-	5	-	0	-	0	-
0	70	-	0		0	-	0	-
0	140	-	0	-	0	-	0	-
0	280	-	0	-	0	-		-
Ácido - 70	70	1 a 1	35	40	3	12	17	22
Ácido - 70	140	1 a 2	37	40	3	12	15	22
Ácido - 70	280	1 a 4	22	40	7	12	20	22
Bencilo - 70	70	1 a 1	8	5	3	0	0	0
Bencilo - 70	140	1 a 2	20	5	0	0	0	0
Bencilo - 70	280	1 a 4	15	5	0	0	0	0

Tabla 3: Actividad fitoprotectora en el arroz (Dichlormid)

Compuesto A	Diclormid			Lesión visua	II (%) - 20 DAA	
g ae/ha	g ai/ha	Relación de herbicida a protector	ORYSA - 'C	learfield 171'	EC	CHCG
g ae/iia g ai/iia		Obs	Exp	Obs	Exp	
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-
Bencilo - 140	0	-	13	-	98	-
0	140	-	0	-	NT	-
0	280	-	0	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	63	43	99	NT
Ácido - 140	280	1 a 2	55	43	99	98
Bencilo - 140	140	1 a 1	12	13	99	NT
Bencilo - 140	280	1 a 2	8	13	98	98

Tabla 4: Actividad fitoprotectora en el arroz (Dimepiperato)

Compuesto A	Dimepiperato	Relación de herbicida a protector	Lesión visual (%) - 20 DAA			
g ae/ha	g ai/ha		ORYSA - 'CI	earfield 171'	ECH	lCG
			Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-
Bencilo - 140	0		13	-	98	-
0	140		7	-	0	-
0	280	-	3	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	60	47	98	98
Ácido - 140	280	1 a 2	65	45	99	98
Bencilo - 140	140	1 a 1	7	19	96	98
Bencilo - 140	280	1 a 2	20	16	97	98

Tabla 5: Actividad fitoprotectora en el arroz (Furilazol)

Compuesto A	Furilazol		Le	sión visual (%) - 2	0 DAA	
a ao/ha	g ai/ha	Relación de herbicida a protector	ORYSA - 'Cl	ECHCG		
g ae/ha	y ai/iia		Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0		38	-	96	-
Bencilo - 140	0		15	•	99	-
0	140		0	-	0	-
0	280		0	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	30	38	99	96
Ácido - 140	280	1 a 2	20	38	99	96
Bencilo - 140	140	1 a 1	17	15	99	99
Bencilo - 140	280	1 a 2	20	15	100	99

Tabla 6: Actividad fitoprotectora en el arroz (Furilazol)

Compuesto A	Furilazol	Relación de herbicida a protector	Le	sión visual (%) - 2	20 DAA	
g ae/ha	g ai/ha		ORYSA - 'CI	earfield 171'	ECH	ICG
			Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-
Bencilo - 140	0		13	-	98	-
0	140		7	-	0	-
0	280	•	18	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	57	47	96	98
Ácido - 140	280	1 a 2	55	54	95	98
Bencilo - 140	140	1 a 1	12	19	96	98
Bencilo - 140	280	1 a 2	8	29	95	98

Tabla 7: Actividad fitoprotectora en el arroz (Isoxadifen-etilo)

Compuesto A	Isoxadifen-etilo	Relación de herbicida			Lesión vis	ual (%) - 21	I DAA	
g ae/ha	g ai/ha	a protector	ORYSA -	ORYSA - 'Neptune' (		- 'Wells'	ORYSA - 'Clearfield 171'	
y ae/na	y ai/iia	a protector	Obs	Exp	Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 70	0	-	40	-	12		22	•
Bencilo -70	0		5	-	0		0	•
0	70		0	-	0		0	-
0	140	-	0	-	0	-	0	-
0	280		0	-	0	-		-
Ácido - 70	70	1 a 1	0	40	0	12	0	22
Ácido - 70	140	1 a 2	0	40	0	12	0	22
Ácido - 70	280	1 a 4	0	40	3	12	0	22
Bencilo - 70	70	1 a 1	0	5	0	0	0	0
Bencilo - 70	140	1 a 2	0	5	0	0	0	0
Bencilo - 70	280	1 a 4	0	5	0	0	0	0

Tabla 8: Actividad fitoprotectora en el arroz (Mefenpir-dietil)

Compuesto A	Mefenpir-dietil	Relación de herbicida a protector	Lesión visual (%) - 21 DAA					
g ae/ha	g ai/ha		ORYSA -	'Neptuno'	ORYSA	- 'Pozos'	ORYSA - 'CI	earfield 171'
			Obs	Exp	Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 70	0	-	40	-	12	-	22	-
Bencilo - 70	0	-	5	-	0	-	0	-
0	70	-	0	-	0	-	3	-
0	140	-	0	-	0	-	0	-
0	280	-	3	-	0	-		-
Ácido - 70	70	1 a 1	37	40	7	12	22	24
Ácido - 70	140	1 a 2	33	40	12	12	15	22
Ácido - 70	280	1 a 4	25	42	10	12	18	22
Bencilo - 70	70	1 a 1	23	5	12	0	12	3
Bencilo - 70	140	1 a 2	25	5	10	0	7	0
Bencilo - 70	280	1 a 4	18	8	3	0	7	0

Tabla 9: Actividad fitoprotectora en el arroz (Anhídrido naftálico)

Compuesto A	Anhídrido naftálico	Delegión de bembisido e	Les	ión visual (%) - 20	DAA	
a aa/ba	a ai/ba	Relación de herbicida a protector	ORYSA - 'CI	earfield 171'	ECHCG	
g ae/ha	g ai/ha	protector	Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	38	-	96	-
Bencilo - 140	0	-	15	-	99	-
0	140	-	0	-	0	-
0	280	-	3	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	38	38	98	96
Ácido - 140	280	1 a 2	20	40	99	96
Bencilo - 140	140	1 a 1	10	15	99	99
Bencilo - 140	280	1 a 2	12	18	98	99

Tabla 10: Actividad fitoprotectora en el arroz (Anhídrido naftálico)

Compuesto A	Anhídrido naftálico		L	esión visual (%) -	- 20 DAA	
a ao/ha	g ai/ha	Relación de herbicida a protector	ORYSA -	Clearfield 171'	ECHCG	
g ae/ha	y ai/na		Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-
Bencilo - 140	0	-	13	•	98	-
0	140	-	0	-	0	-
0	280	-	0	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	48	43	96	98
Ácido - 140	280	1 a 2	58	43	95	98
Bencilo - 140	140	1 a 1	13	13	95	98
Bencilo - 140	280	1 a 2	3	13	98	98

Tabla 11: Actividad fitoprotectora en el arroz (Diciclonon)

Compuesto A	Diciclonon	Relación de herbicida a	Lesión visual (%) - 20 DAA				
g ae/ha	g ai/ha	protector	ORYSA - 'Clearfield 171'		ECH	HCG	
			Obs	Exp	Obs	Ехр	
Ácido - 140	0	-	38	-	96	-	
Bencilo - 140	0	-	15	-	99	-	
0	140	-	0	-	NT	-	
0	280	-	0	-	3	-	
Ácido - 140	140	1 a 1	57	38	99	NT	
Ácido - 140	280	1 a 2	38	38	99	96	
Bencilo - 140	140	1 a 1	18	15	98	NT	
Bencilo - 140	280	1 a 2	17	15	98	99	

Tabla 12: Actividad fitoprotectora en el arroz (Diciclonon)

Compuesto A	Diciclonon	Relación de herbicida a	Lesión visual (%) - 20 DAA				
g ae/ha	g ai/ha	protector	ORYSA - 'CI	earfield 171'	ECHCG		
			Obs	Ехр	Obs	Exp	
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-	
Bencilo - 140	0	-	13	-	98	-	
0	140	-	0	-	NT	-	
0	280	-	3	-	0	-	
Ácido - 140	140	1 a 1	45	43	98	NT	
Ácido - 140	280	1 a 2	57	45	99	98	
Bencilo - 140	140	1 a 1	5	13	98	NT	
Bencilo - 140	280	1 a 2	8	16	95	98	

Tabla 13: Actividad fitoprotectora en el arroz (Fenclorim)

Compuesto A	Fenclorim	Relación de herbicida a	Le	Lesión visual (%) - 20 DAA		
g ae/ha	g ai/ha	protector	ORYSA - 'CI	learfield 171' ECHC		lCG
			Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	38	-	96	-
Bencilo - 140	0	-	15	-	99	-
0	140	-	0	-	0	-
0	280	-	0	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	22	38	98	96
Ácido - 140	280	1 a 2	20	38	99	96
Bencilo - 140	140	1 a 1	10	15	99	99
Bencilo - 140	280	1 a 2	5	15	99	99

Tabla 14: Actividad fitoprotectora en el arroz (Fenclorim)

Compuesto A	Fenclorim	Relación de herbicida a	Le	Lesión visual (%) - 20 DAA		
g ae/ha	g ai/ha	protector	ORYSA - 'C	Clearfield 171' ECH		lCG
	-		Obs	Exp	Obs	Exp
Ácido - 140	0	-	43	-	98	-
Bencilo - 140	0	-	13	-	98	-
0	140	-	0	-	0	-
0	280	-	0	-	0	-
Ácido - 140	140	1 a 1	58	43	98	98
Ácido - 140	280	1 a 2	32	43	98	98
Bencilo - 140	140	1 a 1	3	13	95	98
Bencilo - 140	280	1 a 2	0	13	98	98

Tabla 15: Actividad foliar selectiva de postemergencia del compuesto A al arroz

5

10

15

20

25

30

Compuesto A	Lesión visual media (%) - 20-22 DAA		
g ae/ha	ORYSA 'Clearfield 171'	ORYSA 'Wells'	ECHCG
Ácido - 32	24	12	96
Ácido - 16	11	7	95
Ácido - 8	2	0	91
Ácido - 4	0	0	81
Ácido - 2	0	0	57
Bencilo - 32	3	3	96
Bencilo - 16	8	3	95
Bencilo - 8	0	0	94
Bencilo - 4	0	0	91
Bencilo - 2	0	0	63
0	0	0	0

Ejemplo II: Evaluación de herbicidas y protectores aplicados en el agua en arroz subacuático trasplantado

Se plantaron semillas o nueces de malezas de las especies de plantas de ensayo deseadas en un suelo encharcado (lodo) preparado mezclando un suelo mineral triturado y no esterilizado (50,5 por ciento de limo, 25,5 por ciento de arcilla y 24 por ciento de arena, con un pH de aproximadamente 7.6 y un contenido de materia orgánica de alrededor del 2.9 por ciento) y agua en una proporción volumétrica de 1:1. El lodo preparado se dispensó en alícuotas de 365 ml en macetas de plástico no perforadas de 473.18 ml (16 onzas (oz.)) con una superficie de 86.59 centímetros cuadrados (cm)<sup>2</sup> dejando un espacio superior de 3 centímetros (cm) en cada maceta. Se sembraron semillas de arroz en la mezcla de siembra MetroMix® 306 de Sun Gro, que típicamente tiene un pH de 6,0 a 6,8 y un contenido de materia orgánica de aproximadamente 30 por ciento, en bandejas de tapones de plástico. Las plántulas en la fase de crecimiento de la segunda o tercera hoja se trasplantaron en 860 ml de lodo contenido en macetas de plástico no perforadas de 946,35 ml (32 onzas) con una superficie de 86,59 cm<sup>2</sup> 4 días antes de la aplicación del herbicida. El espacio subacuático se creó llenando el espacio superior de las macetas con 2,5 a 3 cm de agua. Cuando fue necesario para garantizar una buena germinación y plantas sanas, se aplicó un tratamiento con fungicidas y/u otro tratamiento físico o químico. Las plantas se cultivaron durante 4-22 días en un invernadero con un fotoperíodo de aproximadamente 14 h que se mantuvo a aproximadamente 29 °C durante el día y aproximadamente 26 °C durante la noche. Los nutrientes se agregaron como Osmocote® (N:P:K 17:6:10 + nutrientes minoritarios) a 2 g por maceta de 473,18 ml (16 onzas) y 4 g pormaceta de 946,35 ml (32 onzas). Se agregó agua regularmente para mantener la inundación del arrozal, y se proporcionó iluminación adicional con lámparas cenitales de 1000 vatios de haluro metálico, en caso de necesidad. Las plantas se emplearon para los ensayos cuando alcanzaron la fase de segunda o tercera hoja verdadera.

Los tratamientos consistieron en el ácido (ejemplos comparativos) o el éster bencílico (ejemplos según la presente invención) del ácido 4-amino-3-cloro-5-fluoro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)piridina-2-carboxílico (compuesto A) y diversos fitoprotectores a solas y en combinación. Se aplicaron las formas del compuesto A (material técnico a menos que se indique lo contrario cuando se usó un concentrado de suspensión, SC) en una base de equivalentes de ácido. Los componentes del fitoprotector (material técnico) se aplicaron sobre una base de ingrediente activo.

21

Las formas de compuesto A (compuesto de fórmula I) ensayadas incluyen:

$$\begin{array}{c} & & \text{NH}_2 \\ & & \text{Cl} \\ & & \text{OH} \end{array}$$

Compuesto A Ácido (ejemplos comparativos)

Compuesto A Éster bencílico (ejemplos de acuerdo con la invención)

Los requisitos de tratamiento para cada compuesto o componente herbicida se calcularon en función de las tasas que se estaban ensayando, la concentración de ingrediente activo o equivalente ácido en la formulación, un volumen de aplicación de 2 ml por componente por maceta y un área de aplicación de 86,59 cm² por maceta.

- Para los compuestos formulados, se colocó una cantidad medida en un vial de vidrio individual de 100 o 200 ml y se disolvió en un volumen de concentrado de aceite de cultivo Agri-Dex® de 1,25% (v/v) para obtener soluciones de aplicación. Cuando el compuesto de ensayo no se disolvió fácilmente, la mezcla se calentó y/o se trató con ultrasonidos.
- Para compuestos de calidad técnica, se puede colocar una cantidad pesada en un vial individual de vidrio de 100 a 200 ml y disolverla en un volumen de acetona para obtener soluciones madre concentradas. Si el compuesto de ensayo no se disuelve fácilmente, la mezcla se puede calentar y/o tratar con ultrasonidos. Las soluciones madre concentradas obtenidas pueden diluirse con un volumen equivalente de una mezcla acuosa que contiene 2,5% (v/v) de concentrado de aceite de cultivo, de modo que las soluciones de la aplicación final contengan 1,25% (v/v) de concentrado de aceite de cultivo.
- Las aplicaciones se hicieron inyectando con una pipeta cantidades apropiadas de las soluciones de la aplicación, individual y secuencialmente, en la capa acuosa del arroz. Las plantas de control se trataron de la misma manera con el blanco de disolvente. Las aplicaciones se hicieron para que todo el material vegetal tratado recibiera las mismas concentraciones de acetona y concentrado de aceite de cultivo.
  - Las plantas tratadas y las plantas de control se colocaron en un invernadero como se describe anteriormente y se agregó agua según necesidad para mantener el arroz encharcado. Después de aproximadamente 3 semanas, se determinó visualmente la condición de las plantas de ensayo en comparación con la de las plantas no tratadas y se calificó en una escala de 0 a 100 por ciento, donde 0 corresponde a ninguna inhibición de daño o del crecimiento y 100 corresponde a la destrucción completa.
    - Se utilizó la ecuación de Colby para determinar los efectos herbicidas esperados de las mezclas (Colby, S.R. 1967. Calculation of the synergistic and antagonistic response of herbicide combinations. Weeds 15: 20-22.).

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

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

A = eficacia observada del ingrediente activo A en la misma concentración que la utilizada en la mezcla.

5

25

30

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

5

10

En la Tabla 16 se indican algunas de las combinaciones probadas de herbicida y fitoprotector, y las tasas de aplicación, la especie de planta ensayada y los resultados. Los resultados demuestran la utilidad del compuesto A ácido (ejemplo comparativo) y del éster bencílico (de acuerdo con la presente invención) como tratamientos acuáticos sobre arroz sembrado con agua y arroz transplantado inundado, con una importante actividad de control de malezas ECHCG a tasas seguras para el arroz. Sobre la base de las respuestas relativas del arroz y pasto dentado al ácido A y al éster bencílico del compuesto A, el éster bencílico del compuesto A mostró un margen de selectividad mejorado con respecto al del ácido. En la tabla, DAA = Días después de la aplicación; ECHCG = *Echinochloa crus-galli*; NT = no probado; y ORYSA = *Oryza sativa*, Arroz.

Tabla 17: Actividad selectiva aplicada en el agua del Compuesto A (SC 100 g ae/L) al arroz

Compuesto A	Lesiones	visuales medias (%) - 21 DAA	
g ae/ha	ORYSA - 'M202'	ORYSA - 'Pozos'	ECHCG
Ácido - 140	25	8	95
Ácido - 70	3	0	63
Ácido - 35	0	0	10
Ácido - 17.5	0	0	0
Ácido - 8.75	0	0	0
Bencilo - 140	22	15	100
Bencilo - 70	0	0	100
Bencilo - 35	0	3	81
Bencilo - 17,5	0	0	43
Bencilo - 8,75	0	0	23
0	0	0	0

### **REIVINDICACIONES**

1. Una composición herbicida con capacidad fitoprotectora para uso en arroz que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico de un compuesto de la fórmula (I)

$$\begin{array}{c|c} & NH_2 \\ \hline F & O \\ \hline \\ H_3C & O \end{array} (I)$$

5 y (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora.

20

35

- 2. La composición de la reivindicación 1, en donde (b) es un producto químico de la familia de productos químicos del quinoliniloxiacetato, bispiribac-sodio, carfentrazona-etilo, cihalofop-butil, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorim, fluxofenim, furilazol, halosulfuron-metilo, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinil o sales, ésteres o mezclas de los mismos agrícolamente aceptables.
- 3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde (b) es un producto químico de la familia de productos químicos del quinoliniloxiacetato y se selecciona entre cloquintocet ácido, cloquintocet mexilo, cloquintocet triisopopilamina, o cloquintocet dimetilamina.
  - 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la relación en peso de (a) a (b) es de 1:1200 a 300:1.
- 15 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la relación en peso de (a) a (b) es de 2:1 a 1:32.
  - 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende además un adyuvante o portador agrícolamente aceptable.
  - 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el arroz es arroz de siembra directa, sembrado en agua, o transplantado y/o en donde el arroz es un arroz tolerante a glifosato, glufosinato, dicamba, fenoxi auxina, piridiloxi auxina, ariloxifenoxipropionato, inhibidor de acetil CoA carboxilasa (ACCasa), imidazolinona, inhibidor de la acetolactato sintasa (ALS), inhibidor de la 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPD), inhibidor de la protoporfininógeno oxidasa (PPO), triazina o bromoxinil, que posee múltiples características apiladas y confiere tolerancia a múltiples productos químicos y/o múltiples modos de acción.
- 8. Un método para controlar la vegetación indeseable en el arroz que comprende poner en contacto la vegetación con o aplicar al suelo o al agua adyacente al mismo una composición herbicida con capacidad fitoprotectora que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de (a) un éster bencílico de un compuesto de la fórmula (I)

$$\begin{array}{c|c} & NH_2 \\ \hline \\ Cl \\ \hline \\ Cl \\ \hline \\ H_3C \\ \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \\ \end{array}$$

- (b) un fitoprotector o un herbicida compatible con capacidad fitoprotectora.
- 9. El método de la reivindicación 8, en el que la composición es una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 6.
  - 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en el que el arroz es arroz de siembra directa, de siembra con agua o arroz transplantado y/o en donde el arroz es un arroz tolerante a glifosato, glufosinato, dicamba, fenoxi auxina, piridiloxi auxina, ariloxifenoxipropionato, inhibidor de acetil CoA carboxilasa (ACCase), imidazolinona, inhibidor de la acetolactato sintasa (ALS), inhibidor de la 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (HPPD), inhibidor de la protoporfininógeno oxidasa (PPO), triazina o bromoxinil que posee múltiples características apiladas y confiere

tolerancia a múltiples químicos y/o múltiples modos de acción.

- 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-10, en el que la vegetación indeseable es inmadura.
- 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que (a) y (b) se aplican al agua.
- 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en el que el agua es parte de un cultivo de arroz inundado.
- 5 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en el que (a) y (b) se aplican antes del brote a la maleza o al cultivo.