



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 742**

51 Int. Cl.:  
**A01N 43/40** (2006.01)  
**A01N 43/40** (2006.01)  
**A01N 43/82** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01N 37/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04016188 .7**  
86 Fecha de presentación : **04.04.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1464223**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2004**

54 Título: **Mezclas herbicidas sinérgicas.**

30 Prioridad: **04.04.2000 US 194383 P**  
**11.09.2000 US 231631 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2007**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Vantieghe, Herve R.;**  
**Nuyken, Wessel;**  
**Vonend, Michael;**  
**Baltruschat, Helmut y**  
**Brandt, Astrid**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 271 742 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezclas herbicidas sinérgicas.

5 Las 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamidas herbicidas, tales como las descritas en la Patente de EE.UU. 5.294.597, presentan un excelente comportamiento herbicida, en particular contra malas hierbas de hoja ancha en cultivos tales como cultivos de cereales. Sin embargo, cuando se usa como el único ingrediente activo, la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida no siempre alcanza un control eficaz del espectro completo de especies de malas hierbas encontradas en aplicaciones agrónomas comerciales, junto con una selectividad viable para la especie de cultivo. Tales huecos en el espectro de control pueden vencerse mediante el cotratamiento con otro herbicida que se sabe que es eficaz contra la especie de mala hierba pertinente. El uso combinado de estas 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamidas con otros herbicidas adicionales especiales se ha descrito en la Patente de EE.UU. 5.674.807.

15 WO-A-0008940 describe composiciones de herbicidas de organofósforo, imidazolinona o inhibidores de PPO con herbicidas que muestran selectividad frente a malas hierbas mono- o di-cotiledóneas en cereales.

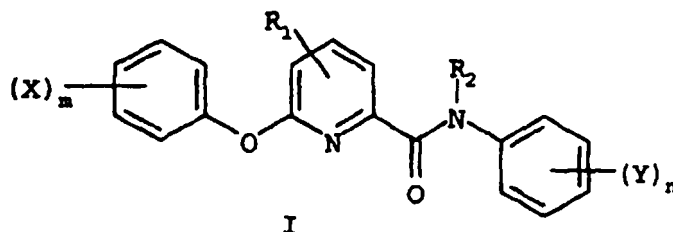
20 La carfentrazona se presenta como un socio ideal para otros herbicidas de cereales usados comúnmente en P. Cauchy, "La carfentrazone-ethyle. Herbicide cereales", Base de datos CAB, N° de registro 2001:12464 & Phytoma, (2000), N° 531, páginas 55-58.

El picolinafen se presenta como herbicida para el control de malas hierbas de hoja ancha en cereales inhibiendo la actividad de fitoeno desaturasa en R.H. White y otros, "AC 900001: A new herbicide for broadleaf weed control in cereals", Proceedings British Crop Protection Conference - Pests and Diseases, vol. 1, (1999), páginas 47-52.

25 Por lo tanto, un objetivo de esta invención es proporcionar combinaciones herbicidas adicionales que exhiban una buena acción herbicida que supere la actividad de un ingrediente activo solo, en particular en cultivos de cereales.

30 Otro objetivo de esta invención es proporcionar métodos para controlar vegetación no deseada, en particular malas hierbas dicotiledóneas, usando las combinaciones herbicidas. Un objetivo adicional de esta invención es proporcionar el método de uso de las combinaciones herbicidas para controlar vegetación no deseada, en particular en cultivos de cereales y, en particular contra malas hierbas dicotiledóneas.

35 Se ha encontrado que este objetivo se alcanza mediante composiciones herbicidas que comprenden un portador agrícolamente aceptable y una cantidad herbicidamente eficaz de una combinación de al menos una 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I



50 en la que

R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo o alcoxi;

R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

55 X representa cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi opcionalmente sustituido o un grupo alquenilo, ciano, carboxi, alcóxicarbonilo, (alquiltio)carbonilo, alquilcarbonilo, amido, alquilamido, dialquilamido, nitro, alquiltio, haloalquiltio, alqueniltio, alquiniltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquiloxiiminoalquilo o alqueniloxiiminoalquilo;

60 m representa 0 o un número entero de 1 a 5;

Y representa cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo, nitro, ciano, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi;

65 n representa 0 o un número entero de 1 a 5, y

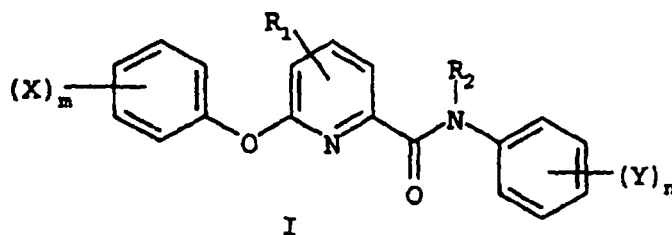
carfentrazona-etilo.

## ES 2 271 742 T3

La presente invención también proporciona un método para controlar especies de plantas no deseables, que comprende la aplicación de dichas composiciones. En el método de esta invención, estos compuestos pueden aplicarse separadamente o conjuntamente, en cantidades herbicidamente eficaces, y en presencia de un cultivo, preferiblemente un cultivo de cereales, tal como trigo.

Aunque las 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamidas, tales como las descritas en la Patente de EE.UU. 5.294.597, presentan un excelente comportamiento herbicida, cuando se usan como el único ingrediente activo no siempre alcanzan un control eficaz de todo el espectro de malas hierbas encontrado en aplicaciones agrónomas comerciales, junto con una selectividad viable para la especie de cultivo.

Se ha encontrado ahora que combinaciones que comprenden una 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ , X, Y, m y n se definen como anteriormente,

con carfentrazona-etilo proporcionan control sinérgico de malas hierbas de hoja ancha y gramíneas anuales problemáticas, especialmente tales como *Setaria viridis*, *Alopecurus myosuroides*, *Poa annua*, *Stellaria media*, *Lamium purpureum*, *Galium aparine*, *Veronica hederaefolia*, *Papaver rhoeas* y *Matricaria inodora*. Esto es, la aplicación de la combinación de la invención da una acción de refuerzo mutua de modo que las dosis de aplicación del componente herbicida individual pueden reducirse y todavía se alcanza el mismo efecto herbicida o, alternativamente, la aplicación de la combinación de componentes herbicidas demuestra un efecto herbicida mayor que el esperado del efecto de la aplicación de los componentes herbicidas individuales cuando se aplican uno a uno a la dosis a la que están presentes en la combinación (efecto sinérgico).

En la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los grupos alquilo, a no ser que se especifique otra cosa, pueden ser lineales o ramificados y pueden contener hasta 12, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono. La porción alquénica o alquínica de un grupo alquiloxi, alquéniltio o alquiltio, a no ser que se especifique otra cosa, puede ser lineal o ramificada y puede contener hasta 12, preferiblemente de 2 a 4, átomos de carbono. Ejemplos de tales grupos son grupos metilo, etilo, propilo, vinilo, alilo, isopropilo, butilo, isobutilo y butilo terciario. La porción alquímica de un grupo haloalquilo, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alcoxi, alcocarbonilo, (alquiltio)carbonilo, alquilamido, dialquilamido, alquilsulfonilo o alquilsulfonilo tiene adecuadamente de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente 1 ó 2 átomos de carbono. El número de átomos de carbono en los grupos alquiloiminoalquilo o alquiloiminoalquilo es de hasta 6, preferiblemente hasta 4, por ejemplo 2-metoxiiminoetilo, 2-metoxiiminopropilo o 2-etoxiiminopropilo.

“Halógeno” significa un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente flúor, cloro o bromo. El haloalquilo, el haloalquiltio y el haloalcoxi son preferiblemente mono-, di- o tri-fluoro-alquilo, -alquiltio y -alcoxi, especialmente trifluorometilo, difluorometoxi, trifluorometiltio y trifluorometoxi.

Cuando se indica que cualquier grupo está opcionalmente sustituido, los grupos sustituyentes que están presentes opcionalmente pueden ser cualquiera de los empleados habitualmente en la modificación y/o el desarrollo de compuestos plaguicidas y son especialmente sustituyentes que mantienen o potencian la actividad herbicida asociada con los compuestos de la presente invención, o influyen en la persistencia de acción, el suelo o la penetración en la planta, o cualquier otra propiedad deseable de tales compuestos herbicidas. Puede haber uno o más sustituyentes iguales o diferentes presentes en cada parte de las moléculas. En relación con restos que se define anteriormente que comprenden grupos alquilo y alcoxi opcionalmente sustituidos, ejemplos específicos de tales sustituyentes incluyen grupos fenilo, átomos de halógeno, nitro, ciano, hidroxilo, alcoxi  $C_{1-4}$ , haloalcoxi  $C_{1-4}$  y alcoxi( $C_{1-4}$ )-carbonilo.

Una modalidad preferida adicional de la invención proporciona composiciones herbicidas que comprenden un portador agrícolamente aceptable y una cantidad herbicidamente eficaz de una combinación de al menos una 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I y al menos carfentrazona-etilo como compuesto herbicida adicional.

Compuestos preferidos para usar como 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamidas de acuerdo con la invención son compuestos de fórmula I, en la que

## ES 2 271 742 T3

R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alcoxi C<sub>1-4</sub>;

R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno;

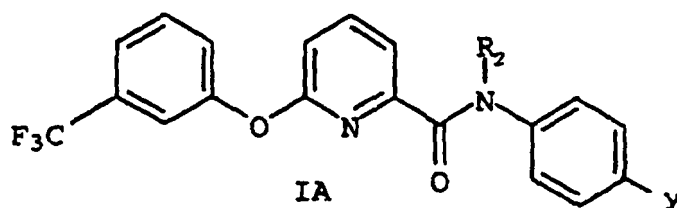
5 X representa un átomo de halógeno o un grupo alquilo C<sub>1-4</sub>;

m representa un número entero de 1 a 3, en particular 1;

Y representa preferiblemente un átomo de halógeno o un grupo haloalquilo C<sub>1-4</sub>; y

10 n representa un número entero de 1 a 3, en particular 1.

Compuestos especialmente preferidos para usar como 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamidas de acuerdo con la invención son los compuestos de fórmula IA,



en particular N-(4-fluorofenil)-6-(3-trifluorometilfenoxi)-pirid-2-ilcarboxamida, codificada como picolinafen.

30 Una modalidad preferida adicional de la presente invención proporciona una composición herbicida que comprende un portador agrícola aceptable y una cantidad herbicidamente eficaz de una combinación de picolinafen y carfentrazona-etilo.

35 Carfentrazona-etilo es el nombre común del (RS)-2-cloro-3-[2-cloro-5-(4-difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)-4-fluorofenil]propionato de etilo, que es presentado por W. A. Van Saun y otros, Proc Br. Crop. Prot. Conf., Weeds, 1993, 1, 19.

40 El patrón de persistencia de los compuestos de fórmula I es tal que el tratamiento combinado de acuerdo con la presente invención puede alcanzarse mediante la aplicación de una mezcla preparada como la definida anteriormente o mediante la aplicación separada en el tiempo de formulaciones separadas. De ahí que, en otra modalidad preferida, la presente invención proporcione un método para controlar el crecimiento de malas hierbas en un emplazamiento de cultivo, que comprende aplicar al emplazamiento un compuesto de fórmula I como el definido anteriormente y carfentrazona-etilo.

45 El tratamiento de acuerdo con la invención puede usarse para controlar un amplio espectro de especies de malas hierbas en cultivos, particularmente cultivos de cereales tales como trigo, cebada, arroz y maíz, mediante tratamiento de pre- o post-emergencia, incluyendo post-emergencia tanto temprana como tardía. El uso combinado descrito anteriormente ofrece actividad tanto foliar como residual.

50 Por el término "aplicación de pre-emergencia" se entiende la aplicación al suelo en el que están presentes semillas o plántulas de malas hierbas antes de la emergencia de las malas hierbas por encima de la superficie del suelo. Por el término "aplicación de post-emergencia" se entiende la aplicación a las porciones aéreas o expuestas de las malas hierbas que han emergido por encima de la superficie del suelo. Se apreciará que la aplicación de acuerdo con la invención puede ser de pre- a post-emergencia de las malas hierbas y de pre-emergencia del cultivo a post-emergencia del cultivo. Si uno de los ingredientes activos o la composición de los ingredientes activos es peor tolerado por ciertas plantas de cultivo, pueden emplearse técnicas de aplicación en las que la composición herbicida se pulveriza, con la ayuda de un equipo de pulverización, de tal modo que las hojas de las plantas de cultivo sensibles entren en tan poco contacto como sea posible, si es que existe, con el ingrediente o los ingredientes activos, mientras que los últimos alcanzan las hojas de plantas no deseadas que crecen por debajo, o la superficie descubierta (incorporación superficial ("lay-by") post-dirigida). Por el término "actividad foliar" se entiende actividad herbicida obtenida mediante la aplicación a las porciones aéreas o expuestas de las malas hierbas que han emergido por encima de la superficie del suelo. Por el término "actividad residual" se entiende actividad herbicida obtenida algún tiempo después de la aplicación al suelo, con lo que se controlan las plántulas presentes en el momento de la aplicación o que germinan subsiguientemente a la aplicación.

65

## ES 2 271 742 T3

Malas hierbas que pueden controlarse mediante la práctica de la presente invención incluyen:

	<i>Agrostis stolonifera</i>	<i>Lolium perenne</i>
5	<i>Alopecurus myosuroides</i>	<i>Matricaria inodora</i>
	<i>Anthemis arvensis</i>	<i>Matricaria matricoides</i>
10	<i>Apera spica-venti</i>	<i>Montia perfoliata</i>
	<i>Aphanes arvensis</i>	<i>Myosotis arvensis</i>
	<i>Arenaria seryllifolia</i>	<i>Papaver rhoeas</i>
15	<i>A triplex patula</i>	<i>Phalaris minor</i>
	<i>Avena fatua</i>	<i>Phalaris paradoxa</i>
20	<i>Bromus sterilis</i>	<i>Poa annua</i>
	<i>Capsella bursa-pastoris</i>	<i>Poa trivialis</i>
	<i>Centaurea cyanus</i>	<i>Polygonum aviculare</i>
25	<i>Cerastes holosteoides</i>	<i>Polygonum convolvulus</i>
	<i>Chenopodium album</i>	<i>Polygonum lapathifolium</i>
30	<i>Chrysantemwn segetum</i>	<i>Portulaca oleracea</i>
	<i>Cirsium arvense</i>	<i>Raphanus raphanistrum</i>
	<i>Eleusine indica</i>	<i>Senecia vulgaris</i>
35	<i>Euphorbia helioscopia</i>	<i>Setaria viridis</i>
	<i>Fumaria officinalis</i>	<i>Silene vulgaris</i>
40	<i>Galeopsis tetrahit</i>	<i>Spergula arvensis</i>
	<i>Galium aparine</i>	<i>Stellaria media</i>
	<i>Geranium dissectum</i>	<i>Thlaspi arvense</i>
45	<i>Lamium amplexicaule</i>	<i>Veronica hederaefolia</i>
	<i>Lamium purpureum</i>	<i>Veronica persica</i>
50	<i>Legousia hybrida</i>	<i>Viola arvensis</i>

La dosis de aplicación necesaria de composición de ingrediente activo sin adyuvantes de formulación depende de la composición de la plantación, de la fase de desarrollo de las plantas, de las condiciones climáticas en la zona de acción y de la técnica de aplicación. En general, la dosis de aplicación de los ingredientes activos juntos es de 0,001 a 10 kg de i.a./ha; preferiblemente de 0,001 a 3 kg/ha, en particular de 0,01 a 1 kg/ha. En otra modalidad de la invención, la dosis de aplicación de los ingredientes activos juntos es de 0,01 a 10 kg de i.a./ha.

La dosis de aplicación del compuesto de fórmula I está habitualmente en el intervalo de 5 a 500, preferiblemente 7,5-200 gramos de ingrediente activo (g de i.a.) por hectárea, alcanzando a menudo control y selectividad satisfactorios dosis entre 10-100 g de i.a./ha. La dosis óptima para una aplicación específica dependerá del cultivo o los cultivos que se cosechan y la especie predominante de mala hierba infestante, y puede determinarse fácilmente mediante pruebas biológicas establecidas conocidas por los expertos en la técnica.

La selección del segundo componente herbicidamente activo dependerá asimismo de la situación de cultivo/mala hierba que ha de tratarse, y será fácilmente identificable por los expertos en esta área. La dosis de aplicación para este segundo componente está determinada principalmente por el tipo químico del componente, ya que la actividad intrínseca de diferentes tipos de herbicida varía ampliamente. En general, la dosis de aplicación preferida para la carfentrazona-etilo está en el intervalo de 1-150, preferiblemente 2,5-75 g/ha. Sin embargo, la dosis óptima para el segundo componente depende del cultivo o los cultivos que se cosechan y el nivel de infestación con malas hierbas,

## ES 2 271 742 T3

y puede determinarse fácilmente mediante pruebas biológicas establecidas. En general, el compuesto de fórmula I y el segundo herbicida se emplean en tales relaciones en peso que se observa el efecto sinérgico. La relación (en peso) de compuesto de fórmula I al segundo compuesto herbicida es, como norma, de 1000:1 a 1:100, preferiblemente de 100:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:10.

En una modalidad preferida, la relación (en peso) de compuesto de fórmula I al segundo compuesto herbicida es, como norma, de 100:1 a 1:100, preferiblemente de 20:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:10. La relación preferida de componente de fórmula I a segundo componente puede variar, por ejemplo, de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5.

En otra modalidad preferida la relación (en peso) de compuesto de fórmula I al segundo compuesto herbicida es, como norma, de 1000:1 a 1:10, preferiblemente de 100:1 a 1:5, en particular de 10:1 a 1:3,3.

Los compuestos activos pueden usarse en la forma de una mezcla de formulaciones separadas, típicamente mezcladas con agua antes de la aplicación (mezclas en depósito) o como formulaciones separadas aplicadas individualmente dentro de un cierto intervalo de tiempo. Ambos compuestos activos también pueden formularse juntos en una relación adecuada de acuerdo con la presente invención, junto con portadores y/o aditivos habituales conocidos en la técnica.

De acuerdo con esto, la invención proporciona además una composición herbicida que comprende como ingrediente activo una cantidad herbicidamente eficaz de al menos un compuesto de fórmula I según se define anteriormente y carfentrazona-etilo y uno o más portadores. Otra modalidad de la invención proporciona una composición herbicida que comprende como ingrediente activo una cantidad herbicidamente eficaz de al menos un compuesto de fórmula I según se define anteriormente y carfentrazona-etilo, uno o más portadores y al menos un tensioactivo. También se proporciona un método para elaborar tal composición que comprende asociar la mezcla del compuesto de fórmula I y el segundo componente con el portador o los portadores y, se desea, con el tensioactivo o los tensioactivos.

Una composición de acuerdo con la invención comprende generalmente aproximadamente de 0,001% a 98% en peso (p/p) de ingredientes activos, preferiblemente contiene de 0,01% a 95% en peso (p/p), en particular de 0,5% a 95% en peso (p/p). Los ingredientes activos se emplean en una pureza de 80% a 100%, preferiblemente de 90% a 100%, en particular de 95% a 100% (de acuerdo con el Espectro de NMR).

Un portador en una composición de acuerdo con la invención es cualquier material con el que se formula el ingrediente activo para facilitar la aplicación al emplazamiento que ha de tratarse, que puede ser, por ejemplo, una planta, una semilla o suelo, o para facilitar el almacenamiento, el transporte o el manejo. Un portador puede ser un sólido o un líquido, incluyendo material que normalmente es un gas pero que se ha comprimido para formar un líquido.

Las composiciones pueden formularse, por ejemplo, como emulsiones, concentrados, soluciones, emulsiones de aceite en agua, polvos humectables, polvos solubles, concentrados para suspensiones, polvos de espolvoreo, gránulos, gránulos dispersables en agua, microcápsulas, geles y otros tipos de formulación, mediante procedimientos bien establecidos. Estos procedimientos incluyen mezclado intensivo y/o molienda de los ingredientes activos con otras sustancias, tales como cargas, disolventes (portadores líquidos), portadores sólidos, compuestos de superficie (tensioactivos) y opcionalmente compuestos auxiliares y/o adyuvantes sólidos y/o líquidos tales como humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsionantes.

Los gránulos, por ejemplo gránulos revestidos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, pueden prepararse uniendo el ingrediente o los ingredientes activos y, si se desea, otras sustancias, tales como compuestos de superficie, compuestos auxiliares y/o adyuvantes líquidos, al portador sólido.

Portadores líquidos (disolventes) adecuados son esencialmente: fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto tales como queroseno y gasóleo, también aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo ciclohexano, parafinas, tetrahidronaftaleno, nftalenos alquilados y sus derivados, bencenos alquilados y sus derivados (tales como Solvesso<sup>®</sup> 200); ésteres de ácido ftálico, tales como ftalato de dibutilo o dioctilo; alcoholes y glicoles así como éteres y ésteres, por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, éter mono- y di-metílico de etilenglicol; cetonas tales como ciclohexenona; disolventes fuertemente polares, por ejemplo aminas tales como N-metilpirrolidona, N-octilpirrolidona y N-ciclohexilpirrolidona, o lactonas tales como gamma-butirolactona; ésteres de aceites de plantas epoxidados tales como éster de aceite de coco o soja metilado; y agua. A menudo son adecuadas mezclas de diferentes portadores líquidos.

Los tensioactivos pueden ser sustancias no iónicas, aniónicas, catiónicas o zwitteriónicas con buenas propiedades dispersantes, emulsionantes y humectantes dependiendo de la naturaleza del compuesto de acuerdo con la fórmula general I y/o del compuesto herbicida adicional, seleccionado del grupo que consiste en flufenacet, cinidón-etilo y carfentrazona-etilo, que ha de formularse. Tensioactivos también puede significar mezclas de tensioactivos individuales.

Los portadores son esencialmente:

tierra mineral tal como sílices, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, montmorillonita, atapulgita, piedra pómez, sepiolita, bentonita, piedra caliza, cal, yeso, piedra bolar, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, calcita, sulfato cálcico, sulfato magnésico, óxido magnésico, arena, plásticos triturados, fertilizantes tales

## ES 2 271 742 T3

como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos machacados de origen vegetal tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscaras de nuez, polvos de celulosa u otros portadores sólidos.

5 Tensioactivos adecuados son las sales de metales alcalinos, las sales de metales alcalinotérreos y las sales amónicas de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo ácido lignin-, fenol-, naftaleno- y dibutilnaftaleno-sulfónico, y de ácidos grasos, de alquil- y alquilaril-sulfonatos, de alquil-, lauril-éter- y alcohol graso-sulfatos, y sales de hexa-, hepta- y octa-decanoles sulfatados y de éter glicólico de alcohol graso, y condensados de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilen-  
10 octilfenol-éter, isooctil-, octil- o nonil-fenol etoxilado, alquilfenil- y tributilfenil-poliglicol-éteres, alquilaril-poliéter-alcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilen-alquil-éteres o polioxipropilen-alquil-éteres, alcohol laurílico-poliglicol-éter-acetato, ésteres de sorbitol, licores residuales de ligninsulfito, o metilcelulosa.

15 Las composiciones plaguicidas a menudo se formulan y transportan en una forma concentrada que subsiguientemente es diluida por el usuario antes de la aplicación. La presencia de pequeñas cantidades de un tensioactivo facilita este procedimiento de dilución. Así, preferiblemente, una composición de acuerdo con la invención comprende, si se desea, al menos un tensioactivo. Por ejemplo, la composición puede contener uno o más portadores y al menos un tensioactivo.

20 Las composiciones de la invención pueden formularse, por ejemplo, como polvos humectables, gránulos dispersables en agua, polvos de espolvoreo, gránulos, soluciones, concentrados emulsificables, emulsiones, concentrados para suspensiones y aerosoles. Los polvos humectables contienen habitualmente de 5 a 90% p/p de ingrediente activo y contienen habitualmente además de portador inerte sólido de 3 a 10% p/p de agentes dispersantes y humectantes y, cuando es necesario, de 0 a 10% p/p de estabilizante o estabilizantes y/u otros aditivos tales como penetrantes o adherentes. Los polvos de espolvoreo se formulan habitualmente como un concentrado de espolvoreo que tiene una composición similar a la de un polvo humectable pero sin un dispersante, y pueden diluirse en el campo con portador sólido adicional para dar una composición que contiene habitualmente de 0,5 a 10% p/p de ingrediente activo. Los gránulos dispersables en agua y los gránulos se preparan habitualmente para tener un tamaño entre 0,15 mm y 2,0  
30 mm y pueden fabricarse mediante una variedad de técnicas. Generalmente, estos tipos de gránulos contendrán de 0,5 a 90% p/p de ingrediente activo y de 0 a 20% p/p de aditivos tales como un estabilizante, tensioactivos, modificadores de liberación lenta y agentes aglutinantes. Los llamados "productos fluidos secos" consisten en gránulos relativamente pequeños que tienen una concentración relativamente alta de ingrediente activo. Los concentrados emulsificables contienen habitualmente, además de un disolvente o una mezcla de disolventes, de 1 a 80% p/v de ingrediente activo, de 2 a 20% p/v de emulsionantes y de 0 a 20% p/v de otros aditivos tales como estabilizantes, penetrantes e inhibidores de la corrosión. Los concentrados para suspensiones se muelen habitualmente a fin de obtener un producto fluido estable que no sedimenta y contienen habitualmente de 5 a 75% p/v de ingrediente activo, de 0,5 a 15% p/v de agentes dispersantes, de 0,1 a 10% p/v de agentes de suspensión tales como coloides protectores y agentes tixotrópicos, de 0 a 10% p/v de otros aditivos tales como antiespumantes, inhibidores de la corrosión, estabilizantes, penetrantes y potenciadores de la retención (adherentes), y agua o un líquido orgánico en el que el ingrediente activo es substancialmente insoluble; ciertos sólidos orgánicos o sales inorgánicas pueden estar presentes disueltos en la formulación para ayudar a prevenir la sedimentación y la cristalización o como agentes anticongelantes para el agua.

45 Las formas de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención dependen de los propósitos pretendidos; en cualquier caso deben garantizar una distribución de los ingredientes activos tan buena como sea posible. Pueden aplicarse, por ejemplo, en forma de soluciones acuosas directamente pulverizables, polvos, suspensiones, también suspensiones o dispersiones acuosas, oleosas u otras altamente concentradas, emulsiones, dispersiones oleosas, pastas, polvos de espolvoreo, materiales para extensión o gránulos, mediante pulverización, atomización, espolvoreo o vertido.

50 Pueden prepararse formas de uso acuosas a partir de concentrados para emulsiones, suspensiones, pastas, polvos humectables o gránulos dispersables en agua añadiendo agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones oleosas, los ingredientes herbicidamente activos como tales o disueltos en un aceite disolvente pueden homogeneizarse en agua por medio de humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsionantes.

55 Alternativamente, pueden prepararse concentrados que consisten en ingredientes herbicidamente activos, un humectante, un adhesivo, un dispersante o un emulsionante y, si es apropiado, un disolvente o aceite, y tales concentrados son adecuados para la dilución con agua.

60 Las dispersiones y emulsiones acuosas, por ejemplo composiciones obtenidas diluyendo el producto formulado de acuerdo con la invención con agua, también están dentro del alcance de la invención.

65 De particular interés para potenciar la duración de la actividad protectora de los compuestos de esta invención es el uso de un portador que proporcionará liberación lenta de los compuestos plaguicidas al entorno de una planta que ha de protegerse.

La actividad biológica del ingrediente activo también puede incrementarse incluyendo un adyuvante en la dilución del aerosol. Un adyuvante se define aquí como una sustancia que pueden incrementar la actividad biológica de un

## ES 2 271 742 T3

ingrediente activo pero no es por sí misma biológicamente activa significativamente. El adyuvante puede incluirse en la formulación como un coformulante o portador o puede añadirse al depósito de pulverización junto con la formulación que contiene el ingrediente activo.

5 Como un artículo, las composiciones pueden estar preferiblemente en una forma concentrada, mientras que el usuario final generalmente emplea composiciones diluidas. Las composiciones pueden diluirse hasta una concentración de 0,001% de ingrediente activo, habitualmente la formulación comprende aproximadamente de 0,001 a 98% en peso, preferiblemente de 0,01 a 95% en peso, de ingredientes activos. Las dosis están habitualmente en el intervalo de 0,01 a 10 kg de i.a./ha.

10

Ejemplos de formulaciones de acuerdo con la invención son:

### *Concentrado para Suspensiones (SC)*

15

Ingrediente Activo	Picolinafen + carfentrazona-etilo (4:1)	50% (p/p)
Agente Dispersante	Soprophor <sup>®</sup> FL <sup>3)</sup>	3% (p/p)
20 Agente Antiespumante	(sal amónica de polioxietilen-poliaril-fenil-éter-fosfato) Rhodorsil <sup>®</sup> 422 <sup>3)</sup>	0,2% (p/p)
Agente Estructural	(emulsión acuosa no iónica de polidimetil-siloxanos) Kelzan <sup>®</sup> S <sup>4)</sup>	0,2% (p/p)
25 Agente Anticongelante	(Goma de xantano) Propilenglicol	5% (p/p)
Agente Biocida	Proxel <sup>®</sup> <sup>5)</sup>	0,1% (p/p)
30 Agua	(solución acuosa de dipropilenglicol que contiene 20% de 1,2-benzisotiazolin-3-ona)	hasta 1000 ml

### *Gránulos Dispersables en Agua (WG)*

35

Ingrediente Activo	Picolinafen + carfentrazona-etilo (4:1)	50% (p/p)
Agente Dispersante/Aglutinante	Witcosperse <sup>®</sup> D450 <sup>6)</sup>	8% (p/p)
40 Agente Humectante	(mezcla de sales sódicas de ácido naftalenosulfónico y alquilsulfonatos condensados) Morwet <sup>®</sup> EFW <sup>6)</sup>	2% (p/p)
Agente Antiespumante	(producto de condensación de formaldehído) Rhodorsil <sup>®</sup> EP 6703 <sup>3)</sup>	1% (p/p)
45 Desintegrante	(silicona encapsulada) Agrimer <sup>®</sup> ATF <sup>7)</sup>	2% (p/p)
Portador/Carga	(homopolímero reticulado de N-vinil-2-pirrolidiona) Caolín	35% (p/p)

50

- 1) disponible comercialmente de ICI Surfactants
- 2) disponible comercialmente de Deutsche Shell AG
- 3) disponible comercialmente de Rhône-Poulenc
- 55 4) disponible comercialmente de Kelco Co.
- 5) disponible comercialmente de Zeneca
- 6) disponible comercialmente de Witco
- 7) disponible comercialmente de International Speciality Products.

60

Las composiciones de esta invención también pueden comprender otros compuestos que tienen actividad biológica, por ejemplo compuestos que tienen actividad plaguicida similar o complementaria o compuestos que tienen actividad reguladora del crecimiento de las plantas, fungicida o insecticida o antibacteriana. Estas mezclas de plaguicidas pueden tener un espectro de actividad más amplio que la composición sinérgica de acuerdo con esta invención sola. Además, también es interesante la capacidad de mezcladura con soluciones de sales minerales, que se emplean para tratar deficiencias nutricionales y de elementos traza. También pueden añadirse aceites y concentrados de aceite no fitotóxicos.

65



## ES 2 271 742 T3

Los siguientes ejemplos ilustran modalidades específicas de la presente invención; sin embargo, la invención no se limita a las modalidades así ilustradas, sino que incluye todo el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5 Para una comprensión más clara de la invención, se indican posteriormente ejemplos específicos de la misma. Estos ejemplos son meramente ilustrativos y debe entenderse que no limitan de ningún modo el alcance y los principios subyacentes de la invención.

10 En los siguientes ejemplos, la sinergia para combinaciones binarias se determina mediante el método de Colby<sup>1</sup>, es decir, la respuesta esperada (o predicha) de la combinación se calcula tomando el producto de la respuesta observada para cada componente individual de la combinación cuando se aplica solo dividido por 100 y substrayendo este valor de la suma de la respuesta observada para cada componente cuando se aplica solo. La sinergia de la combinación se determina a continuación comparando la respuesta observada de la combinación con la respuesta esperada (o predicha) que se calcula a partir de las respuestas observadas de cada componente individual solo. Si la respuesta observada de la combinación es mayor que la respuesta esperada (o predicha), entonces se dice que la combinación es sinérgica y 15 está dentro de la definición de efecto sinérgico que se define previamente.

<sup>1</sup> Colby, S.R., Weeds, 1967(15), p. 20-22.

20 Lo precedente se ilustra matemáticamente posteriormente, en donde una combinación binaria, C<sub>2</sub>, está compuesta por el componente X más el componente Y y Obs. indica la respuesta observada de la combinación C<sub>2</sub>.

### *Evaluaciones Herbicidas de Postemergencia en Invernadero*

#### Serie de Pruebas A

25 Se siembran semillas de planta en macetas que contienen un suelo de arena arcillosa (0,5 l). Los herbicidas se aplican como tratamientos simples o en una combinación que comprende un compuesto de fórmula I y un segundo compuesto como el definido anteriormente, después de la emergencia de las malas hierbas y el cultivo. El comportamiento herbicida se determina como porcentaje de daño en comparación con las plantas de control no tratadas. La 30 determinación se realiza 21 días después del tratamiento. El trigo y la cebada se tratan en la fase de 3-4 hojas, las malas hierbas de hoja ancha en la fase de 2-4 hojas y las gramíneas anuales en la fase de 2-3 hojas.

$$35 \quad (X + Y) - \frac{XY}{100} = \text{Respuesta esperada (Esp.)}$$

Sinergia  $\equiv$  Obs. > Esp.

40 Para los compuestos de fórmula I se emplea picolinafen. El segundo componente tiene dosis de aplicación (y de ahí relaciones de componente) elegidas para ser apropiadas con el nivel de actividad establecido de ese componente.

Las siguientes abreviaturas se han usados en las tablas:

ESP es la respuesta esperada por medio de la fórmula Colby.

45 OBS es la respuesta observada.

50 El daño provocado por los productos químicos se determinó con referencia a una escala de 0 a 100% en comparación con las plantas de control no tratadas. 0 significa ausencia de daño y 100 significa destrucción completa de las plantas.

55 La Tabla II da los resultados de la actividad herbicida de postemergencia de combinaciones de picolinafen-carfentrazona-etilo sobre *Stellaria media*. Como puede observarse de los datos mostrados en la Tabla II, la aplicación de la combinación de picolinafen más carfentrazona-etilo da un control de malas hierbas significativamente mayor que lo que podría predecirse del control de malas hierbas resultante de la aplicación de picolinafen solo o carfentrazona-etilo sola. La tolerancia del cultivo (trigo y cebada) es excelente para todos los tratamientos.

60

65

# ES 2 271 742 T3

TABLA II

*Evaluación de la Actividad Herbicida de Postemergencia de Combinaciones de Picolinafen/Carfentrazona-etilo sobre Stellaria media*

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

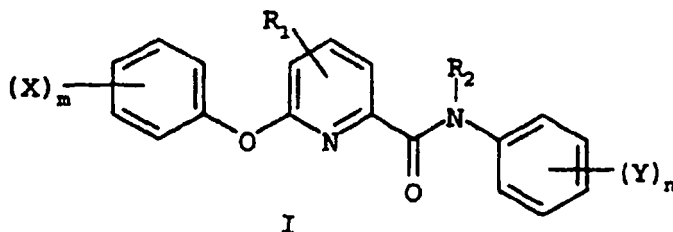
60

65

Picolinafen (g/ha)	Carfentrazona-etilo (g/ha)	% de Control	
		ESP	OBS
30	0	-	37
60	0	-	45
120	0	-	72
0	3,75	-	0
0	7,50	-	0
0	15	-	0
0	30	-	0
30	15	37	57
30	30	37	85
60	3,75	45	75
60	7,50	45	91
60	15	45	67
60	30	45	85
120	15	72	80
120	30	72	91

## REIVINDICACIONES

1. Una composición herbicida que comprende un portador agrícolamente aceptable y una cantidad herbicidamente eficaz de una combinación de al menos una 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I



en la que

R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o halógeno o un grupo alquilo o alcoxi;

R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo;

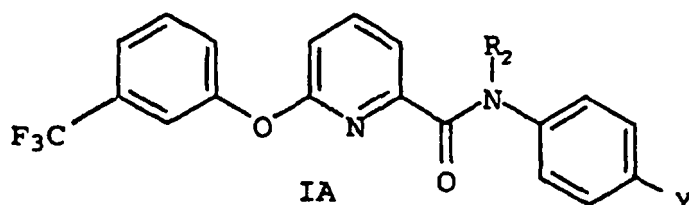
X representa cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo o alcoxi opcionalmente sustituido o un grupo alquenilo, ciano, carboxi, alcocarbonilo, (alquiltio)carbonilo, alquilcarbonilo, amido, alquilamido, dialquilamido, nitro, alquiltio, haloalquiltio, alqueniltio, alquiniltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquiloxiiminoalquilo o alqueniloxiiminoalquilo;

m representa 0 o un número entero de 1 a 5;

Y representa cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo, nitro, ciano, haloalquilo, alcoxi o haloalcoxi;

n representa 0 o un número entero de 1 a 5; y carfentrazona-etilo.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida tiene la fórmula IA



en la que R<sub>2</sub> e Y son como se definen en la reivindicación 1.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida es picolinafen.

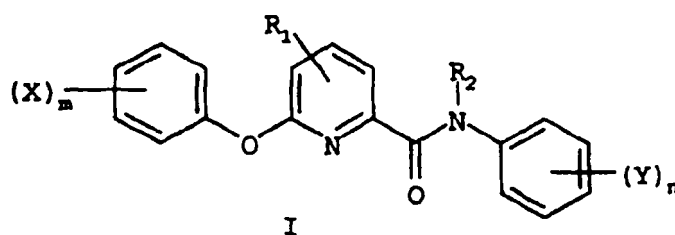
4. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 3, en la que la composición herbicida comprende al menos un tensioactivo.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación (en peso) de la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I a la carfentrazona-etilo es de 1000:1 a 1:200.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la relación (en peso) de la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I a la carfentrazona-etilo es de 10:1 a 1:200.

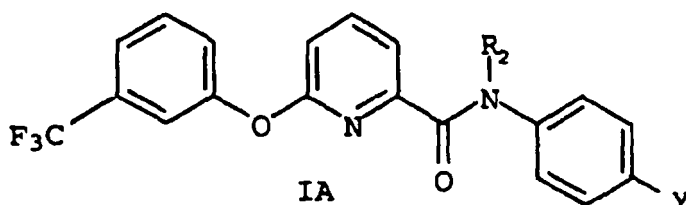
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que la relación (en peso) de la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I a la carfentrazona-etilo es de 1:1 a 1:80.

8. Un método para el control de plantas no deseables que comprende aplicar al emplazamiento de dichas plantas o al follaje o los tallos o las semillas de dichas plantas una cantidad herbicidamente eficaz de al menos una 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida de fórmula I



10 en la que  $R_1$ ,  $R_2$ , X, Y, m y n son como se definen en la reivindicación 1, y carfentrazona-etilo.

15 9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida tiene la fórmula IA



25 en la que  $R_2$  e Y son como se definen en la reivindicación 1.

30 10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la 6-fenoxipirid-2-ilcarboxamida es picolinafen.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la composición herbicida comprende al menos un

35 12. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la fenoxipirid-2-ilcarboxamida y la carfentrazona-etilo se aplican juntas en una sola formulación.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la fenoxipirid-2-ilcarboxamida y la carfentrazona-etilo se aplican en formulaciones separadas.

40 14. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la fenoxipirid-2-ilcarboxamida y la carfentrazona-etilo se aplican en presencia de una planta de cultivo, una semilla de cultivo u otro órgano de propagación de cultivo de cereales.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el cultivo de cereales es maíz, trigo o arroz.

16. El método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el cultivo de cereales es trigo.

45 17. Un método para combatir *Alopecurus myosuroides*, *Lolium perenne*, *Setaria viridis*, *Stellaria media*, *Veronica persica*, *Galium aparine*, *Apera spica-venti* y/o *Lamium purpureum* en un emplazamiento, que comprende aplicar al emplazamiento una cantidad herbicidamente eficaz de una composición de acuerdo con la reivindicación 1.

50 18. Método para usar la composición de acuerdo con la invención según la reivindicación 1, para controlar vegetación no deseada.

55

60

65