



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 329 592**

51 Int. Cl.:
A01N 47/36 (2006.01)
A01N 25/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716020 .2**
96 Fecha de presentación : **12.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1732391**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Combinación de herbicidas y antidotos.**

30 Prioridad: **27.03.2004 DE 10 2004 015 140**
30.06.2004 DE 10 2004 031 345

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2009

73 Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Hills, Martin;**
Rosinger, Christopher;
Hacker, Erwin;
Krähmer, Hansjörg;
Bickers, Udo;
Ziemer, Frank;
Waldruff, Christian;
Dietrich, Hansjörg;
Willms, Lothar;
Feucht, Dieter;
Müller, Klaus-Helmut y
Philipp, Ulrich

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Combinación de herbicidas y antídotos.

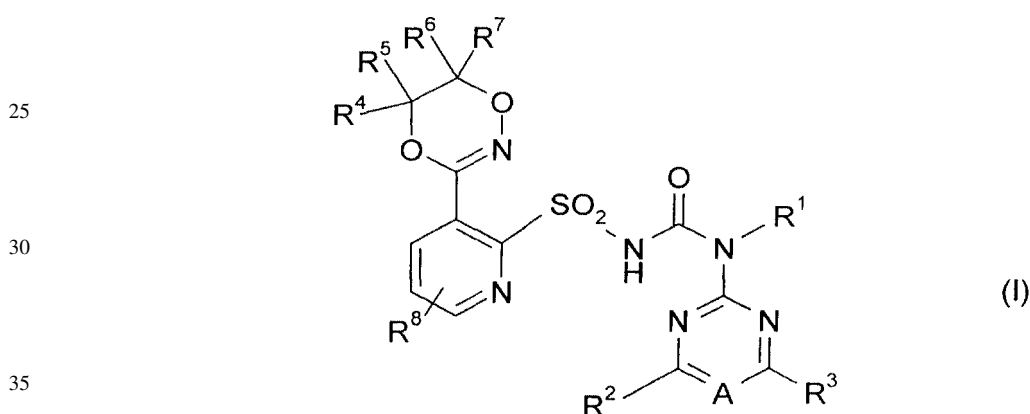
5 El invento se refiere al sector técnico de los agentes protectores de las plantas (fitoprotectores), en particular combinaciones de herbicidas y antídotos, que son apropiadas sobresalientemente para su empleo contra plantas dañinas en presencia de cultivos de plantas útiles.

10 A partir del documento de patente de los EE.UU. US 5.476.936 se conocen sustancias activas herbicidas, que combaten a un amplio espectro de malezas. No obstante, estas sustancias activas no son en parte totalmente compatibles con algunas importantes plantas cultivadas, tales como cereales. Por lo tanto, ellas no se pueden emplear en algunos cultivos de una manera tal que se garantice la deseada amplia actividad herbicida contra plantas dañinas.

15 Fue misión del presente invento encontrar unos agentes herbicidas, en los que se aumente la selectividad de los herbicidas antes mencionados frente a importantes plantas cultivadas. El problema planteado por esta misión se resuelve de una manera sorprendente mediante la combinación de herbicidas y antídotos del presente invento.

Es objeto del presente invento, por lo tanto, una combinación de herbicidas y antídotos, que contiene

20 (A) uno o varios compuestos de la fórmula (I) o sus sales



en la que

40 A representa nitrógeno o una agrupación CR¹¹, representando

R¹¹ hidrógeno, alquilo, halógeno y haloalquilo,

45 R¹ representa hidrógeno o un radical eventualmente sustituido, seleccionado entre la serie formada por alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, aralquilo y arilo,

50 R² representa hidrógeno, halógeno, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino, en cada caso con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

R³ representa hidrógeno, halógeno, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino, en cada caso con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

55 R⁴-R⁷ independientemente unos de otros, representan hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo, alquilaminocarbonilo, en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

60 R⁸ representa hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilaminocarbonilo, en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

65 pudiendo contener, en los radicales antes mencionados, los grupos alquilo y alquilenos en cada caso de 1 a 6 átomos de C, los grupos alquenilo y alquinilo en cada caso de 2 a 6 átomos de C, los grupos cicloalquilo en cada caso de 3 a 6 átomos de C y los grupos arilo en cada caso 6 o bien 10 átomos de C; y

(B) uno o varios antídotos.

ES 2 329 592 T3

Las combinaciones de herbicidas y antidotos conformes al invento pueden contener otros componentes adicionales, p. ej. se pueden emplear sustancias activas de agentes fitoprotectores de otro tipo y/o sustancias aditivas y/o agentes coadyuvantes de formulación usuales en la protección de las plantas, o conjuntamente con éstas.

5 Los herbicidas (A) y los antidotos (B) se pueden aplicar de una manera conocida, p. ej. en común (por ejemplo como una formulación conjunta o como una mezcla de depósito) o también de un modo desfasado en el tiempo (en inglés splitting = disociación), p. ej. sobre las plantas, las partes de plantas, las semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas. Es posible p. ej. la aplicación de las sustancias activas individuales o de la combinación de herbicidas y antidotos en varias porciones (aplicación secuencial), p. ej. según aplicaciones antes del brote, seguidas por aplicaciones después del brote, o según aplicaciones tempranas después del brote, seguidas por aplicaciones medias o tardías después del brote. Se prefiere en este caso la aplicación en común o próxima en el tiempo de las sustancias activas de la respectiva combinación. Es posible también la aplicación de las sustancias activas individuales o de la combinación de herbicidas y antidotos para el tratamiento de las semillas.

15 La mencionada fórmula (I) abarca todos los estereoisómeros y sus mezclas, en particular también mezclas racémicas, y -siempre y cuando que sean posibles enantiómeros- el enantiómero que en cada caso sea biológicamente eficaz.

20 Los compuestos de la fórmula (I) y sus sales se conocen, al igual que su preparación, p. ej. a partir del documento US 5.476.936, que por la presente se recoge en la actual memoria descriptiva.

Como herbicida (A) se prefieren compuestos de la fórmula (I) y sus sales,

en que

25 A representa nitrógeno o una agrupación CH,

R¹ representa hidrógeno o un radical eventualmente sustituido con halógeno, seleccionado entre la serie formada por alquilo, alcoxi, alcoxilquilo, alqueniilo y alquinilo en cada caso con hasta 3 átomos de carbono,

30 R² representa hidrógeno, halógeno o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono en los radicales alquilo, en cada caso eventualmente sustituido con halógeno,

R³ representa hidrógeno, halógeno o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono en los radicales alquilo, en cada caso eventualmente sustituido con halógeno,

35 R⁴-R⁷ independientemente unos de otros, representan hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfino, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilaminocarbonilo en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono en los radicales alquilo, en cada caso eventualmente sustituido con halógeno,

40 R⁸ representa hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfino, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o alquilaminocarbonilo en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono en los radicales alquilo, en cada caso eventualmente sustituido con halógeno.

45 Como herbicida (A) se prefieren asimismo sales, que se obtienen de acuerdo con procedimientos usuales a partir de compuestos de la fórmula (I) y bases, tales como p. ej. los hidróxidos, hidruros, amiduros y carbonatos de sodio, potasio o calcio, los alcanolatos C₁-C₄ de sodio o potasio, amoníaco, alquil C₁-C₄-aminas, di-(alquil C₁-C₄)-aminas o tri-(alquil C₁-C₄)-aminas.

50 Como herbicida (A) se prefieren especialmente compuestos de la fórmula (I) y sus sales,

en que

55 A representa nitrógeno o una agrupación CH,

R¹ representa hidrógeno, metilo, etilo, metoxi, metoximetilo o etoxi,

R² representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

60 R³ representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

65 R⁴-R⁷ independientemente unos de otros, representan hidrógeno, fluoro, cloro, ciano, o bien metilo, metiltio, metilsulfino, metilsulfonilo, metoxycarbonilo y etoxycarbonilo, de modo preferido hidrógeno, en cada caso eventualmente sustituido con cloro o fluoro,

ES 2 329 592 T3

R⁸ representa hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, ciano o bien metilo, metoxi, etoxi, metiltio, etiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, metil- o dimetil-amino, de modo preferido hidrógeno, en cada caso eventualmente sustituido con cloro o fluoro.

5 Como herbicida (A) se prefieren especialmente compuestos de la fórmula (I) y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos,

en que

10 A representa nitrógeno,

R¹ representa hidrógeno o metilo,

15 R² representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

R³ representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

20 R⁴-R⁷ representan hidrógeno,

R⁸ representa hidrógeno.

25 Como herbicida (A) se prefieren especialmente asimismo compuestos de la fórmula (I) y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos,

en que

30 A representa una agrupación CH,

R¹ representa hidrógeno o metilo,

35 R² representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

R³ representa hidrógeno, cloro, metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, difluorometoxi, metiltio, metilamino o dimetilamino,

40 R⁴-R⁷ representan hidrógeno,

R⁸ representa hidrógeno.

45 Las definiciones de radicales expuestas anteriormente, o expuestas en intervalos preferidos, se pueden combinar arbitrariamente entre sí, por lo tanto también entre los preferidos que se indican.

Los radicales hidrocarbilo mencionados en las definiciones de radicales, tales como alquilo, alquenilo o alquinilo, también en combinaciones con heteroátomos, tal como en alcoxi, alquiltio, haloalquilo o alquilamino, son lineales o ramificados también cuando esto no se indica expresamente.

50 A partir de los compuestos de la fórmula general (I) se pueden preparar eventualmente sales, p. ej. sales metálicas tales como sales de metales alcalinos (p. ej. Na, K) o de metales alcalino-térreos (p. ej. Ca, Mg) o sales de amonio o aminas. Se obtienen tales sales de una manera sencilla de acuerdo con usuales métodos de formación de sales, por ejemplo por disolución o dispersamiento de un compuesto de la fórmula (I) en un apropiado agente diluyente, tal como p. ej. cloruro de metileno, acetona, terc.-butil-metil-éter o tolueno, y adición de una base apropiada. Las sales se pueden aislar entonces -eventualmente después de una prolongada agitación- mediante concentración por evaporación o filtración con succión.

60 Ejemplos de compuestos utilizados como herbicida (A) se mencionan en la siguiente Tabla 1, en la que se utilizan las siguientes abreviaturas:

P.f.: = Punto de fusión

Desc. o D. = con descomposición

65 (+) = El indicado punto de fusión (p.f.) se refiere en cada caso a la correspondiente sal de sodio, es decir el correspondiente compuesto, en el que el hidrógeno del grupo -SO₂-NH- está reemplazado por sodio.

ES 2 329 592 T3

TABLA 1

Ejemplos de compuestos de la fórmula (I) con $R^4 = R^5 = R^6 = R^7 = R^8 = H$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ej. Nº	R ¹	A	R ²	R ³	P.f. (° C)
I-1	H	CH	OCH ₃	OC ₂ H ₅	154
I-2	H	CH	OCH ₃	CH ₃	
I-3	H	CH	OHC ₃	CH ₃	180-181 ⁽⁺⁾
I-4	H	CH	OCH ₃	C ₂ H ₅	
I-5	H	CH	OCH ₃	CF ₃	
I-6	H	CH	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-7	H	CH	OCH ₃	NHCH ₃	
I-8	H	CH	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	199,5
I-9	H	CH	OCH ₃	Cl	110-111
I-10	H	CH	OCH ₃	Cl	175-178 ⁽⁺⁾
I-11	H	CH	OCH ₃	OCH ₃	167-168
I-12	H	CH	OCH ₃	OCH ₃	171-172 ⁽⁺⁾
I-13	H	CH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
I-14	H	CH	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	152-154 ⁽⁺⁾
I-15	H	CH	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-16	H	CH	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-17	H	CH	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-18	H	CH	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-19	H	CH	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-20	H	CH	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-21	H	CH	OC ₂ H ₅	Cl	158-159
I-22	H	CH	OC ₂ H ₅	Cl	213 ⁽⁺⁾
I-23	H	CH	CH ₃	CH ₃	153
I-24	H	CH	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-25	H	CH	CH ₃	CF ₃	
I-26	H	CH	CH ₃	OCF ₂ H	
I-27	H	CH	CH ₃	NHCH ₃	
I-28	H	CH	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-29	H	CH	CH ₃	Cl	108-109
I-30	H	CH	CH ₃	Cl	>300 ⁽⁺⁾

ES 2 329 592 T3

Ej, Nº	R ¹	A	R ²	R ³	P.f. (° C)
5 I-31	H	CH	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
I-32	H	CH	C ₂ H ₅	CF ₃	
10 I-33	H	CH	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-34	H	CH	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
I-35	H	CH	C ₂ H ₅	Cl	
15 I-36	H	CH	CF ₃	CF ₃	
I-37	H	CH	CF ₃	OCF ₂ H	
20 I-38	H	CH	CF ₃	NHCH ₃	
I-39	H	CH	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-40	H	CH	CF ₃	Cl	
25 I-41	H	CH	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-42	H	CH	OCF ₂ H	NHCH ₃	
30 I-43	H	CH	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-44	H	CH	OCF ₂ H	Cl	
I-45	H	CH	NHCH ₃	NHCH ₃	
35 I-46	H	CH	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-47	H	CH	NHCH ₃	Cl	
40 I-48	H	CH	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-49	H	CH	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-50	H	CH	Cl	Cl	
45 I-51	H	N	OCH ₃	OCH ₃	255
I-52	H	N	OCH ₃	OCH ₃	159-162 ^(*)
I-53	H	N	OCH ₃	OC ₂ H ₅	
50 I-54	H	N	OCH ₃	CH ₃	
I-55	H	N	OCH ₃	C ₂ H ₅	
55 I-56	H	N	OCH ₃	CF ₃	
I-57	H	N	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-58	H	N	OCH ₃	NHCH ₃	
60 I-59	H	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-60	H	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	156 ^(*)
65 I-61	H	N	OCH ₃	Cl	
I-62	H	N	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	

ES 2 329 592 T3

Ej. Nº	R ¹	A	R ²	R ³	P.f. (° C)	
5	I-63	H	N	OC ₂ H ₅	CH ₃	
	I-64	H	N	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
10	I-65	H	N	OC ₂ H ₅	CF ₃	
	I-66	H	N	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
	I-67	H	N	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
15	I-68	H	N	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
	I-69	H	N	OC ₂ H ₅	Cl	
20	I-70	H	N	OC ₂ H ₅	Cl	213 ^(*)
	I-71	H	N	CH ₃	CH ₃	
	I-72	H	N	CH ₃	C ₂ H ₅	
25	I-73	H	N	CH ₃	CF ₃	
	I-74	H	N	CH ₃	OCF ₂ H	
	I-75	H	N	CH ₃	NHCH ₃	
30	I-76	H	N	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
	I-77	H	N	CH ₃	Cl	
35	I-78	H	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
	I-79	H	N	C ₂ H ₅	CF ₃	
40	I-80	H	N	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
	I-81	H	N	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
	I-82	H	N	C ₂ H ₅	Cl	
45	I-83	H	N	CF ₃	CF ₃	
	I-84	H	N	CF ₃	OCF ₂ H	
	I-85	H	N	CF ₃	NHCH ₃	
50	I-86	H	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
	I-87	H	N	CF ₃	Cl	
55	I-88	H	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
	I-89	H	N	OCF ₂ H	NHCH ₃	
	I-90	H	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
60	I-91	H	N	OCF ₂ H	Cl	
	I-92	H	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
	I-93	H	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
65	I-94	H	N	NHCH ₃	Cl	

ES 2 329 592 T3

Ej, Nº	R ¹	A	R ²	R ³	P.f. (° C)
5 I-95	H	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-96	H	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
10 I-97	H	N	Cl	Cl	
I-98	CH ₃	N	OCH ₃	OCH ₃	
I-99	CH ₃	N	OCH ₃	OC ₂ H ₅	
15 I-100	CH ₃	N	OCH ₃	CH ₃	
I-101	CH ₃	N	OCH ₃	C ₂ H ₅	
20 I-102	CH ₃	N	OCH ₃	CF ₃	
I-103	CH ₃	N	OCH ₃	OCF ₂ H	
I-104	CH ₃	N	OCH ₃	NHCH ₃	
25 I-105	CH ₃	N	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-106	CH ₃	N	OCH ₃	Cl	
I-107	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	
30 I-108	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CH ₃	
I-109	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
35 I-110	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	CF ₃	
I-111	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-112	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	NHCH ₃	
40 I-113	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	
I-114	CH ₃	N	OC ₂ H ₅	Cl	
45 I-115	CH ₃	N	CH ₃	CH ₃	
I-116	CH ₃	N	CH ₃	C ₂ H ₅	
I-117	CH ₃	N	CH ₃	CF ₃	
50 I-118	CH ₃	N	CH ₃	OCF ₂ H	
I-119	CH ₃	N	CH ₃	NHCH ₃	
55 I-120	CH ₃	N	CH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-121	CH ₃	N	CH ₃	Cl	
I-122	CH ₃	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	
60 I-123	CH ₃	N	C ₂ H ₅	CF ₃	
I-124	CH ₃	N	C ₂ H ₅	OCF ₂ H	
I-125	CH ₃	N	C ₂ H ₅	NHCH ₃	
65 I-126	CH ₃	N	C ₂ H ₅	Cl	

ES 2 329 592 T3

Ej, Nº	R ¹	A	R ²	R ³	P.f. (° C)
I-127	CH ₃	N	CF ₃	CF ₃	
I-128	CH ₃	N	CF ₃	OCF ₂ H	
I-129	CH ₃	N	CF ₃	NHCH ₃	
I-130	CH ₃	N	CF ₃	N(CH ₃) ₂	
I-131	CH ₃	N	CF ₃	Cl	
I-132	CH ₃	N	OCF ₂ H	OCF ₂ H	
I-133	CH ₃	N	OCF ₂ H	NHCH ₃	
I-134	CH ₃	N	OCF ₂ H	N(CH ₃) ₂	
I-135	CH ₃	N	OCF ₂ H	Cl	
I-136	CH ₃	N	NHCH ₃	NHCH ₃	
I-137	CH ₃	N	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂	
I-138	CH ₃	N	NHCH ₃	Cl	
I-139	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	
I-140	CH ₃	N	N(CH ₃) ₂	Cl	
I-141	CH ₃	N	Cl	Cl	
I-142	H	N	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ CF ₃	158
I-143	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	204-205
I-144	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	
I-145	H	CH	Cl	OCH ₂ CF ₃	207 ⁽⁺⁾

Los herbicidas (A) inhiben a la enzima acetolactosintasa (ALS) y con ello a la síntesis de proteínas en plantas. La cantidad consumida de los herbicidas (A) puede variar en un amplio intervalo con las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad, el tipo del herbicida utilizado, por ejemplo entre 0,001 g y 500 g de SA/ha (SA/ha significa en este caso en lo sucesivo "sustancia activa por hectárea" = referido a la sustancia activa al 100%). En el caso de aplicaciones con unas cantidades consumidas de 0,01 g a 200 g de SA/ha de los herbicidas (A), de modo preferido de los compuestos I-1 a I-145, se combate según procedimientos de antes y después del brote un espectro relativamente amplio de plantas dañinas, p. ej. malezas mono- o di-cotiledóneas anuales y perennes así como de plantas cultivadas indeseadas. En el caso de las combinaciones conformes al invento, las cantidades consumidas están situadas por regla general más bajas, p. ej. en el intervalo de 0,001 g a 100 g de SA/ha, de modo preferido de 0,005 g a 50 g de SA/ha, de modo especialmente preferido de 0,01 g a 9 g de SA/ha.

Los herbicidas (A) son apropiados para la represión de plantas dañinas, p. ej. en cultivos de plantas útiles, por ejemplo en cultivos agrícolas económicamente importantes, p. ej. cultivos agrícolas de plantas monocotiledóneas tales como cereales (p. ej. trigo, cebada, centeno, avena), arroz, maíz, mijo, o cultivos agrícolas de plantas dicotiledóneas tales como remolacha azucarera, colza, algodón, girasol y leguminosas p. ej. de los géneros *Glycine* (p. ej. *Glycine max.* (soja) tal como *Glycine max.* no transgénica (p. ej. tipos convencionales tales como los tipos STS) o *Glycine max.* transgénica (p. ej. soja RR o soja LL) y sus cruces), *Phaseolus*, *Pisum*, *Vicia* y *Arachis*, o cultivos de hortalizas de diferentes grupos botánicos tales como patata, puerro, col, zanahoria, tomate, cebolla, así como cultivos permanentes y de plantaciones tales como los de frutas de pepitas y de hueso, frutas de bayas, parras, hevea, bananas, caña de azúcar, café, té, frutas cítricas, plantaciones de nogales y frutos de nuez, céspedes, cultivos de palmeras y cultivos forestales. Para la aplicación de las combinaciones de herbicidas y antídotos (A)+(B) conformes al invento son asimismo preferidos estos cultivos, se prefiere especialmente el empleo en cereales (p. ej. trigo, cebada, centeno, avena), arroz, maíz, mijo, remolacha azucarera, caña de azúcar, girasol, colza y algodón. Las combinaciones de herbicidas y

ES 2 329 592 T3

antídotos (A)+(B) se pueden emplear también en cultivos de mutantes tolerantes y no tolerantes y cultivos transgénicos tolerantes y no tolerantes, de modo preferido los de maíz, arroz, cereales, colza y soja, p. ej. los que son resistentes frente a herbicidas de imidazolinona, atrazina, glufosinato o glifosato.

5 Como los antídotos contenidos como componente (B) se entienden unos compuestos, que son apropiados para reducir los efectos fitotóxicos de sustancias activas de agentes fitoprotectores tales como herbicidas en presencia de plantas cultivadas.

Los antídotos (B) se seleccionan entre el conjunto que consta de:

10 anhídrido de ácido 1,8-naftálico,

1-(2-clorobencil)-3-(1-metil-1-feniletil)urea (cumilurón),

15 fosforotioato de O,O-dietil-O-fenilo (dietolato),

fosforoditioato de O,O-dietil S-[2-(etiltio)etilo] (disulfotón)

O-1,3-dioxolan-2-ilmetiloxima de 4'-cloro-2,2,2-trifluoro-acetofenona (fluxofenima),

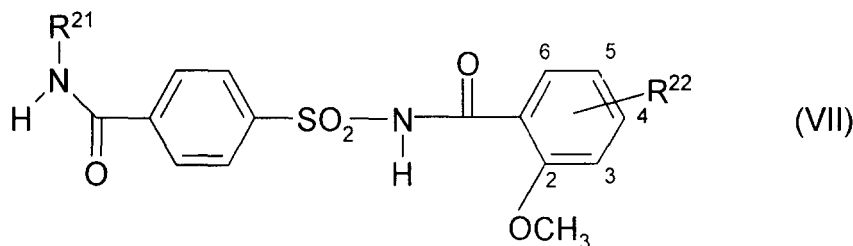
20 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fenclorima),

2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo (flurazol),

25 N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dimrón),

compuestos del tipo de las amidas de ácidos acilsulfamofenbenzoicos,

p. ej. de la siguiente fórmula (VII), que se conocen p. ej. a partir del documento WO 99/16744,



en los que

45 R^{21} es = ciclo-propilo y R^{22} es = H (S3-1 = 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxi-benzoil)bencenosulfonamida),

compuestos del tipo de las N-acilsulfamofenilureas que se conocen p. ej. a partir del documento de solicitud de patente europea EP-A-365484, es decir

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamofenil)-3-metilurea,

50 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamofenil)-3,3-dimetilurea,

1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamofenil)-3-metilurea,

55 inclusive los estereoisómeros y las sales habituales en la agricultura.

Los antídotos, apropiados para las sustancias activas herbicidas de la fórmula (I), son asimismo

60 el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico (II-1, mefenpir-dietilo)

el éster etílico de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (II-9, isoxadifen-etilo) descrito en el documento WO-A-95/07897,

65 el éster (1-metil-hex-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxil)-acético (III-1, cloquintocet-mexilo),

N,N-dialil-2,2-dicloro-acetamida (dicloromida (IV-1), procedente del documento US-A 4.137.070),

ES 2 329 592 T3

4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (IV-2, benoxacor, procedente del documento EP-O 0.149.974) y

3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina (R-29148, IV-4).

5

Una cantidad eficaz como herbicida significa en el sentido del invento una cantidad de uno o varios herbicidas, que es apropiada para influir negativamente sobre el crecimiento de las plantas. Una cantidad eficaz como antídoto significa en el sentido del invento una cantidad de uno o varios antídotos, que es apropiada para reducir el efecto fitotóxico de sustancias activas de agentes fitoprotectores (p. ej. de herbicidas) en presencia de plantas cultivadas.

10

Siempre y cuando que no se defina en particular otra cosa distinta, son válidas para los radicales existentes en la fórmula (I) y en las fórmulas subsiguientes por lo general las siguientes definiciones.

15

Los radicales alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilamino y alquiltio así como los correspondientes radicales insaturados y/o sustituidos pueden ser en cada caso lineales o ramificados en el entramado de carbonos.

Los radicales alquilo, también en los significados compuestos, tales como alcoxi, halo-alquilo, etc., tienen de modo preferido de 1 a 4 átomos de C y significan p. ej. metilo, etilo, n- ó i-propilo, n-, i-, t- ó 2-butilo. Los radicales alqueno y alquino tienen los significados de los radicales insaturados posibles que corresponden a los radicales alquilo; alqueno significa p. ej. alilo, 1-metil-prop-2-en-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo y 1-metil-but-2-en-1-ilo; alquino significa p. ej. propargilo, but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo, 1-metil-but-3-in-1-ilo. "Alquilo (C₁-C₄)" es la denominación abreviada para alquilo con 1 a 4 átomos de C; lo correspondiente es válido para otras definiciones generales de radicales con intervalos indicados entre paréntesis para el número posible de átomos de C.

20

25

Un cicloalquilo significa de modo preferido un radical alquilo cíclico con 3 a 8, de modo preferido con 3 a 7, de modo especialmente preferido con 3 a 6 átomos de C, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalqueno y cicloalquino designan a correspondientes compuestos insaturados.

30

Un halógeno significa fluoro, cloro, bromo o yodo. Los halo-alquilo, halo-alqueno y halo-alquino significan alquilo, alqueno o alquino sustituido parcial o totalmente con halógeno, de modo preferido con fluoro, cloro y/o bromo, en particular con fluoro o cloro, p. ej. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₂CF₃, CH₂CHFCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl. Un halo-alcoxi es p. ej. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCF₂CF₃, OCH₂CF₃ y OCH₂CH₂Cl. Lo correspondiente es válido para otros radicales sustituidos con halógeno.

35

Un radical hidrocarbilo puede ser un radical hidrocarbilo aromático o un radical hidrocarbilo alifático, realizándose que un radical hidrocarbilo alifático es por lo general un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, de modo preferido con 1 a 18, de modo especialmente preferido con 1 a 12 átomos de C, p. ej. alquilo, alqueno o alquino.

40

Preferiblemente, un radical hidrocarbilo alifático significa alquilo, alqueno o alquino con hasta 12 átomos de C; lo correspondiente es válido para un radical hidrocarbilo alifático en un radical hidrocarbilo-oxi.

45

Un arilo es por lo general un sistema aromático mono-, bi- o poli-cíclico preferiblemente con 6-20 átomos de C, de modo preferido con 6 a 14 átomos de C, p. ej. fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, pentalenilo y fluorenilo, de modo especialmente preferido fenilo.

50

Un anillo heterocíclico, un radical heterocíclico o un heterociclilo significa un sistema anular mono-, bi- o poli-cíclico, que es saturado, insaturado y/o aromático, y que contiene uno o varios, de modo preferido 1 a 4, heteroátomos, seleccionados de modo preferido entre el conjunto formado por N, S y O.

Son preferidos los heterociclos saturados con 3 a 7 átomos de anillo y con uno o dos heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por N, O y S, realizándose que los calcógenos no están contiguos. Son especialmente preferidos los anillos monocíclicos con 3 a 7 átomos de anillo y con un heteroátomo seleccionado entre el conjunto formado por N, O y S, así como los de morfolina, dioxolano, piperazina, imidazolina y oxazolidina. Heterociclos saturados muy especialmente preferidos son oxirano, pirrolidona, morfolina y tetrahydrofurano.

55

Se prefieren también heterociclos parcialmente insaturados con 5 a 7 átomos de anillo y con uno o dos heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por N, O y S. Se prefieren de modo especial heterociclos parcialmente insaturados con 5 a 6 átomos de anillo y con un heteroátomo seleccionado entre el conjunto formado por N, O y S. Heterociclos insaturados parcialmente muy especialmente preferidos son pirazolina, imidazolina e isoxazolina.

60

Es asimismo preferido un heteroarilo, p. ej. heterociclos aromáticos mono- o bi-cíclicos con 5 a 6 átomos de anillo, que contienen de uno a cuatro heteroátomos seleccionados entre el conjunto formado por N, O, S, realizándose que los calcógenos no están contiguos. Son especialmente preferidos los heterociclos aromáticos monocíclicos con 5 a 6 átomos de anillo, que contienen un heteroátomo seleccionado entre el conjunto formado por N, O y S, así como

65

ES 2 329 592 T3

pirimidina, pirazina, piridazina, oxazol, tiazol, tiadiazol, oxadiazol, pirazol, triazol e isoxazol. Son muy especialmente preferidos pirazol, tiazol, triazol y furano.

Radicales sustituidos, tales como radicales hidrocarbilo sustituidos, p. ej. alquilo, alqueno, alquino, arilo tal como fenilo y arilalquilo tal como bencilo, sustituidos, o un heterociclilo sustituido, significan un radical sustituido derivado de la estructura fundamental sin sustituir, realizándose que los sustituyentes significan de modo preferido uno o varios, de modo preferido 1, 2 ó 3, en el caso de Cl y F también hasta el máximo número posible de sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxi, amino, nitro, carboxi, ciano, azido, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y di-alquilaminocarbonilo, amino sustituido tal como acilamino, mono- y di-alquil-amino y alquilsulfinilo, haloalquilsulfinilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo y, en el caso de radicales cíclicos, también alquilo y haloalquilo, así como los radicales alifáticos insaturados correspondientes a los mencionados sustituyentes saturados que contienen hidrocarbilo, de modo preferido alqueno, alquino, alquenoilo y alquinoilo. En el caso de radicales con átomos de C son preferidos los que tienen de 1 a 4 átomos de C, en particular 1 ó 2 átomos de C. Son preferidos por regla general los sustituyentes seleccionados entre el conjunto formado por halógeno, p. ej. fluoro o cloro, alquilo (C₁-C₄), de modo preferido metilo o etilo, halo-alquilo (C₁-C₄), de modo preferido trifluorometilo, alcoxi (C₁-C₄), de modo preferido metoxi o etoxi, halo-alcoxi (C₁-C₄), nitro y ciano. Son especialmente preferidos en tal caso los sustituyentes metilo, metoxi y cloro.

Un amino mono- o di-sustituido significa un radical químicamente estable, seleccionado entre el conjunto formado por los radicales amino sustituidos, que están sustituidos en N por ejemplo con uno o dos radicales iguales o diferentes, seleccionados entre el conjunto formado por alquilo, alcoxi, acilo y arilo; de modo preferido monoalquilamino, dialquilamino, acilamino, arilamino, N-alquil-N-arilamino así como heterociclos con N. En tal caso, se prefieren los radicales alquilo con 1 a 4 átomos de C. Un arilo es en tal caso de modo preferido fenilo. Un arilo sustituido es en tal caso de modo preferido fenilo sustituido. Para un acilo es válida en este caso la definición mencionada más adelante, de modo preferido alcanilo (C₁-C₄). Lo correspondiente es válido para hidroxilamino o hidrazino sustituido.

Un fenilo eventualmente sustituido es de modo preferido fenilo, que está sin sustituir o sustituido una vez o múltiples veces, de modo preferido hasta tres veces, en el caso de un halógeno, tal como Cl y F, también hasta cinco veces, con radicales iguales o diferentes, seleccionados entre el conjunto formado por halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), halo-alquilo (C₁-C₄), halo-alcoxi (C₁-C₄) y nitro, p. ej. o-, m- y p-tolilos, dimetil-fenilos, 2-, 3- y 4-cloro-fenilos, 2-, 3- y 4-trifluoro y -triclora-fenilos, 2,4-, 3,5-, 2,5- y 2,3-dicloro-fenilos, o-, m- y p-metoxi-fenilos.

Un radical acilo significa el radical de un ácido orgánico que tiene, de modo preferido, hasta 6 átomos de C, p. ej. el radical de un ácido carboxílico y radicales de ácidos que se derivan de éste, tales como el ácido tio-carboxílico, ácidos imino-carboxílicos eventualmente sustituidos en N, o el radical de monoésteres de ácido carbónico, ácidos carbámicos eventualmente sustituidos en N, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos. Un acilo significa por ejemplo formilo, alquil-carbonilo, tal como alquil (C₁-C₄)-carbonilo, fenil-carbonilo, pudiendo el anillo de fenilo estar sustituido, p. ej. tal como antes se ha señalado para fenilo, o alquiloxicarbonilo, feniloxicarbonilo, benciloicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfinilo o N-alquil-1-iminoalquilo.

Por la fórmula (I) están abarcados también todos los estereoisómeros, que presentan la misma unión topológica de los átomos, y sus mezclas. Tales compuestos contienen uno o varios átomos de C asimétricos o también dobles enlaces, que no se indican por separado en las formulas generales. Los estereoisómeros posibles, que están definidos por su forma espacial específica, tales como enantiómeros, diastereoisómeros, isómeros Z y E, se pueden obtener de acuerdo con métodos usuales a partir de mezclas de los estereoisómeros o se pueden preparar por reacciones selectivas estereamente en combinación con el empleo de sustancias de partida estereoquímicamente puras.

Antídotos preferidos son (S3-1),

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (h-1), y

1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea (h-2).

Antídotos especialmente preferidos son dimrón (b-14), fenclorima (b-11), cumilurón (b-4), Isoxadifen-etilo (II-9), mefenpir-dietilo (II-1), cloquintocet-mexilo (III-1), S3-1, h-1, h-2, dietolato (b-7), disulfotón (b-5), anhídrido de ácido 1,8-naftálico (b-1), fluxofenima (b-10), dicloromida (IV-1), benoxacor (IV-2), flurazol (b-12), R-29148 (IV-4). Para la aplicación en arroz se prefieren especialmente dimrón, fenclorima, cumilurón, isoxadifen-etilo. Para la aplicación en cereales se prefieren especialmente mefenpir-dietilo, cloquintocet-mexilo, y en maíz en particular Isoxadifen-etilo, (S3-1), (h-1), (h-2), (h-3), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, fluxofenima, dicloromida, benoxacor, flurazol y R-29148. Para la aplicación en caña de azúcar se prefiere el isoxadifen-etilo.

Ejemplos de combinaciones preferidas de sustancias activas herbicidas (A) y antídotos (B) son:

(I-1) + (II-1), (I-1) + (II-9), (I-1) + (III-1), (I-1) + (IV-1), (I-1) + (IV-2), (I-1) + (IV-4), (I-1) + (b-1), (I-1) + (b-4), (I-1) + (b-5), (I-1) + (b-7), (I-1) + (b-10), (I-1) + (b-11), (I-1) + (b-12), (I-1) + (b-14), (I-1) + (S3-1), (I-1) + (h-1), (I-1) + (h-2).

ES 2 329 592 T3

(I-2) + (II-1), (I-2) + (II-9), (I-2) + (III-1), (I-2) + (IV-1), (I-2) + (IV-2), (I-2) + (IV-4), (I-2) + (b-1), (I-2) + (b-4), (I-2) + (b-5), (I-2) + (b-7), (I-2) + (b-10), (I-2) + (b-11), (I-2) + (b-12), (I-2) + (b-14), (I-2) + (S3-1), (I-2) + (h-1), (I-2) + (h-2).

5

(I-3) + (II-1), (I-3) + (II-9), (I-3) + (III-1), (I-3) + (IV-1), (I-3) + (IV-2), (I-3) + (IV-4), (I-3) + (b-1), (I-3) + (b-4), (I-3) + (b-5), (I-3) + (b-7), (I-3) + (b-10), (I-3) + (b-11), (I-3) + (b-12), (I-3) + (b-14), (I-3) + (S3-1), (I-3) + (h-1), (I-3) + (h-2).

10

(I-4) + (II-1), (I-4) + (II-9), (I-4) + (III-1), (I-4) + (IV-1), (I-4) + (IV-2), (I-4) + (IV-4), (I-4) + (b-1), (I-4) + (b-4), (I-4) + (b-5), (I-4) + (b-7), (I-4) + (b-10), (I-4) + (b-11), (I-4) + (b-12), (I-4) + (b-14), (I-4) + (S3-1), (I-4) + (h-1), (I-4) + (h-2).

15

(I-5) + (II-1), (I-5) + (II-9), (I-5) + (III-1), (I-5) + (IV-1), (I-5) + (IV-2), (I-5) + (IV-4), (I-5) + (b-1), (I-5) + (b-4), (I-5) + (b-5), (I-5) + (b-7), (I-5) + (b-10), (I-5) + (b-11), (I-5) + (b-12), (I-5) + (b-14), (I-5) + (S3-1), (I-5) + (h-1), (I-5) + (h-2).

20

(I-6) + (II-1), (I-6) + (II-9), (I-6) + (III-1), (I-6) + (IV-1), (I-6) + (IV-2), (I-6) + (IV-4), (I-6) + (b-1), (I-6) + (b-4), (I-6) + (b-5), (I-6) + (b-7), (I-6) + (b-10), (I-6) + (b-11), (I-6) + (b-12), (I-6) + (b-14), (I-6) + (S3-1), (I-6) + (h-1), (I-6) + (h-2).

25

(I-7) + (II-1), (I-7) + (II-9), (I-7) + (III-1), (I-7) + (IV-1), (I-7) + (IV-2), (I-7) + (IV-4), (I-7) + (b-1), (I-7) + (b-4), (I-7) + (b-5), (I-7) + (b-7), (I-7) + (b-10), (I-7) + (b-11), (I-7) + (b-12), (I-7) + (b-14), (I-7) + (S3-1), (I-7) + (h-1), (I-7) + (h-2).

30

(I-8) + (II-1), (I-8) + (II-9), (I-8) + (III-1), (I-8) + (IV-1), (I-8) + (IV-2), (I-8) + (IV-4), (I-8) + (b-1), (I-8) + (b-4), (I-8) + (b-5), (I-8) + (b-7), (I-8) + (b-10), (I-8) + (b-11), (I-8) + (b-12), (I-8) + (b-14), (I-8) + (S3-1), (I-8) + (h-1), (I-8) + (h-2).

35

(I-9) + (II-1), (I-9) + (II-9), (I-9) + (III-1), (I-9) + (IV-1), (I-9) + (IV-2), (I-9) + (IV-4), (I-9) + (b-1), (I-9) + (b-4), (I-9) + (b-5), (I-9) + (b-7), (I-9) + (b-10), (I-9) + (b-11), (I-9) + (b-12), (I-9) + (b-14), (I-9) + (S3-1), (I-9) + (h-1), (I-9) + (h-2).

40

(I-10) + (II-1), (I-10) + (II-9), (I-10) + (III-1), (I-10) + (IV-1), (I-10) + (IV-2), (I-10) + (IV-4), (I-10) + (b-1), (I-10) + (b-4), (I-10) + (b-5), (I-10) + (b-7), (I-10) + (b-10), (I-10) + (b-11), (I-10) + (b-12), (I-10) + (b-14), (I-10) + (S3-1), (I-10) + (h-1), (I-10) + (h-2).

45

(I-11) + (II-1), (I-11) + (II-9), (I-11) + (III-1), (I-11) + (IV-1), (I-11) + (IV-2), (I-11) + (IV-4), (I-11) + (b-1), (I-11) + (b-4), (I-11) + (b-5), (I-11) + (b-7), (I-11) + (b-10), (I-11) + (b-11), (I-11) + (b-12), (I-11) + (b-14), (I-11) + (S3-1), (I-11) + (h-1), (I-10) + (h-2).

50

(I-12) + (II-1), (I-12) + (II-9), (I-12) + (III-1), (I-12) + (IV-1), (I-12) + (IV-2), (I-12) + (IV-4), (I-12) + (b-1), (I-12) + (b-4), (I-12) + (b-5), (I-12) + (b-7), (I-12) + (b-10), (I-12) + (b-11), (I-12) + (b-12), (I-12) + (b-14), (I-12) + (S3-1), (I-12) + (h-1), (I-12) + (h-2).

55

(I-13) + (II-1), (I-13) + (II-9), (I-13) + (III-1), (I-13) + (IV-1), (I-13) + (IV-2), (I-13) + (IV-4), (I-13) + (b-1), (I-13) + (b-4), (I-13) + (b-5), (I-13) + (b-7), (I-13) + (b-10), (I-13) + (b-11), (I-13) + (b-12), (I-13) + (b-14), (I-13) + (S3-1), (I-13) + (h-1), (I-13) + (h-2).

60

(I-14) + (II-1), (I-14) + (II-9), (I-14) + (III-1), (I-14) + (IV-1), (I-14) + (IV-2), (I-14) + (IV-4), (I-14) + (b-1), (I-14) + (b-4), (I-14) + (b-5), (I-14) + (b-7), (I-14) + (b-10), (I-14) + (b-11), (I-14) + (b-12), (I-14) + (b-14), (I-14) + (S3-1), (I-14) + (h-1), (I-14) + (h-2).

65

(I-15) + (II-1), (I-15) + (II-9), (I-15) + (III-1), (I-15) + (IV-1), (I-15) + (IV-2), (I-15) + (IV-4), (I-15) + (b-1), (I-15) + (b-4), (I-15) + (b-5), (I-15) + (b-7), (I-15) + (b-10), (I-15) + (b-11), (I-15) + (b-12), (I-15) + (b-14), (I-15) + (S3-1), (I-15) + (h-1), (I-15) + (h-2).

ES 2 329 592 T3

(I-58) + (II-1), (I-58) + (II-9), (I-58) + (III-1), (I-58) + (IV-1), (I-58) + (IV-2), (I-58) + (IV-4), (I-58) + (b-1), (I-58) + (b-4), (I-58) + (b-5), (I-58) + (b-7), (I-58) + (b-10), (I-58) + (b-11), (I-58) + (b-12), (I-58) + (b-14), (I-58) + (S3-1), (I-58) + (h-1), (I-58) + (h-2).

5

(I-59) + (II-1), (I-59) + (II-9), (I-59) + (III-1), (I-59) + (IV-1), (I-59) + (IV-2), (I-59) + (IV-4), (I-59) + (b-1), (I-59) + (b-4), (I-59) + (b-5), (I-59) + (b-7), (I-59) + (b-10), (I-59) + (b-11), (I-59) + (b-12), (I-59) + (b-14), (I-59) + (S3-1), (I-59) + (h-1), (I-59) + (h-2).

10

(I-60) + (II-1), (I-60) + (II-9), (I-60) + (III-1), (I-60) + (IV-1), (I-60) + (IV-2), (I-60) + (IV-4), (I-60) + (b-1), (I-60) + (b-4), (I-60) + (b-5), (I-60) + (b-7), (I-60) + (b-10), (I-60) + (b-11), (I-60) + (b-12), (I-60) + (b-14), (I-60) + (S3-1), (I-60) + (h-1), (I-60) + (h-2).

15

(I-61) + (II-1), (I-61) + (II-9), (I-61) + (III-1), (I-61) + (IV-1), (I-61) + (IV-2), (I-61) + (IV-4), (I-61) + (b-1), (I-61) + (b-4), (I-61) + (b-5), (I-61) + (b-7), (I-61) + (b-10), (I-61) + (b-11), (I-61) + (b-12), (I-61) + (b-14), (I-61) + (S3-1), (I-61) + (h-1), (I-61) + (h-2).

20

(I-62) + (II-1), (I-62) + (II-9), (I-62) + (III-1), (I-62) + (IV-1), (I-62) + (IV-2), (I-62) + (IV-4), (I-62) + (b-1), (I-62) + (b-4), (I-62) + (b-5), (I-62) + (b-7), (I-62) + (b-10), (I-62) + (b-11), (I-62) + (b-12), (I-62) + (b-14), (I-62) + (S3-1), (I-62) + (h-1), (I-62) + (h-2).

25

(I-63) + (II-1), (I-63) + (II-9), (I-63) + (III-1), (I-63) + (IV-1), (I-63) + (IV-2), (I-63) + (IV-4), (I-63) + (b-1), (I-63) + (b-4), (I-63) + (b-5), (I-63) + (b-7), (I-63) + (b-10), (I-63) + (b-11), (I-63) + (b-12), (I-63) + (b-14), (I-63) + (S3-1), (I-63) + (h-1), (I-63) + (h-2).

30

(I-64) + (II-1), (I-64) + (II-9), (I-64) + (III-1), (I-64) + (IV-1), (I-64) + (IV-2), (I-64) + (IV-4), (I-64) + (b-1), (I-64) + (b-4), (I-64) + (b-5), (I-64) + (b-7), (I-64) + (b-10), (I-64) + (b-11), (I-64) + (b-12), (I-64) + (b-14), (I-64) + (S3-1), (I-64) + (h-1), (I-64) + (h-2).

35

(I-65) + (II-1), (I-65) + (II-9), (I-65) + (III-1), (I-65) + (IV-1), (I-65) + (IV-2), (I-65) + (IV-4), (I-65) + (b-1), (I-65) + (b-4), (I-65) + (b-5), (I-65) + (b-7), (I-65) + (b-10), (I-65) + (b-11), (I-65) + (b-12), (I-65) + (b-14), (I-65) + (S3-1), (I-65) + (h-1), (I-65) + (h-2).

40

(I-66) + (II-1), (I-66) + (II-9), (I-66) + (III-1), (I-66) + (IV-1), (I-66) + (IV-2), (I-66) + (IV-4), (I-66) + (b-1), (I-66) + (b-4), (I-66) + (b-5), (I-66) + (b-7), (I-66) + (b-10), (I-66) + (b-11), (I-66) + (b-12), (I-66) + (b-14), (I-66) + (S3-1), (I-66) + (h-1), (I-66) + (h-2).

45

(I-67) + (II-1), (I-67) + (II-9), (I-67) + (III-1), (I-67) + (IV-1), (I-67) + (IV-2), (I-67) + (IV-4), (I-67) + (b-1), (I-67) + (b-4), (I-67) + (b-5), (I-67) + (b-7), (I-67) + (b-10), (I-67) + (b-11), (I-67) + (b-12), (I-67) + (b-14), (I-67) + (S3-1), (I-67) + (h-1), (I-67) + (h-2).

50

(I-68) + (II-1), (I-68) + (II-9), (I-68) + (III-1), (I-68) + (IV-1), (I-68) + (IV-2), (I-68) + (IV-4), (I-68) + (b-1), (I-68) + (b-4), (I-68) + (b-5), (I-68) + (b-7), (I-68) + (b-10), (I-68) + (b-11), (I-68) + (b-12), (I-68) + (b-14), (I-68) + (S3-1), (I-68) + (h-1), (I-68) + (h-2).

55

(I-69) + (II-1), (I-69) + (II-9), (I-69) + (III-1), (I-69) + (IV-1), (I-69) + (IV-2), (I-69) + (IV-4), (I-69) + (b-1), (I-69) + (b-4), (I-69) + (b-5), (I-69) + (b-7), (I-69) + (b-10), (I-69) + (b-11), (I-69) + (b-12), (I-69) + (b-14), (I-69) + (S3-1), (I-69) + (h-1), (I-69) + (h-2).

60

(I-70) + (II-1), (I-70) + (II-9), (I-70) + (III-1), (I-70) + (IV-1), (I-70) + (IV-2), (I-70) + (IV-4), (I-70) + (b-1), (I-70) + (b-4), (I-70) + (b-5), (I-70) + (b-7), (I-70) + (b-10), (I-70) + (b-11), (I-70) + (b-12), (I-70) + (b-14), (I-70) + (S3-1), (I-70) + (h-1), (I-70) + (h-2).

65

(I-71) + (II-1), (I-71) + (II-9), (I-71) + (III-1), (I-71) + (IV-1), (I-71) + (IV-2), (I-71) + (IV-4), (I-71) + (b-1), (I-71) + (b-4), (I-71) + (b-5), (I-71) + (b-7), (I-71) + (b-10), (I-71) + (b-11), (I-71) + (b-12), (I-71) + (b-14), (I-71) + (S3-1), (I-71) + (h-1), (I-71) + (h-2).

ES 2 329 592 T3

(I-142) + (II-1), (I-142) + (II-9), (I-142) + (III-1), (I-142) + (IV-1), (I-142) + (IV-2), (I-142) + (IV-4), (I-142) + (b-1), (I-142) + (b-4), (I-142) + (b-5), (I-142) + (b-7), (I-142) + (b-10), (I-142) + (b-11), (I-142) + (b-12), (I-142) + (b-14), (I-142) + (S3-1), (I-142) + (h-1), (I-142) + (h-2).

5

(I-143) + (II-1), (I-143) + (II-9), (I-143) + (III-1), (I-143) + (IV-1), (I-143) + (IV-2), (I-143) + (IV-4), (I-143) + (b-1), (I-143) + (b-4), (I-143) + (b-5), (I-143) + (b-7), (I-143) + (b-10), (I-143) + (b-11), (I-143) + (b-12), (I-143) + (b-14), (I-143) + (S3-1), (I-143) + (h-1), (I-143) + (h-2).

10

(I-144) + (II-1), (I-144) + (II-9), (I-144) + (III-1), (I-144) + (IV-1), (I-144) + (IV-2), (I-144) + (IV-4), (I-144) + (b-1), (I-144) + (b-4), (I-144) + (b-5), (I-144) + (b-7), (I-144) + (b-10), (I-144) + (b-11), (I-144) + (b-12), (I-144) + (b-14), (I-144) + (S3-1), (I-144) + (h-1), (I-144) + (h-2).

15

(I-145) + (II-1), (I-145) + (II-9), (I-145) + (III-1), (I-145) + (IV-1), (I-145) + (IV-2), (I-145) + (IV-4), (I-145) + (b-1), (I-145) + (b-4), (I-145) + (b-5), (I-145) + (b-7), (I-145) + (b-10), (I-145) + (b-11), (I-145) + (b-12), (I-145) + (b-14), (I-145) + (S3-1), (I-145) + (h-1), (I-145) + (h-2).

20

Los antídotos (aseguradores) son apropiados para la reducción de los efectos fitotóxicos, que pueden aparecer en el caso de emplearse los herbicidas (A) en cultivos de plantas útiles, sin perjudicar esencialmente a la actividad de las sustancias activas herbicidas contra plantas dañinas. Con esto se puede ampliar muy considerablemente el sector de empleo de los habituales agentes fitoprotectores p. ej. a cultivos, en los cuales hasta ahora no era posible, o era posible solamente de manera limitada un empleo de los herbicidas.

25

Las cantidades consumidas necesarias de los antídotos pueden fluctuar dentro de amplios límites según cuales sean la indicación y la sustancia activa herbicida utilizada y están situadas por regla general en el intervalo de 0,001 a 5 kg, de modo preferido de 0,005 a 2,5 kg de sustancia activa por hectárea.

30

Las sustancias activas herbicidas (A) y los antídotos (B) se pueden esparcir en común (p. ej. como una formulación acabada o según el procedimiento de mezcla en depósito (en inglés *Tank-mix*)) o consecutivamente en cualquier orden de sucesión, p. ej. mediante aplicación por atomización, vertedura y proyección o mediante esparcimiento de granulados. La relación de pesos de herbicida (A) : antídoto (B) puede variar dentro de amplios límites y está situada de modo preferido en el intervalo de 1:10.000 a 10.000:1, en particular de 1:1.000 a 1.000:1. Las cantidades en cada caso óptimas de la sustancia activa herbicida y del antídoto son dependientes del tipo de la sustancia activa herbicida utilizada o del antídoto utilizado, así como del tipo y del estadio de desarrollo de la existencia de plantas que se ha de tratar, y se pueden determinar para cada caso particular por medio de ensayos previos rutinarios sencillos.

35

40

Los antídotos (B) contenidos en la combinación conforme al invento de herbicidas y antídotos se pueden emplear, según cuáles sean sus propiedades, para el tratamiento previo del material de semillas de la planta cultivada (p. ej. para la desinfección del material de semillas) o antes de la siembra se pueden incorporar en los surcos de siembra o se pueden aplicar en común con el herbicida antes o después del brote de las plantas. Un tratamiento antes del brote incluye tanto el tratamiento de la superficie cultivada (inclusive eventualmente el agua que se encuentra junto a la superficie cultivada, p. ej. en el caso de aplicaciones a arroz) antes de la siembra como también el tratamiento de las superficies cultivadas que están sembradas, pero todavía no cubiertas con vegetación. Se prefiere la utilización en común con el herbicida. Para ello se pueden emplear mezclas de depósito o formulaciones acabadas.

45

En una forma de realización preferida, el material de semillas (p. ej. granos, semillas u órganos de reproducción vegetativa tales como tubérculos o partes de vástagos con renuevos) o los plantones y esquejes, se pueden tratar previamente con los antídotos (B), eventualmente en combinación con otras sustancias activas agroquímicas. Para el tratamiento previo del material de semillas, las sustancias activas se pueden añadir p. ej. por desinfección al material de semillas, o las sustancias activas y el material de semillas se pueden añadir al agua o a otros disolventes, y las sustancias activas se pueden recoger p. ej. por deposición o difusión según el procedimiento de inmersión o por hinchamiento o germinación previa. Para el tratamiento previo de plantones y esquejes, las plantas jóvenes se pueden poner en contacto, p. ej. mediante proyección, inmersión o vertedura, con los antídotos, eventualmente en combinación con otras sustancias activas agroquímicas, y a continuación trasplantar y eventualmente tratar posteriormente con los herbicidas (A).

50

55

60

El tratamiento del material de semillas o de los plantones y esquejes se puede efectuar con los antídotos (B) a solas o en común con otras sustancias activas agroquímicas - tales como herbicidas, en particular los herbicidas (A), fungicidas, insecticidas o agentes para el fortalecimiento de las plantas, para la fertilización o para la aceleración de los procesos de hinchamiento y germinación -. En este caso los antídotos se pueden aplicar, después de la utilización como tratamiento previo, a continuación de nuevo antes de, después de, o en común con los herbicidas (A). Mediante el tratamiento previo del material de semillas o de los plantones y esquejes se puede conseguir un mejorado efecto a largo plazo de los antídotos.

65

ES 2 329 592 T3

Es objeto del presente invento por consiguiente además un procedimiento para la represión de plantas indeseadas en cultivos de plantas, que está caracterizado porque se esparcen, p. ej. en común o por separado, los componentes (A) y (B) de la combinación conforme al invento de herbicidas y antídotos sobre las plantas (p. ej. plantas dañinas tales como malezas mono- o di-cotiledóneas, o plantas cultivadas indeseadas), el material de semillas (p. ej. granos, semillas u órganos de reproducción vegetativa tales como tubérculos o partes de vástagos con renuevos) o la superficie, sobre la que crecen las plantas (p. ej. la superficie cultivada). En este caso uno o varios antídotos (B), se pueden aplicar antes de, después de o simultáneamente con el o los herbicida(s) (A) sobre las plantas, el material de semillas o la superficie, sobre la que crecen las plantas (p. ej. la superficie cultivada). En una forma de realización preferida, los antídotos (B) se emplean para el tratamiento del material de semillas.

Por el concepto de plantas indeseadas han de entenderse todas las plantas, que crecen en sitios donde ellas son indeseadas. Pueden ser éstas p. ej. plantas dañinas (p. ej. malezas mono- o di-cotiledóneas o plantas cultivadas indeseadas), p. ej. también aquellas, que son resistentes frente a determinadas sustancias activas herbicidas tales como glifosato, atrazina, glifosinato o herbicidas de imidazolinona.

Las malezas monocotiledóneas proceden p. ej. de los géneros *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*. Las malezas dicotiledóneas proceden p. ej. de los géneros *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*, *Euphorbia*.

De modo preferido en el procedimiento conforme al invento se aplica una cantidad eficaz de los componentes (A) y (B) para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas, por ejemplo en cultivos agrícolas económicamente importantes, p. ej. cultivos agrícolas de plantas monocotiledóneas tales como cereales (p. ej. trigo, cebada, centeno, avena), arroz, maíz, mijo, o cultivos agrícolas de plantas dicotiledóneas tales como remolacha azucarera, colza, algodón, girasol y leguminosas p. ej. de los géneros *Glycine* (p. ej. *Glycine max.* (soja) tal como *Glycine max.* no transgénica (p. ej. tipos convencionales tales como los tipos STS) o *Glycine max.* transgénica (p. ej. soja RR o soja LL) y sus cruces), *Phaseolus*, *Pisum*, *Vicia* y *Arachis*, o cultivos de hortalizas de diferentes grupos botánicos tales como patata, puerro, col, zanahoria, tomate, cebolla, así como cultivos permanentes y de plantaciones tales como los de frutas de pepitas y de hueso, frutas de bayas, parras, hevea, bananas, caña de azúcar, café, té, frutas cítricas, plantaciones de nogales y frutos de nuez, céspedes, cultivos de palmeras y cultivos forestales.

Es objeto del invento también la utilización de las combinaciones conformes al invento de herbicidas y antídotos para la represión de una vegetación de plantas indeseadas, de modo preferido en cultivos de plantas útiles.

Las combinaciones conformes al invento de herbicidas y antídotos se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos p. ej. como formulaciones mixtas de los componentes individuales, eventualmente con otras sustancias activas, sustancias aditivas y/o usuales agentes coadyuvantes de formulación, que luego se llevan a aplicación de manera usual en forma diluida con agua, o como las denominadas mezclas de depósito mediante dilución con agua en común de los componentes individuales formulados por separado o parcialmente formulados por separado. Es asimismo posible también la aplicación desfasada en el tiempo (aplicación disociada) de los componentes individuales formulados por separado o parcialmente formulados por separado. Es posible también la aplicación de los componentes individuales o de las combinaciones de herbicidas y antídotos en varias porciones (aplicación secuencial), p. ej. según aplicaciones antes del brote, seguidas por aplicaciones después del brote, o según aplicaciones tempranas después del brote, seguidas por aplicaciones medias o tardías después del brote. Se prefiere en este caso la aplicación en común o próxima en el tiempo de las sustancias activas de la respectiva combinación.

La combinación conforme al invento de herbicidas y antídotos se puede emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, que son conocidas o que se tengan que desarrollar todavía. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por propiedades ventajosas especiales, por ejemplo por resistencias frente a determinados agentes protectores de las plantas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren p. ej. al material cosechado en lo que se refiere a la cantidad, la calidad, la capacidad para almacenamiento, la composición y sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón o las que tienen una composición distinta de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de las combinaciones conformes al invento en cultivos transgénicos, económicamente importantes, de plantas útiles y ornamentales, p. ej. de cereales (p. ej. trigo, cebada, centeno, avena), mijo, arroz, mandioca y maíz o también de cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas.

En el caso de la aplicación de las combinaciones conformes al invento en cultivos transgénicos, junto con los efectos contra plantas dañinas que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro de malezas que ha sido modificado o ampliado de un modo especial, que se pueden combatir, cantidades modificadas a consumir, que se

ES 2 329 592 T3

pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud para la combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como una influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas.

- 5 Es objeto del invento, por lo tanto, también la utilización de la combinación conforme al invento para la represión de plantas dañinas en plantas cultivadas transgénicas o en plantas cultivadas, que presentan tolerancia por cultivación selectiva.

10 Los herbicidas (A) y los antidotos (B) se pueden transformar en común o por separado en usuales formulaciones p. ej. para la aplicación por atomización, vertedura y proyección y la desinfección de material de semillas, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, sustancias naturales y sintéticas impregnadas con sustancias activas, encapsulaciones finísimas en sustancias poliméricas. Las formulaciones pueden contener las usuales sustancias coadyuvantes y aditivas.

15 Estas formulaciones se preparan de una manera conocida, p. ej. por mezclamiento de las sustancias activas con agentes extendedores, es decir disolventes líquidos, gases licuados puestos a presión y/o materiales de soporte sólidos, eventualmente mediando utilización de agentes activos superficialmente, es decir agentes emulsionantes y/o agentes dispersantes y/o agentes generadores de espumas.

20 En el caso del uso de agua como agente extendedor se pueden utilizar p. ej. también disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos entran en cuestión en lo esencial: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno, alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos, tales como clorobencenos, cloroetilenos, o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, p. ej. fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes, tales como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas, 25 tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares, tales como dimetilformamida o dimetilsulfóxido, así como agua.

30 Como materiales de soporte sólidos entran en cuestión: p. ej. sales de amonio y polvos finos de piedras naturales, tales como caolines, arcillas, talco, greda, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas y polvos finos de piedras sintéticas, tales como ácido silícico muy disperso, óxido de aluminio y silicatos; como materiales sólidos de soporte para granulados entran en cuestión: p. ej. piedras naturales trituradas y fraccionadas tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos a base de polvos finos inorgánicos y orgánicos así como granulados a base de un material orgánico tal como serrín de madera, cáscaras de nuez de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como agentes emulsionantes y/o generadores de espuma entran en cuestión: p. ej. emulsionantes no 35 ionógenos y aniónicos, tales como poli(oxietilen)-ésteres de ácidos grasos, poli(oxietilen)-éteres de alcoholes grasos, p. ej. alquilaril-poliglicol-éteres, alquil-sulfonatos, alquil-sulfatos, aril-sulfonatos así como materiales hidrolizados de proteínas; como agentes dispersantes entran en cuestión: p. ej. lejías residuales del procedimiento de obtención de lignina con sulfato y metilcelulosa.

40 En las formulaciones se pueden utilizar agentes adhesivos tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, pulverulentos, granulares o en forma de látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Otros aditivos pueden ser aceites minerales y vegetales.

45 Se pueden utilizar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, p. ej. un óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de metal-ftalocianina y sustancias nutritivas trazas tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

50 Las formulaciones contienen por lo general entre 0,1 y 95 por ciento en peso de una sustancia activa, de modo preferido entre 0,5 y 90% en peso.

55 Los herbicidas (A) y los antidotos (B) pueden encontrar utilización como tales o en sus formulaciones también en mezcla con otras sustancias activas agroquímicas tales como herbicidas conocidos para la represión de una vegetación de plantas indeseadas, p. ej. para la represión de malezas o para la represión de plantas cultivadas indeseadas, siendo posibles p. ej. formulaciones acabadas o mezclas de depósito.

60 También son posibles mezclas con otras conocidas sustancias activas tales como fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, antidotos, sustancias protectoras contra daños causados por pájaros, sustancias nutritivas para plantas y agentes mejoradores de la estructura del suelo, al igual que sustancias aditivas usuales en la protección de las plantas, y agentes coadyuvantes de formulación.

65 Los herbicidas (A) y los antidotos (B) se pueden aplicar como tales, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas a partir de ellas por dilución adicional, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados prestas/os para el uso. La aplicación se realiza de una manera usual, p. ej. por vertedura, proyección, atomización y esparcimiento.

Las sustancias activas se pueden esparcir sobre las plantas, las partes de plantas, el material de semillas o la superficie cultivada (suelo agrícola), de modo preferido sobre el material de semillas o las plantas verdes y las partes

de tales plantas y eventualmente de modo adicional sobre el suelo agrícola. Una posibilidad de la aplicación es el esparcimiento en común de las sustancias activas en forma de mezclas de depósito, realizándose que las formulaciones concentradas, formuladas de manera óptima, de las sustancias activas individuales se mezclan en común con agua en el depósito y se esparce el obtenido caldo para proyectar.

Una formulación en común de la combinación conforme al invento de sustancias activas (A) y (B) tiene la ventaja de la más fácil aptitud para la aplicación, puesto que las cantidades de los componentes ya se pueden ajustar en la relación óptima entre ellas. Además, los agentes coadyuvantes en la formulación se pueden adaptar óptimamente entre ellos.

Como partícipes en las combinaciones para la combinación conforme al invento de herbicidas y antidotos en formulaciones de mezcla o en una mezcla de depósito se pueden emplear por ejemplo sustancias activas agroquímicas conocidas, tal como se describen p. ej. en Weed Research 26, 441-445 (1986) o "The Pesticide Manual" 13ª edición, The British Crop Protection Council, 2003 y la bibliografía allí citada. Como herbicidas conocidos por la bibliografía, que se pueden combinar con las mezclas conformes al invento, se pueden mencionar p. ej. las siguientes sustancias activas (observación: los compuestos son designados ya sea con el "nombre común" de acuerdo con la Organización Internacional para Normalización (ISO, de International Organization for Standardization) o con el nombre químico, eventualmente junto con un usual número de código, y comprenden siempre todas las formas de aplicación tales como ácidos, sales, ésteres e isómeros tales como estereoisómeros e isómeros ópticos. En este contexto se mencionan una, y en parte también varias, de las formas de aplicación).

2,4-D, acetocloro, acifluorfen, acifluorfen-sodio, aclonifen, alacloro, aloxidima, aloxidima-sodio, ametrin, amicarbazona, amidosulfurón, aminopiridid, amitrol, anilofos, asulam, atrazina, azafenidina, azimsulfurón, beflubutamida, benazolina, benazolina-etilo, benfuresato, bensulfurón-metilo, bentazona, benzofendizona, benzobiciclón, benzofenap, bifenox, bilanafos, bispiribaco-sodio, bromacil, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinil, butacloro, butafenacil, butenaclo, butralina, butroxidima, butilato, cafenstrole, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifen, cloridazona, clorimurón-etilo, cloronitrofen, clorotolurón, clorosulfurón, cinidón-etilo, cinmetilina, cinosulfurón, clefoxidima, cletodima, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, clopiralida, cloransulam-metilo, cumilurón, cianazina, ciclosulfamurón, cicloxidima, cihalofop-butilo, desmedifam, dicamba, diclobenil, dicloroprop, dicloroprop-P, diclofop-metilo, diclosulam, difenzoquat, diflufenicán, diflufenzopir, dikegulaco-sodio, dimefurón, dimepiperato, dimetaclo, dimetametrin, dimetenamida, triaziflam, diquat-dibromuro, ditopir, diurón, dimrón, EPTC, esprocarb, etalfluralina, etametsulfurón-metilo, etofumesato, etoxifen, etoxisulfurón, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-butilo, fluazifop-butilo, fluazolato, flucarbazona-sodio, flucetosulfurón, flucloralina, flufenacet, flufenpir, flumetsulam, flumicloraco-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofen-etilo, flupoxam, flupirsulfurón-metil-sodio, fluridona, fluroxipir, fluroxipir-butoxipropilo, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafen, foramsulfurón, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, halosulfurón-metilo, haloxifop, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, indanofan, yodosulfurón-metil-sodio, ioxinil, isoproturón, isourón, isoxaben, isoxaclortol, isoxaflutol, ketospiradox, lactofen, lenacil, linurón, MCPA, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mesosulfurón-metilo, mesotriona, metamifop, metamitrón, metazacloro, metabenzotiazurón, metildimrón, metobromurón, metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, metsulfurón-metilo, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, nicosulfurón, norflurazona, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxasulfurón, oxaziclomefona, oxifluorfen, paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, petoxamida, fenmedifam, picloram, picolinafen, pinoxaden, piperofos, pretilacloro, primisulfurón-metilo, profluaol, profoxidima, prometrin, propaol, propanil, propaquizafop, propisocloro, propoxicarbazona-sodio, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piracilonil, pirafufen-etilo, pirazolato, pirazosulfurón-etilo, pirazoxifen, piribenzoxima, piributicarb, piridafol, piridato, piritalida, piriminobaco-metilo, piritiobaco-sodio, quincloraco, quinmeraco, quinoclamina, quizalofop-etilo, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, rimsulfurón, setoxidima, simazina, simetrin, S-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, sulfometurón-metilo, sulfosato, sulfosulfurón, tebutiurón, tepraloxidima, terbutilazina, terbutrin, tenilcloro, tiazopir, tifensulfurón-metilo, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidima, trialato, triasulfurón, tribenurón-metilo, triclopir, tridifano, trifloxisulfurón, trifluralina, triflusulfurón-metilo y tritosulfurón.

Para su aplicación, las formulaciones presentes en una forma usual en el comercio se pueden diluir eventualmente de una manera usual, p. ej. mediante agua. Las formulaciones en forma de polvos finos, granulados para el suelo o para esparcir así como soluciones atomizables, antes de la aplicación usualmente ya no son diluidas con otras sustancias inertes.

60 Ejemplos biológicos

1. Efecto sobre malezas antes del brote

Semillas o bien trozos de rizomas de plantas de malezas mono- y di-cotiledóneas se dispusieron en un suelo de légamo arenoso dentro de macetas de cartón y se cubrieron con tierra. Las sustancias activas (A) y (B), formuladas en forma de polvos humectables o de concentrados para emulsionar, se aplicaron luego como suspensiones o respectivamente emulsiones acuosas con una cantidad consumida de agua, convertida por cálculo, de 600 a 800 l/ha en diferentes dosificaciones sobre la superficie de la tierra cubriente.

ES 2 329 592 T3

Después del tratamiento, las macetas se colocaron en un invernadero y se mantuvieron en buenas condiciones de crecimiento para las malezas. La valoración óptica de los daños para las plantas o respectivamente para el brote se efectuó después del brote de las plantas sometidas a ensayo tras un período de tiempo de ensayo de 3 a 4 semanas en comparación con testigos sin tratar. Tal como lo muestran los resultados, las combinaciones ensayadas de herbicidas y antídotos presentan una buena actividad herbicida antes del brote contra un amplio espectro de malas hierbas y malezas. Por ejemplo, las combinaciones de herbicidas y antídotos de los compuestos N^{os}. I-1, I-3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 y otros compuestos procedentes de la Tabla 1 con los antídotos dimrón (b-14), fenclorima (b-11), cumilurón (b-4), isoxadifen-etilo (II-9), mefenpir-dietilo (II-1), cloquintocet-mexilo (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, dietolato (b-7), disulfotón (b-5), anhídrido de ácido 1,8-naftálico (b-1), fluxofenima (b-10), dicloromida (IV-1), benoxacor (IV-2), flurazol (b-12) y R-29148 (IV-4) tienen un efecto herbicida muy bueno contra plantas dañinas tales como *Sinapis alba*, *Chrysanthemum segetum*, *Avena sativa*, *Stellaria media*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Setaria viridis*, *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus* y *Panicum miliaceum* según el procedimiento de antes del brote con una cantidad consumida de 100 y menos g de herbicida (A) por hectárea.

2. Efecto sobre malezas después del brote

Semillas o respectivamente trozos de rizomas de malezas mono- y di-cotiledóneas se dispusieron en un suelo de légamo arenoso dentro de macetas de material plástico, se cubrieron con tierra y se cultivaron en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las tres semanas después de la siembra, las plantas de ensayo se trataron en el estadio de tres hojas. Los compuestos conformes al invento formulados como polvos para proyectar o respectivamente como concentrados para emulsionar se atomizaron en diferentes dosificaciones con una cantidad consumida de agua, convertida por cálculo, de 600 a 800 l/ha sobre las partes verdes de las plantas. Después de un período de tiempo de aproximadamente 3 a 4 semanas de permanencia de las plantas sometidas a ensayo en el invernadero en óptimas condiciones de crecimiento, se valoró ópticamente el efecto de las formulaciones en comparación con testigos sin tratar. Las combinaciones conformes al invento de herbicidas y antídotos tienen también después del brote una buena actividad herbicida contra un amplio espectro de malas hierbas y malezas económicamente importantes. Por ejemplo, las combinaciones de herbicidas y antídotos de los compuestos N^{os} I-1, I-3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 y otros compuestos procedentes de la Tabla 1 con los antídotos dimrón (b-14), fenclorima (b-11), cumilurón (b-4), isoxadifen-etilo (II-9), mefenpir-dietilo (II-1), cloquintocet-mexilo (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, dietolato (b-7), disulfotón (b-5), anhídrido de ácido 1,8-naftálico (b-1), fluxofenima (b-10), dicloromida (IV-1), benoxacor (IV-2), flurazol (b-12) y R-29148 (IV-4) tienen un efecto herbicida muy bueno contra plantas dañinas tales como *Sinapis alba*, *Echinochloa crus-galli*, *Lolium multiflorum*, *Chrysanthemum segetum*, *Setaria viridis*, *Abutilon theophrasti*, *Amaranthus retroflexus*, *Panicum miliaceum* y *Avena sativa* según el procedimiento de después del brote con una cantidad consumida de 100 y menos g de herbicida (A) por hectárea.

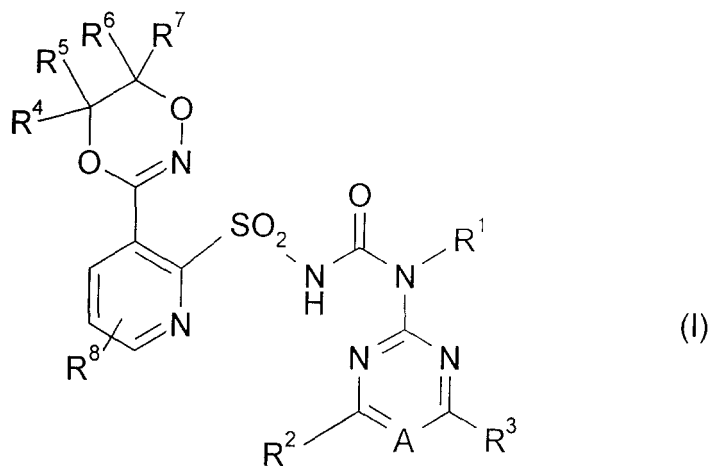
3. Compatibilidad con las plantas cultivadas

En otros ensayos realizados en un invernadero, semillas de un gran número de plantas cultivadas y malezas se dispusieron en un suelo de légamo arenoso y se cubrieron con tierra. Una parte de las macetas se trató inmediatamente tal como se describe en el párrafo 1, las demás se colocaron en el invernadero, hasta que las plantas hubiesen desarrollado de dos a tres hojas verdaderas y luego se rociaron, tal como se describe en el párrafo 2 con las combinaciones conformes al invento de herbicidas y antídotos en diferentes dosificaciones. A las cuatro hasta cinco semanas después de la aplicación y del período de tiempo de permanencia en el invernadero, se comprobó mediante valoración óptica, que las combinaciones ensayadas de herbicidas y antídotos, por ejemplo de los compuestos N^{os} I-1, I-3, I-8, I-9, I-10, I-11, I-12, I-14, I-21, I-22, I-23, I-29, I-30, I-51, I-52, I-60, I-70, I-142, I-143, I-145 y otros compuestos procedentes de la Tabla 1 con los antídotos dimrón (b-14), fenclorima (b-11), cumilurón (b-4), isoxadifen-etilo (II-9), mefenpir-dietilo (II-1), cloquintocet-mexilo (III-1), S3-1, h-1, h-2, h-3, dietolato (b-7), disulfotón (b-5), anhídrido de ácido 1,8-naftálico (b-1), fluxofenima (b-10), dicloromida (IV-1), benoxacor (IV-2), flurazol (b-12) y R-29148 (IV-4) dejaron sin dañar a cultivos de plantas tales como las de algodón, colza, remolacha azucarera así como a cultivos de gramíneas tales como los de cebada, trigo, centeno, mijo, maíz o arroz según los procedimientos de antes y después del brote. Por ejemplo, los cultivos de maíz no son dañados en el caso de la aplicación de 30 g/ha del compuesto (I-9) con 100 g de isoxadifen-etilo (II-9).

REIVINDICACIONES

1. Combinación de herbicidas y antidotos, que contiene

(A) uno o varios compuestos de la fórmula (I) o sus sales



en la que

A representa nitrógeno o una agrupación CR^{11} ,
representando

R^{11} hidrógeno, alquilo, halógeno y haloalquilo,

R^1 representa hidrógeno o un radical eventualmente sustituido seleccionado entre la serie formada por alquilo, alcoxi, alcoxilquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalquilquilo, aralquilo y arilo,

R^2 representa hidrógeno, halógeno, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino, en cada caso con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

R^3 representa hidrógeno, halógeno, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilamino o dialquilamino, en cada caso con 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

R^4 - R^7 independientemente uno de otro, representan hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcocarbonilo, alquilaminocarbonilo, en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

R^8 representa hidrógeno, halógeno, ciano, tiocianato, o bien alquilo, alcoxi, alquiltio, alquilsulfinilo, alquilsulfonilo, alquilamino, alquilcarbonilo, alcocarbonilo o alquilaminocarbonilo, en cada caso con 1 a 3 átomos de carbono, eventualmente sustituido en cada caso con halógeno,

pudiendo contener, en los radicales antes mencionados, los grupos alquilo y alqueno en cada caso de 1 a 6 átomos de C, los grupos alqueno y alquino en cada caso de 2 a 6 átomos de C, los grupos cicloalquilo en cada caso de 3 a 6 átomos de C y los grupos arilo en cada caso 6 o bien 10 átomos de C; y

(B) uno o varios antidotos,

seleccionados entre el conjunto que consta de: dimrón (b-14), fenclorima (b-11), cumilurón (b-4), isoxadifen-etilo (II-9), mefenpir-dietilo (II-1), cloquintocet-mexilo (III-1), 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)-benceno-sulfonamida (S3-1), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (h-1), 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea (h-2), 1-[4-(N-4,5-dimetil-benzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea (h-3), dietolato (b-7), disulfotón (b-5), anhídrido de ácido 1,8-naftálico (b-1), fluxofenima (b-10), dicloromida (IV-1), benoxacor (IV-2), flurazol (b-12), R-29148 (IV-4).

2. Combinación de herbicidas y antidotos de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene adicionalmente una o varias otras sustancias activas agroquímicas y/o sustancias aditivas y agentes coadyuvantes de formulación usuales en la protección de las plantas.

ES 2 329 592 T3

3. Procedimiento para la represión de plantas indeseadas, de modo preferido en cultivos de plantas útiles, en el que los componentes (A) y (B) de la combinación de herbicidas y antídotos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, se aplican en común o por separado, de modo preferido sobre las plantas, el material de semillas o la superficie sobre la que crecen las plantas.

5

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque los cultivos de plantas útiles proceden del conjunto de los cultivos agrícolas, cultivos de hortalizas o cultivos permanentes y de plantaciones.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, **caracterizado** porque los cultivos de plantas son transgénicos o presentan tolerancia mediante cultivación selectiva.

10

6. Utilización de una combinación de herbicidas y antídotos definida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, para la represión de plantas dañinas, de modo preferido en cultivos de plantas útiles.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65