



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 636**

51 Int. Cl.:
A01N 47/36 (2006.01)
A01N 47/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02794732 .4**
96 Fecha de presentación : **12.07.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1411767**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

54 Título: **Combinaciones de herbicidas con sulfonilureas especiales.**

30 Prioridad: **21.07.2001 DE 101 35 642**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2009

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

72 Inventor/es: **Hacker, Erwin;**
Bieringer, Hermann y
Huff, Hans, Philipp

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

ES 2 316 636 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

Combinaciones de herbicidas con sulfonilureas especiales.

5 El invento está situado en el sector técnico de los agentes fitoprotectores, que se pueden emplear contra plantas dañinas, p.ej. en cultivos de plantas útiles, y que como sustancias activas contienen una combinación de por lo menos dos herbicidas.

10 A partir de los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 92/13845 y WO 95/10507 se conocen ciertas sulfonilureas y sus sales, así como su utilización como herbicidas y/o agentes reguladores del crecimiento de las plantas.

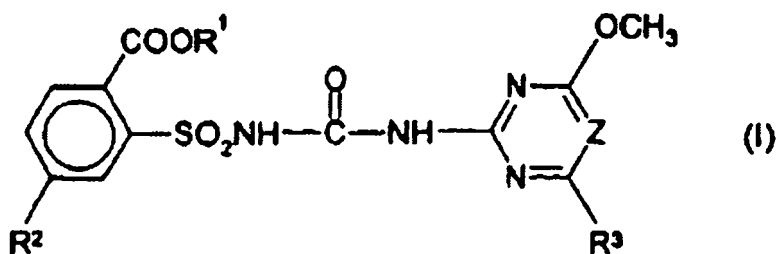
15 La actividad de estos herbicidas contra plantas dañinas en los cultivos de plantas útiles se encuentra situada en un alto nivel, pero depende en general de la cantidad consumida, de la respectiva forma de la formulación, de las plantas dañinas o del espectro de plantas dañinas que en cada caso se tengan que reprimir, de las circunstancias climáticas y del suelo, etc. Un criterio adicional es la duración del efecto o respectivamente la velocidad de descomposición del herbicida. Han de tomarse en consideración eventualmente también ciertas modificaciones en la sensibilidad de las plantas dañinas, que pueden aparecer en el caso de una más larga utilización de los herbicidas o de una manera limitada geográficamente. Las pérdidas de efecto en el caso de plantas dañinas individuales se pueden compensar sólo de una manera condicionada mediante unas más altas cantidades consumidas de los herbicidas, p.ej. puesto que con ello se empeora frecuentemente la selectividad de los herbicidas o no aparece una mejoría del efecto ni siquiera en el caso de una más alta cantidad consumida. Parcialmente, la selectividad en cultivos se puede mejorar mediante la adición de antídotos. Generalmente subsiste, sin embargo, siempre una necesidad de métodos para conseguir el efecto herbicida con una menor cantidad consumida de sustancias activas. Una menor cantidad consumida no solamente reduce la cantidad necesaria para la aplicación de una sustancia activa, sino que por regla general reduce también la cantidad de agentes coadyuvantes de formulaciones que se necesitan. Ambos recursos disminuyen el gasto económico y mejoran la compatibilidad ecológica del tratamiento con herbicidas.

30 Una posibilidad para el mejoramiento del perfil de utilizaciones de un herbicida puede consistir en la combinación de la sustancia activa con una o varias otra(s) sustancia(s) activa(s) distinta(s). No obstante, en el caso de la utilización combinada de varias sustancias activas aparecen con relativa frecuencia fenómenos de incompatibilidad física y biológica, p.ej. una falta de estabilidad en una formulación conjunta, una descomposición de una sustancia activa o respectivamente un antagonismo de las sustancias activas. Se desean, por el contrario, unas combinaciones de sustancias activas que tengan un favorable perfil de efectos, una alta estabilidad y en lo posible un efecto reforzado sinérgicamente, que permita una reducción de la cantidad consumida en comparación con la aplicación individual de las sustancias activas que se han de combinar.

40 De modo sorprendente, se encontró, por fin, que determinadas sustancias activas, tomadas del conjunto formado por las sulfonilureas o sus sales, en combinación con determinados herbicidas diferentes estructuralmente de ellas, cooperan de un modo especialmente favorable, p.ej. cuando ellas se emplean en cultivos de plantas útiles, que son apropiados para la utilización selectiva de los herbicidas, eventualmente mediando una adición de antídotos.

45 Son objeto del invento por consiguiente unas combinaciones de herbicidas, que tienen un contenido eficaz de unos componentes (A) y (B), significando

(A) uno o varios herbicidas tomados del conjunto de los compuestos de la fórmula (I) y sus sales,



60 en la que

R¹ significa alquilo de (C₁-C₄),

R² significa CH₂NHSO₂CH₃,

65 R³ significa metoxi, y

Z es CH:

y

- (B) significa BAY MKH 6561 (procarbazona), que abarca en particular también sus ésteres y sales tales como la sal de sodio (Z. PflKrankh. PflSchutz, número extraordinario XVII, 545-553 (2000), p.ej. la sal de sodio de 2-([[(4-metil-5-oxo-3-propoxi-4,5-dihidro-1H-1,2,4-triazol-il)carbonil]amino}sulfonil)benzoato de metilo, (cantidad consumida en general: 1 - 500 g de SA/ha, de manera preferida 5 - 200 g de SA/ha; relación de cantidades consumidas de A : B en general: 1 : 200 - 5 : 1, de manera preferida 1 : 100 - 2 : 1).
- Las combinaciones de herbicidas conformes al invento tienen un cierto contenido eficaz como herbicida de los componentes (A) y (B) y pueden contener otros componentes, p.ej. sustancias activas agroquímicas de otro tipo distinto y/o sustancias aditivas y/o agentes coadyuvantes de formulaciones, que son usuales en la protección de las plantas, o que se pueden emplear en común con éstas/os.
- Las combinaciones de herbicidas conformes al invento presentan, en una forma preferida de realización, efectos sinérgicos. Los efectos sinérgicos se pueden observar p.ej. en el caso de un esparcimiento en común de las sustancias activas (A) y (B), pero ellos se pueden comprobar también con frecuencia incluso en el caso de una utilización desfasada en el tiempo (disociación, en inglés *splitting*). Es posible también la utilización de los herbicidas individuales o de las combinaciones de herbicidas en varias porciones (utilización en secuencia), p.ej. según aplicaciones antes del brote, seguidas por aplicaciones después del brote o por aplicaciones tempranas después del brote, seguidas por aplicaciones intermedias o tardías después del brote. Se prefiere en este contexto la aplicación en común, o la aplicación próxima en el tiempo, de las sustancias activas de la combinación de herbicidas conforme al invento.
- Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades consumidas de las sustancias activas individuales, una más alta intensidad del efecto a igualdad de la cantidad consumida, la represión de especies hasta ahora no abarcadas (lagunas de efecto), una prolongación del período de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y -como resultado para los usuarios- unos sistemas de represión de malezas, que son más ventajosos desde puntos de vista económicos y ecológicos.
- La mencionada fórmula (I) abarca todos los estereoisómeros y sus mezclas, en particular también mezclas racémicas, y -siempre y cuando que sean posibles los enantiómeros- el enantiómero que sea en cada caso eficaz. Los compuestos de la fórmula (I) pueden formar sales, p.ej. aquellas en las cuales el hidrógeno del grupo $-SO_2-NH$ está reemplazado por un catión apropiado en la agricultura. Estas sales son por ejemplo sales de metales, en particular sales de metales alcalinos o sales de metales alcalino-térreos, en particular sales de sodio y potasio, o también sales de amonio o sales con aminas orgánicas. Asimismo una formación de sales puede efectuarse mediante reacción por adición de un ácido con grupos de carácter básico, tales como p.ej. amino y alquilamino. Ácidos apropiados para esto son ácidos inorgánicos y orgánicos fuertes, por ejemplo HCl, HBr, H_2SO_4 o HNO_3 .
- Compuestos de la fórmula (I) y sus sales así como su preparación se describen p.ej. en los documentos WO 92/13845 y WO 95/10507. Ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula (I) y de sus sales son el 2-[3-(4,6-dimetoxipiridin-2-il-ureidosulfonil)-4-metanosulfon-aminometil-benzoato de metilo (mesosulfurón-metilo, A1.1) y su sal de sodio (A1.2) (véase p.ej. el documento WO 95/10507 y Agrow N° 347, 3.3.2000, página 22 (PJB Publications Ltd. 2000).
- Las mencionadas sustancias activas de la fórmula (I) y sus sales pueden inhibir a la enzima acetolactatosintasa (ALS) y por consiguiente a la síntesis de proteínas en las plantas. La cantidad consumida de las sustancias activas de la fórmula (I) y de sus sales puede variar dentro de amplios límites, por ejemplo entre 0,001 g y 0,5 kg de SA/ha (SA/ha significa "sustancia activa por hectárea" = referido a la sustancia activa al 100%). En el caso de utilizaciones con unas cantidades consumidas de 0,01 g a 0,2 kg de SA/ha de las sustancias activas de la fórmula (I) y sus sales, de manera preferida de las sustancias activas (A1.1), (A1.2), se reprime según los procedimientos de antes y después del brote un espectro relativamente amplio de malezas, malas hierbas anuales y perennes así como ciperáceas. 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 0,5 a 120 g de SA/ha, de manera preferida de 1 a 50 g de SA/ha.
- Los herbicidas del componente B) son p.ej. ciertas sulfonamidas, p.ej. tomadas del conjunto de las sulfonilureas tales como halosulfurón, tritosulfurón y trifloxisulfurón, o del conjunto de las sulfonanilidas tales como florasulam, flumetsulam y metosulam, carboxamidas tales como flupoxam y cinidón-etilo, o derivados de urea tales como diurón, flucarbazona, procarbazona y amicarbazona, derivados de benzoilo tales como mesotriona e isoxaflutol, carbamatos tales como prosulfocarb y asulam, derivados de anilina tales como picolinafeno, flufenacet y aclonifeno, derivados de triazina tales como hexazinona y ametrin u otros compuestos tales como clopiralid y flurtamona.
- Las sustancias activas se pueden formular por regla general como un polvo para proyectar soluble en agua (WP), un granulado dispersable en agua (WDG), un granulado emulsionable en agua (WEG), una suspoeulsión (SE) o un concentrado para suspender en aceites (SC).
- Las relaciones de cantidades consumidas de A : B, utilizadas en general, se indican precedentemente y designan a la relación de los pesos de ambos componentes A y B entre ellos.

ES 2 316 636 T3

Para la utilización de las sustancias activas de la fórmula (I) y de sus sales en cultivos de plantas útiles puede ser conveniente, según sea el cultivo de plantas útiles, a partir de unas determinadas cantidades consumidas aplicar un antídoto (C), con el fin de reducir o evitar eventuales daños en la planta cultivada. Ejemplos de antídotos apropiados son aquellos que, en combinación con herbicidas de sulfonilureas, preferiblemente fenilsulfonilureas, desarrollan un efecto como antídoto. Antídotos apropiados son conocidos p.ej. a partir del documento WO-A-96/14747 y de la bibliografía allí citada.

Los siguientes conjuntos de compuestos son apropiados, por ejemplo, como antídotos para las sustancias activas herbicidas (A) mencionadas más arriba:

- a) Compuestos del tipo del ácido dicloro-fenil-pirazolina-3-carboxílico (S1), de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico (S1-1, mefenpir-dietilo), y compuestos afines, tal como se describen p.ej. en el documento WO 91/07874 y en PM (páginas 594-595),
- b) Derivados del ácido dicloro-fenil-pirazol-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxílico (S1-5) y compuestos afines, tal como se describen en los documentos de solicitudes de patentes europeos EP-A-333.131 y EP-A-269.806.
- c) Compuestos del tipo de los ácidos triazol-carboxílicos (S1), de modo preferido compuestos tales como el fenclorazol, es decir el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos afines (véanse los documentos EP-A-174.562 y EP-A-346.620);
- d) Compuestos del tipo de los ácidos 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílicos, o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-7) o el éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-8) y compuestos afines, tal como se describen p.ej. en el documento WO 91/08202, o respectivamente el éster etílico de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-9, isoxadifeno-etilo) o el éster n-propílico de éste (S1-10) o el éster etílico de ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-11), tal como se describen en la solicitud de patente (documento WO-A-95/07897).
- e) Compuestos del tipo de los ácidos 8-quinolinoxí-acéticos (S2), de modo preferido el éster (1-metil-hex-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-1, cloquintocet-mexilo, p.ej. PM páginas 195-196), el éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-2), el éster 4-alil-oxi-butílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-3), el éster 1-alil-oxi-prop-2-ílico (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-4), el éster etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-5), el éster metílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-6), el éster alílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-7), el éster etílico de ácido 2-(2-propiliden-iminooxi)-1-etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-8), el éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-acético (S2-9) y compuestos afines, tal como se describen en los documentos EP-A-86.750, EP-A-94.349 y EP-A-191.736 ó EP-A-0.492.366.
- f) Compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-malónico, de modo preferido compuestos tales como el éster dietílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-malónico, el éster dialílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-malónico, el éster metílico y etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxí)-malónico y compuestos afines, tal como se describen en el documento EP-A-0.582.198.
- g) Sustancias activas del tipo de los derivados de los ácidos fenoxi-acético o respectivamente -propiónico o respectivamente de los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como p.ej. (un éster de) ácido 2,4-dicloro-fenoxi-acético (2,4-D), (un éster) de ácido 4-cloro-2-metil-fenoxi-propiónico (mecoprop), MCPA o (un éster de) ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba).

Para sustancias activas del grupo (B) son asimismo apropiados en muchos casos los antídotos arriba mencionados. Además de esto, los siguientes antídotos son apropiados para las combinaciones de herbicidas conformes al invento.

- h) Sustancias activas del tipo de las pirimidinas, tales como "fenclorim" (PM, páginas 386-387) (= 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina),
- i) Sustancias activas del tipo de las dicloroacetamidas, que se utilizan frecuentemente como antídotos para antes del brote (antídotos activos en el suelo), tales como p.ej.
"diclormid" (PM, páginas 270-271) (= N,N-dialil-2,2-dicloro-acetamida),
"R-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de la entidad Stauffer),

ES 2 316 636 T3

“benoxacor” (PM, páginas 74-75) (= 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina, S-4).

“PPG-1292” (= N-alil-N[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]dicloroacetamida de la entidad PPG Industries),

“DK-24” (= N-alil-N-[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloroacetamida de la entidad Sagro-Chem),

“AD-67” o “MON 4660” (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano de la entidad Nitrokemia o respectivamente Monsanto),

“diclonon” o “BAS145138” o “LAB145138” (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diaza-biciclo[4.3.0]nonano de la entidad BASF) y

“furilazol” o “MON 13900” (véase PM, páginas 482-483) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidona)

j) Sustancias activas del tipo de los derivados de dicloro-acetona, tales como p.ej.

“MG 191” (CAS-Nº de Reg. 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de la entidad Nitrokemia),

k) Sustancias activas del tipo de los oxiiimino - compuestos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

“oxabetrinilo” (PM, página 689) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino(fenil)-acetonitrilo), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacoloro,

“fluxofenim” (PM, páginas 467-468) (= O-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-oxima de 1-(4-cloro-fenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona, que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacoloro, y

“ciometrinilo” o “CGA-43089” (PM, página 983) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)-acetonitrilo), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolacoloro,

l) Sustancias activas del tipo de los ésteres de ácidos tiazol-carboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

“flurazol” (PM, páginas 450-451) (= éster bencílico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxílico), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el alacoloro y el metolacoloro,

m) Sustancias activas del tipo de los derivados de ácidos naftaleno-dicarboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como p.ej.

“anhídrido naftálico” (PM, páginas 1009-1010) (= anhídrido de ácido 1,8-naftaleno-dicarboxílico), que es conocido como antídoto y agente desinfectante de semillas para maíz contra daños causados por herbicidas del tipo de los tiocarbamatos,

n) Sustancias activas del tipo de derivados de ácido cromano-acético, tales como p.ej. “CL 304415” (CAS-Nº de Reg. 31541-57-8) (= ácido 2-(4-carboxi-croman-4-il)-acético de la entidad American Cyanamid),

o) Sustancias activas, que junto a un efecto herbicida contra plantas dañinas, también presentan un efecto como antídoto en presencia de plantas cultivadas, tales como p.ej.

“dimepiperato” o “MY-93” (PM, páginas 302-303) (= éster S-1-metil-1-fenil-etílico de ácido piperidina-1-tio-carboxílico),

“daimurón” o “SK 23” (PM, página 247) (= 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-p-tolil-urea),

“cumilurón” = “JC-940” (= 3-(2-cloro-fenil-metil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea, véase el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-60087254),

“metoxifenona” o “NK 049” (= 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona),

“CSB” (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonil)-benceno) (CAS-Nº de Reg. 54091-06-4 de Kumiai),

Las sustancias activas (A), eventualmente en presencia de antídotos, son apropiadas para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas útiles, por ejemplo en cultivos económicamente importantes tales como los de cereales (p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja.

ES 2 316 636 T3

Presenta un interés especial en este contexto la utilización en cultivos monocotiledóneos tales como los de cereales, p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y mijo. Para las combinaciones (A)+ (B) son asimismo preferidos estos cultivos.

Cuando en el marco de esta memoria descriptiva se utiliza la forma abreviada del nombre común (en inglés “common name”) de una sustancia activa, entonces con él están abarcados todos los derivados corrientes, tales como los ésteres y las sales, y los isómeros, en particular los isómeros ópticos, en particular la forma o respectivamente las formas usual(es) en el comercio. Si con el nombre común se designa a un éster o a una sal, entonces con él están abarcados en cada caso todos los otros derivados corrientes, tales como otros ésteres y otras sales, los ácidos libres y los compuestos neutros, y los isómeros en particular la forma o respectivamente las formas usual(es) en el comercio. Los nombres químicos de compuestos, que se indican, designan a por lo menos uno de los compuestos abarcados por el nombre común, con frecuencia a un compuesto preferido. En el caso de sulfonamidas, tales como sulfonilureas, con las sales están abarcadas también las que resultan por intercambio de un átomo de hidrógeno situado junto al grupo sulfonamido por un catión.

Están abarcadas conforme al invento también aquellas combinaciones de herbicidas que, junto a los componentes (A) y (B), contienen además otras sustancias activas agroquímicas adicionales con otra estructura distinta, tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas o antídotos. Para tales combinaciones son válidas en primer término asimismo las condiciones preferidas seguidamente explicadas en particular para las combinaciones (A) + (B) conformes al invento, siempre que en ellas estén contenidas las combinaciones (A) + (B) conformes al invento, y en relación con la correspondiente combinación (A) + (B).

Presentan un interés especial unos agentes herbicidas con un cierto contenido de los siguientes compuestos (A) + (B):

(A1.1) + (B), (A1.2) + (B)

En este contexto se prefieren en cada caso los intervalos de cantidades consumidas y las relaciones de cantidades consumidas, que se mencionan más arriba. Además de esto, cada una de las combinaciones de 2 y 3 componentes, que se mencionan más arriba, pueden contener todavía uno o varios antídotos, en particular un antídoto tal como mefenpir-dietilo (S1-1), isoxadifeno-etilo (S1-9) y cloquintocet-mexilo (S2-1):

(A1.1) + (B) + (S1-1), (A1.2) + (B) + (S1-1), (A1.1) + (B) + (S1-9), (A1.2) + (B) + (S1-9),
(A1.1) + (B) + (S2-1), (A1.2) + (B) + (S2-1)

Puede ser conveniente combinar uno o varios compuestos (A) con varios compuestos (B), o combinar varios compuestos (A) con uno o varios compuestos (B). Además, las combinaciones conformes al invento se pueden emplear en común con otras sustancias activas agroquímicas, por ejemplo tomadas del conjunto formado por los antídotos, fungicidas, herbicidas, insecticidas y agentes reguladores del crecimiento de las plantas, o las sustancias aditivas y los agentes coadyuvantes de formulaciones que son usuales en la protección de las plantas.

Son sustancias aditivas por ejemplo agentes fertilizantes y colorantes.

Las combinaciones de herbicidas conformes al invento (= agentes herbicidas) presentan una actividad herbicida excelente contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. También malezas perennes difícilmente reprimibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes, se abarcan perfectamente por las sustancias activas. En este contexto, las sustancias se pueden esparcir p.ej. según los procedimientos de antes de la siembra, de antes del brote y/o de después del brote, p.ej. en común o por separado. Se prefiere la aplicación según el procedimiento de después del brote o según el procedimiento de antes del brote temprano.

En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y di-cotiledóneas, que se pueden reprimir mediante las combinaciones conformes al invento, sin que por la mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies.

Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan p.ej. *Avena spp.*, *Alopecurus spp.*, *Brachiaria spp.*, *Digitaria spp.*, *Lolium spp.*, *Echinochloa spp.*, *Panicum spp.*, *Phalaris spp.*, *Poa spp.*, *Setaria spp.*, así como *Bromus spp.* tales como *Bromus catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* y *Bromus japonicus*, y especies de *Cyperus* tomadas entre el conjunto de las anuales, y por el lado de las especies perennes *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies de *Cyperus* persistentes.

En el caso de las especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a especies tales como p.ej. *Abutilon spp.*, *Amaranthus spp.*, *Chenopodium spp.*, *Chrysanthemum spp.*, *Galium spp.* tales como *Galium aparine*, *Ipomoea spp.*, *Kochia spp.*, *Lamium spp.*, *Matricaria spp.*, *Pharbitis spp.*, *Polygonum spp.*, *Sida spp.*, *Sinapis spp.*, *Solanum spp.*, *Stellaria spp.*, *Veronica spp.* y *Viola spp.*, *Xanthium spp.*, por el lado de las anuales, así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en el caso de las malezas perennes.

Si las combinaciones de herbicidas conformes al invento se aplican sobre la superficie del terreno antes de la germinación, entonces o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas, o las malezas crecen hasta llegar al estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y al final mueren por completo después de haber transcurrido de tres a cuatro semanas.

En el caso de la aplicación de las sustancias activas sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento, y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación, o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina de un modo muy temprano y persistente una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas cultivadas.

Los agentes herbicidas conformes al invento se distinguen por un efecto herbicida que se inicia rápidamente y es largamente persistente. La resistencia a la lluvia de las sustancias activas en las combinaciones conformes al invento es por regla general favorable. Como ventaja especial pasa a ponderarse el hecho de que las dosificaciones de compuestos (A) y (B) utilizadas y eficaces en las combinaciones se pueden ajustar tan pequeñas, que su efecto sobre el suelo es óptimamente bajo. Por consiguiente, su empleo no sólo es posible por primera vez en cultivos sensibles, sino que se evitan prácticamente contaminaciones de las aguas subterráneas. Por medio de la combinación conforme al invento de herbicidas, se hace posible una reducción considerable de la necesaria cantidad a consumir de las sustancias activas.

En el caso de la aplicación en común de herbicidas de los tipos (A) y (B) aparecen efectos superiores a los aditivos (= sinérgicos). En este caso el efecto en las combinaciones es más fuerte que la suma que es de esperar de los efectos de los herbicidas individuales empleados. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad consumida, la represión de un espectro más amplio de malezas y de malas hierbas, una iniciación más rápida del efecto herbicida, un efecto permanente más largo, una mejor represión de las plantas dañinas con solamente una aplicación o respectivamente con unas pocas aplicaciones, así como una ampliación del posible período de tiempo de utilización.

Las mencionadas propiedades y ventajas son útiles en la represión práctica de malezas, a fin de mantener a los cultivos agrícolas libres de plantas competitivas indeseadas, y con ello asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente los rendimientos de las cosechas. El patrón técnico es superado manifiestamente por estas nuevas combinaciones en lo que se refiere a las propiedades descritas.

Aún cuando las combinaciones conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas son dañadas sólo insignificantemente o no son dañadas en absoluto.

Además de esto, los agentes conformes al invento presentan en parte sobresalientes reguladoras del crecimiento en el caso de las plantas cultivadas. Ellos intervienen en el metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo, y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre ciertas sustancias constitutivas de las plantas y para el facilitamiento de las cosechas, tal como p.ej. por provocación de una desecación y de un sofocamiento del crecimiento. Por lo demás, ellos se adecuan también para la regulación y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar en tal caso a las plantas útiles. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran cometido en los casos de muchos cultivos de plantas útiles mono- y di-cotiledóneas, puesto que con ello se pueden disminuir o impedir totalmente pérdidas de cosechas al producirse el tumbamiento.

A causa de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, las combinaciones conformes al invento se pueden emplear para la represión de plantas dañinas en plantas cultivadas que han sido modificadas por tecnología genética o se han obtenido mediante una selección por mutación. Estas plantas cultivadas se distinguen por regla general por unas especiales propiedades ventajosas, tales como resistencias frente a agentes herbicidas, o 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 conciernen p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para el almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen p.ej. plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

Vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas hasta ahora existentes presentan propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivación y procreación y en la producción de mutantes (véanse p.ej. los documentos de patentes de los EE.UU. US 5.162.602; US 4.761.373 y US 4.443.971). Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de tecnología genética (véanse p.ej. los documentos EP-A-0221044 y EP-A-0131624). Se describieron, por ejemplo, en varios casos

- modificaciones por tecnología genética de plantas cultivadas, con la finalidad de conseguir una modificación del almidón sintetizado en las plantas (véanse p.ej., los documentos WO 92/11376, WO 92/14827 y WO 91/19806),
- plantas cultivadas transgénicas, que presentan resistencias contra otros herbicidas, por ejemplo contra sulfonilureas (véanse los documentos EP-A-0257993 y US-A-5013659),

- plantas cultivadas transgénicas, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen que las plantas se vuelvan resistentes contra determinadas plagas (véanse los documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- 5 - plantas cultivadas transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/13972).

Numerosas técnicas de biología molecular, con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades alteradas, son conocidas en principio; véanse p.ej. las citas de Sambrook y colaboradores, 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual (Clonación molecular, un manual de laboratorio), 2ª edición, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o de Winnacker "Gene und Klone" [Genes y clones], VCH Weinheim, 2ª edición, 1996, o de Christou, "Trends in Plant Science" [Tendencias en la ciencia de las plantas] 1 (1996) 423-431.

15 Para tales manipulaciones por tecnología genética, se pueden incorporar en plásmidos unas moléculas de ácidos nucleicos, que permiten una mutagénesis o una modificación de las secuencias por medio de una recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos clásicos arriba mencionados, se pueden llevar a cabo p.ej. intercambios de bases, eliminar secuencias parciales o añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN unos con otros, se pueden adosar adaptadores o engarzadores a los fragmentos.

20 La producción de células de plantas con una actividad disminuida de un producto génico se puede conseguir por ejemplo mediante la expresión de por lo menos un correspondiente ARN antisentido, de un ARN del mismo sentido para conseguir un efecto de supresión conjunta, o mediante la expresión de por lo menos una ribozima correspondientemente construida, que disocia específicamente a transcritos del producto génico arriba mencionado.

25 Para esto se pueden utilizar, por una parte, moléculas de ADN, que abarcan la secuencia codificadora total de un producto génico, inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN, que abarcan solamente ciertas partes de la secuencia codificadora, teniendo estas partes que ser lo suficientemente largas como para producir en las células un efecto antisentido. Es posible también la utilización de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con respecto a las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas.

30 En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento determinado, p.ej. la región codificadora se puede reunir con secuencias de ADN, que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Tales secuencias son conocidas para un experto en la especialidad (véanse por ejemplo las citas de Braun y colaboradores, EMBO J. 11 (1992), 3.219-3.227; Wolter y colaboradores, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, Plant J. 1 (1991) 95-106).

35 Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas, se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal arbitraria, es decir plantas tanto monocotiledóneas como también dicotiledóneas. Así, se pueden obtener plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

40 Es objeto del presente invento, además, también un procedimiento para la represión de una vegetación indeseada de plantas, preferiblemente en cultivos de plantas útiles tales como los de cereales (p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de modo especialmente preferido en cultivos de plantas monocotiledóneas tales como los de cereales, p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y mijo, realizándose que se aplican uno o varios herbicidas del tipo (A) con uno o varios herbicidas del tipo (B) sobre las plantas dañinas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas, o la superficie sobre la que crecen las plantas, p.ej. la superficie de cultivación.

45 Los cultivos de plantas útiles pueden también haber sido modificados por tecnología genética u obtenidos mediante selección por mutación y son de manera preferida tolerantes frente a inhibidores de la acetolactatosintasa (ALS).

50 Es objeto del invento también la utilización de las combinaciones de compuestos (A) + (B) para la represión de plantas dañinas, de manera preferida en cultivos de plantas útiles.

55 Los agentes herbicidas conformes al invento se pueden emplear también de una manera no selectiva para la represión de una vegetación indeseada de plantas, p.ej. en cultivos de plantaciones, junto a bordes de caminos, plazas, instalaciones industriales o instalaciones de ferrocarril.

60 Las combinaciones de herbicidas conformes al invento se pueden presentar tanto como formulaciones mixtas de los dos componentes (A) y (B), eventualmente con otras sustancias activas agroquímicas, sustancias aditivas y/o usuales agentes coadyuvantes de formulaciones, que luego, diluidas con agua de un modo usual, se llevan a la aplicación, o se preparan como las denominadas mezclas en depósito por dilución en común con agua de los componentes formulados por separado o parcialmente formulados por separado.

ES 2 316 636 T3

Los componentes (A) y (B) o sus combinaciones se pueden formular de diferentes maneras, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén preestablecidos. Como posibilidades generales de formulación entran en cuestión, por ejemplo: polvos para proyectar (WP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones atomizables, concentrados para suspender (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua, suspoemulsiones, agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento, o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras.

Los tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Munich, 4ª edición de 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, Londres.

Los necesarios agentes coadyuvantes para formulaciones, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otras sustancias aditivas, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1950; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otras sustancias activas agroquímicas, tales como otros herbicidas, fungicidas, insecticidas, así como antidotos, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p.ej. en forma de una formulación acabada o como una mezcla en depósito.

Los polvos para proyectar (polvos humectables) son unas formulaciones dispersables uniformemente en agua que, junto a la sustancia activa, aparte de una sustancia diluyente o inerte, contienen además todavía agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), p.ej. alquil-fenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos o aminas grasas poli(oxietilados/as), alcano-sulfonatos o alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de un ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido dibutilnaftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico.

Los concentrados emulsionables se producen por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición más alto, mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes emulsionantes). Como agentes emulsionantes se pueden utilizar por ejemplo: sales de calcio con ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de Ca, o agentes emulsionantes no iónicos, tales como ésteres de poliglicoles con ácidos grasos, alquil-aril-poliglicol-éteres, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poliéteres, ésteres con ácidos grasos de sorbitán, poli(oxietileno)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán, o poli(oxietileno)-ésteres de sorbitol.

Los agentes para espolvorear se obtienen mediante molienda de la sustancia activa con sustancias sólidas finamente divididas, p.ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados para suspender (SC) pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Ellos se pueden preparar por ejemplo por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de otros agentes tensioactivos adicionales, tales como los que ya se han señalado p.ej. más arriba en los casos de los otros tipos de formulaciones.

Las emulsiones, p.ej. del tipo de aceite en agua (EW), se pueden producir por ejemplo mediante agitadores, molinos de coloides y/o mezcladores estáticos, mediando utilización de disolventes orgánicos acuosos y eventualmente de otros agentes tensioactivos adicionales, tales como los que ya se han señalado p.ej. más arriba en los casos de los otros tipos de formulaciones.

Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de concentrados de sustancias activas mediante pegamentos, p.ej. un poli(alcohol vinílico), una poli(sal de sodio de ácido acrílico) o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte, tales como arena, caolinitas, o de un material inerte granulado. También se pueden granular sustancias activas apropiadas del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes -en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes-.

ES 2 316 636 T3

Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales, tales como desecación por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezcladura con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido.

Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusor y por proyección véanse p.ej. los procedimientos expuestos en las obras "Spray-Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration" (Aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

Para más detalles acerca de la formulación de agentes fitoprotectores, véanse p.ej. las obras de G.C. Klingman, "Weed Control as a Science" (Represión de malas hierbas como una ciencia), John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y de J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook" (Manual de la represión de malas hierbas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general de 0,1 a 99 por ciento en peso, en particular de 2 a 95% en peso, de sustancias activas de los tipos A y/o B, siendo usuales, según sea el tipo de la formulación, las siguientes concentraciones.

En polvos para proyectar, la concentración de sustancias activas es p.ej. de aproximadamente 10 a 95% en peso, el resto hasta 100% en peso se compone de usuales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de sustancias activas puede ser p.ej. de 5 a 80% en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen en la mayor parte de los casos de 5 a 20% en peso de sustancias activas, las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,2 a 25% en peso de sustancias activas. En el caso de granulados, tales como granulados dispersables, el contenido de sustancias activas depende en parte de si el compuesto eficaz se presenta en estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes coadyuvantes de granulación y los materiales de carga y relleno que se utilicen. Por regla general, el contenido, en el caso de los granulados dispersables en agua, está comprendido entre 10 y 90% en peso.

Junto a esto, las mencionadas formulaciones de sustancias activas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, protectores frente a las heladas y disolventes, materiales de carga y relleno, colorantes y materiales de soporte, agentes antiespumantes, inhibidores de la evaporación, y agentes que influyen sobre el valor del pH o sobre la viscosidad, que en cada caso son usuales.

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas conformes al invento se puede mejorar p.ej. mediante sustancias con actividad superficial, de modo preferido mediante agentes humectantes tomados de la serie de los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos. Los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos contienen de modo preferido 10 - 18 átomos de C en el radical de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de éter de poliglicol. Los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos pueden presentarse en forma no iónica, o iónica, p.ej. en forma de sulfatos de éteres de poliglicoles y alcoholes grasos, que se utilizan p.ej. como sales de metales alcalinos (p.ej. sales de sodio y de potasio) o sales de amonio, o también como sales de metales alcalino-térreos tales como sales de magnesio, tales como un alcohol graso C₁₂/C₁₄-diglicol-éter-sulfato-sodio (Genapol® LRO, de Clariant GmbH); véanse p.ej. los documentos EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 o US-A-4.400.196 así como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity" [Factores que afectan a la actividad y a la selectividad herbicidas], 227 - 232 (1988). Éteres de poliglicoles y alcoholes grasos no iónicos son por ejemplo éteres de poliglicoles y alcoholes grasos de (C₁₀-C₁₈), de modo preferido de (C₁₀-C₁₄), que contienen 2 - 20, de modo preferido 3 - 15, unidades de óxido de etileno (p.ej. éteres de alcohol isotridecílico y poliglicoles) p.ej. de la serie de Genapol® X tales como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 o Genapol® X-150 (todos de Clariant GmbH). Además, es conocido que los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos, tales como éteres de poliglicoles y alcoholes grasos no iónicos o iónicos (p.ej. sulfatos de éteres de poliglicoles y alcoholes grasos) son apropiados también como agentes coadyuvantes de penetración y reforzadores del efecto para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase p.ej. el documento EP-A-0502014).

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas conformes al invento se puede reforzar también mediante la utilización de aceites vegetales. Por el concepto de aceites vegetales se entienden aceites procedentes de especies de plantas suministradoras de aceite (oleaginosas), tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de gérmenes de maíz, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, en particular aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, p.ej. ésteres alquílicos tales como el éster metílico de aceite de colza o el éster etílico de aceite de colza.

Los aceites vegetales son de modo preferente ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, preferiblemente de C₁₂-C₂₀. Los ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ son por ejemplo ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ insaturados o saturados, en particular con un número par de átomos de carbono, p.ej. ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos de C₁₈, tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ son los ésteres, que se obtienen por reacción de glicerol o de un glicol con los ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, tal como están contenidos p.ej. en aceites procedentes de especies de plantas suministradoras de aceite, o ésteres de alquilo de C₁-C₂₀ con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, tal como se pueden

obtener p.ej. por transesterificación de los ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ y de glicerol o glicol, que antes se han mencionado, con alcoholes de C₁-C₂₀ (p.ej. metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describen p.ej. en el diccionario Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme, Stuttgart.

Como ésteres de alquilo de C₁-C₂₀ con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ se prefieren los ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres butílicos, ésteres 2-etil-hexílicos y ésteres dodecílicos. Como ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ y de glicol y glicerol son preferidos los ésteres de glicol y ésteres de glicerol, uniformes o mixtos, de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, en particular de los que tienen un número par de átomos de carbono, p.ej. ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico, y en particular ácidos grasos de C₁₈ tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Los aceites vegetales pueden estar contenidos en los agentes herbicidas conformes al invento p.ej. en forma de materiales aditivos para formulaciones que contienen aceites, obtenibles comercialmente, en particular los constituidos sobre la base de aceite de colza tales como Hasten® (de Victorian Chemical Company, Australia, seguidamente mencionado como Hasten, constituyente principal: éster etílico de aceite de colza), Actirob®B (de Novance, Francia, seguidamente mencionado como ActirobB, constituyente principal: éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol® (de Bayer AG, Alemania, seguidamente mencionado como Rako-Binol, constituyente principal: aceite de colza), Renol® (de Stefes, Alemania, seguidamente mencionado como Renol, constituyente del aceite vegetal: éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero® (de Stefes, Alemania, seguidamente mencionado como Mero, constituyente principal: éster metílico de aceite de colza).

Para la utilización, las formulaciones presentes en una forma usual en el comercio se diluyen eventualmente de un modo usual, p.ej. mediante agua en los casos de polvos para proyectar, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Las formulaciones en forma de polvos finos, los granulados para el suelo o respectivamente para el esparcimiento, así como las soluciones atomizables, antes de la utilización ya no se diluyen usualmente con otras sustancias inertes adicionales.

Las sustancias activas se pueden esparcir sobre las plantas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas o la superficie cultivada (suelo agrícola), de modo preferido sobre las plantas y las partes verdes de las plantas, y eventualmente de modo adicional sobre el suelo agrícola. Una posibilidad de la utilización es el esparcimiento en común de las sustancias activas en forma de mezclas en depósito, realizándose que las formulaciones concentradas, formuladas de manera óptima, de las sustancias activas individuales, se mezclan en común en el depósito con agua, y el caldo para proyectar, que se ha obtenido, se esparce.

Una formulación herbicida común de los agentes de la combinación conforme al invento de sustancias activas (A) y (B) tiene la ventaja de la más fácil posibilidad de utilización, puesto que las cantidades de los componentes ya se han ajustado en la relación correcta entre ellas. Además, los agentes coadyuvantes en la formulación se pueden adaptar óptimamente unos a otros, mientras que una mezcla en depósito de diferentes formulaciones puede proporcionar combinaciones indeseadas de sustancias coadyuvantes.

A. Ejemplos de formulaciones de tipo general

- a) Se obtiene un agente para espolvorear, mezclando 10 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.
- b) Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas, 64 partes en peso de cuarzo con un contenido de caolín como material inerte, 10 partes en peso de una sal de potasio de ácido lignina-sulfónico y 1 parte en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.
- c) Se obtiene un concentrado para dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas con 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter (7Triton® X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición p.ej. de aproximadamente 255 hasta 277°C), y moliéndolas en un molino de bolas con fricción hasta una finura de por debajo de 5 micrómetros.
- d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas, 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de un nonil-fenol oxietilado como emulsionante.
- e) Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando 75 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas, 10 partes en peso de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,

ES 2 316 636 T3

5 partes en peso de lauril-sulfato de sodio,

3 partes en peso de un poli(alcohol vinílico) y

7 partes en peso de caolín,

moliéndolas en un molino de púas, y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

f) Se obtiene también un granulado dispersable en agua, homogeneizando y desmenuzando previamente en un molino de coloides

25 partes en peso de una sustancia activa o de una mezcla de sustancias activas,

5 partes en peso de una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico,

2 partes en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico,

1 parte en peso de un poli-(alcohol vinílico),

17 partes en peso de carbonato de calcio, y

50 partes en peso de agua,

a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando y secando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un sólo material.

B. Ejemplos biológicos

Efecto herbicida contra malezas (ensayos en el campo)

Las semillas o los trozos de rizomas de típicas plantas dañinas se extendieron o estaban presentes en el suelo y se cultivaron e hicieron crecer en condiciones naturales al aire libre. El tratamiento con los agentes conformes al invento se efectuó después del brote de las plantas dañinas, por regla general en el estadio de 2 a 4 hojas, en diferentes dosificaciones con una cantidad consumida de agua que, convertida por cálculo, es de 100 a 400 l/ha.

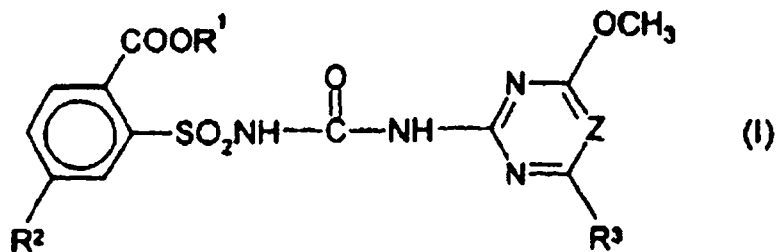
Tras la utilización (aproximadamente 4 semanas después de la aplicación) se valoró visualmente la actividad herbicida de las sustancias activas o respectivamente de las mezclas de sustancias activas con ayuda de las parcelas tratadas en comparación con parcelas testigos sin tratar. En tal caso se registraron el daño y el desarrollo de todas las partes de plantas situadas por encima de la tierra. La valoración se efectuó de acuerdo con una escala porcentual (efecto de 100% = todas las plantas han muerto; efecto de 50% = ha muerto un 50% de las plantas y de las partes verdes de las plantas; efecto de 0% = no hay ningún efecto reconocible = igual que la parcela testigo). Los valores de la valoración en cada caso de 4 parcelas se promediaron.

Los resultados se indican en las siguientes tablas, estando indicado entre paréntesis el efecto en el caso de una utilización independiente de las sustancias activas (A) y (B), y g de SA/ha significa gramos de sustancia activa por hectárea.

REIVINDICACIONES

1. Combinación de herbicidas, con un contenido eficaz sinérgicamente de componentes (A) y (B), significando

(A) uno o varios herbicidas tomados del conjunto formado por los compuestos de la fórmula (I) y sus sales,



en la que

R¹ significa alquilo de (C₁-C₄),

R² significa CH₂NHSO₂CH₃,

R³ significa metoxi, y

Z es CH:

y significando

(B) propoxicarbazona.

2. Combinación de herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como componentes (A) están contenidos uno o varios compuestos seleccionados entre el conjunto formado por mesosulfurón-metilo y mesosulfurón-metilo-sodio.

3. Combinación de herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que contiene adicionalmente uno o varios otros componentes adicionales tomados del conjunto que contiene sustancias activas agroquímicas de otros tipos distintos, sustancias aditivas y/o agentes coadyuvantes de formulaciones que son usuales en la protección de las plantas.

4 Combinación de herbicidas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, que contiene adicionalmente uno o varios antídotos.

5. Procedimiento para la represión de plantas dañinas, en el que una combinación de herbicidas, definida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, se aplica sobre las plantas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas, o la superficie sobre la que crecen las plantas.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que los componentes (A) y (B) de la combinación de herbicidas se utilizan en común o de una manera desfasada en el tiempo.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 para la represión selectiva de plantas dañinas en cultivos de plantas útiles.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas monocotiledóneas.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que los cultivos de plantas útiles han sido modificados por tecnología genética o se han obtenido mediante selección por mutación.

10. Utilización de la combinación de herbicidas, definida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, para la represión de plantas dañinas.