

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 521**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 57/20</b>	(2006.01) <b>A01N 43/40</b>	(2006.01)
<b>A01N 57/20</b>	(2006.01) <b>A01N 43/10</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/38</b>	(2006.01) <b>A01N 37/48</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/36</b>	(2006.01) <b>A01N 37/38</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/30</b>	(2006.01) <b>A01N 37/22</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/90</b>	(2006.01) <b>A01N 33/18</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/88</b>	(2006.01)	
<b>A01N 43/76</b>	(2006.01)	
<b>A01N 43/653</b>	(2006.01)	
<b>A01N 43/50</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99942831 .1**

96 Fecha de presentación: **10.08.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1107667**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2001**

54

Título: **HERBICIDAS PARA CULTIVOS DE SOJA TOLERANTES O RESISTENTES.**

30

Prioridad:  
**13.08.1998 DE 19836660**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.01.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.01.2012**

73

Titular/es:  
**BAYER CROPSCIENCE AG  
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50  
40789 MONHEIM, DE**

72

Inventor/es:  
**HACKER, Erwin;  
BIERINGER, Hermann y  
WILLMS, Lothar**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 372 521 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

Herbicidas para cultivos de soja tolerantes o resistentes

La invención se encuentra en el campo de los productos fitosanitarios que pueden utilizarse contra plantas dañinas en cultivos tolerantes o resistentes de soja y que como principios activos herbicidas contienen una combinación de herbicidas.

Con la introducción de variedades y líneas de soja tolerantes o resistentes, especialmente de variedades y líneas de soja transgénicas, se añade al sistema de combate de malas hierbas nuevos principios activos por sí mismos no selectivos en variedades de soja convencionales. Los principios activos son, por ejemplo, los herbicidas ampliamente eficaces conocidos como glifosato, sulfosato, glufosinato, bialafos y herbicidas de imidazolinona [herbicidas (A)] que ahora pueden utilizarse en los cultivos tolerantes respectivamente desarrollados para ellos. La eficacia de estos herbicidas contra plantas dañinas en los cultivos tolerantes se encuentra a un alto nivel, sin embargo, al igual que en otros tratamiento con herbicidas, depende del tipo de herbicida utilizado, su dosis, la forma de preparación respectiva, las plantas dañinas que respectivamente van a combatirse, las relaciones climáticas y del suelo, etc. Además, los herbicidas presentan debilidades (vacíos) contra especies especiales de plantas dañinas. Otro criterio es la duración de la acción o la velocidad de degradación del herbicida. Dado el caso también deben considerarse cambios en la sensibilidad de plantas dañinas que pueden aparecen con la aplicación prolongada de los herbicidas o limitarse geográficamente. Las pérdidas de acción en plantas individuales sólo pueden compensarse, cuando sea posible, por mayores dosis de los herbicidas. Además, siempre existe la necesidad de procedimientos que alcancen la acción herbicida con menor dosis de principios activos.

Una menor dosis reduce no sólo la cantidad necesaria de un principio activo para la aplicación, sino que también reduce generalmente la cantidad de coadyuvantes de formulación necesarios. Ambos reducen el gasto económico y mejoran la compatibilidad ecológica del tratamiento de herbicidas.

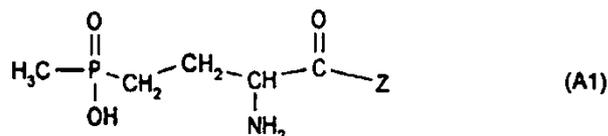
Una posibilidad para mejorar el perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios principios activos distintos que contribuyen a las propiedades adicionales deseadas. No obstante, en la aplicación combinada de varios principios activos aparecen frecuentemente fenómenos de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo, falta de estabilidad de una coformulación, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Por el contrario, se desean combinaciones de principios activos con perfil de acción favorable, alta estabilidad y acción lo más sinérgicamente reforzada posible que permita una reducción de la dosis en comparación con la aplicación individual de los principios activos que van a combinarse.

Las combinaciones sinérgicas de glufosinato y glifosato con otros herbicidas para combatir malas hierbas en cultivos de soja resistentes son en sí conocidas, por ejemplo, por los documentos WO98/09525 o WO99/45781.

Se ha encontrado ahora sorprendentemente que los principios activos del grupo de los herbicidas (A) ampliamente eficaces mencionados en combinación con determinados herbicidas (B) interaccionan de forma especialmente favorable cuando se utilizan en los cultivos de soja que son adecuados para la aplicación selectiva de los herbicidas mencionados al principio.

Por tanto, es objeto de la invención el uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas dañinas en cultivos de soja, caracterizado porque la combinación de herbicidas respectiva presenta un contenido sinérgicamente eficaz de

(A) un herbicida ampliamente eficaz del grupo de los compuestos que está constituido por (A1) compuestos de fórmula (A1)



en la que Z significa un resto de fórmula -OH o un resto peptídico de fórmula -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH, y sus sales, preferiblemente glufosinato y sus sales con ácidos y bases, especialmente glufosinato de amonio, L-glufosinato o sus sales, bialafos y sus sales con ácidos y bases

y

(B) un herbicida del grupo de los compuestos que está constituido por

(B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo trifluralina, flumetsulam, alaclor, linuron y flutiamida y/o

5 (B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo tifensulfuron y sus ésteres y acifluorfenó y/o

(B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim y cletodim y/o

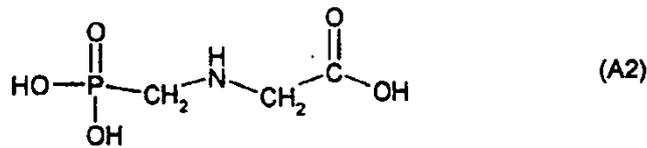
10 (B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres y haloxifop-P y sus ésteres

y los cultivos de soja son tolerantes, dado el caso en presencia de protectores, a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación.

15 Además, es objeto de la invención el uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas dañinas en cultivos de soja, caracterizado porque la combinación de herbicidas respectiva presenta un contenido sinérgicamente eficaz de

(A) un herbicida ampliamente eficaz del grupo de los compuestos que está constituido por

(A2) compuestos de fórmula (A2)



20 y sus sales de metales alcalinos o sales con aminas, especialmente glifosato de isopropilamonio y sulfosato,

y

(B) un herbicida del grupo de los compuestos que está constituido por

25 (B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo trifluralina, clomazona, pendimetalina, flumetsulam, alaclor, sulfentrazona y flutiamida y/o

(B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo tifensulfuron y sus ésteres, lactofeno, fomesafeno, flumiclorac y sus ésteres, 2,4-D y cloransulam y sus ésteres y/o

30 (B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim, y/o

(B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres, haloxifop-P y sus ésteres,

35 y los cultivos de soja son tolerantes, dado el caso en presencia de protectores, a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación.

Además de las combinaciones de herbicidas según la invención pueden usarse otros principios activos fitoprotectores y coadyuvantes y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.

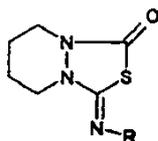
40 Las acciones sinérgicas se observan en la aplicación conjunta de los principios activos (A) y (B), sin embargo también pueden constatarse en la aplicación temporalmente separada (fraccionamiento). También es posible la aplicación de herbicidas o de combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo, después de aplicaciones en preemergencia, seguido de aplicaciones en postemergencia o después de aplicaciones

5 en postemergencia tempranas, seguido de aplicaciones en postemergencia media o tardía. A este respecto se prefiere la aplicación simultánea de los principios activos de la combinación respectiva, dado el caso en varias porciones. Pero también es posible la aplicación desfasada en el tiempo de los principios activos individuales de una combinación y puede ser ventajosa en el caso concreto. En esta aplicación de sistemas también pueden integrarse otros productos fitosanitarios como fungicidas, insecticidas, acaricidas, etc. y/o distintos coadyuvantes, adyuvantes y/o aplicaciones de fertilizantes.

10 Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las dosis de los principios activos individuales, una mayor fuerza de acción contra la misma especie de plantas dañinas con la misma dosis, el control de especies hasta la fecha no registradas (vacíos), una prolongación del tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y - como resultado para el usuario - sistemas de combate de malas hierbas económica y ecológicamente más ventajosos.

Por ejemplo, mediante las combinaciones según la invención de (A)+(B) son posibles aumentos de acción sinérgicos que superan mucho e inesperadamente las acciones que se consiguen con los principios activos individuales (A) y (B).

15 En el documento WO-A-98/09525 ya se describe un procedimiento para combatir malas hierbas en cultivos transgénicos que son resistentes a herbicidas que contienen fósforo como glufosinato o glifosato, utilizándose combinaciones de herbicidas que contienen glufosinato o glifosato y al menos un herbicida del grupo prosulfuron, primisulfuron, dicamba, piridato, dimetenamida, metolaclor, flumeturon, propaquizafop, atrazina, clodinafop, norflurazona, ametrina, terbutilazina, simazina, prometrina, NOA-402989 (3-fenil-4-hidroxi-6-cloropiridazina), un compuesto de fórmula



25 en la que R = 4-cloro-2-fluoro-5-(metoxicarbonilmetiltio)-fenilo (conocido por el documento US-A-4671819), CGA276854 = éster 1-aliloxicarbonil-1-metileílico de ácido 2-cloro-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)-benzoico (= WC9717, conocido por el documento US-A-5183492) y éster 4-oxetanílico de ácido 2-{N-[N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-aminocarbonil]-aminosulfonil}-benzoico (conocido por el documento EP-A-496701).

Las particularidades sobre los efectos que pueden conseguirse o conseguidos no se deducen del documento WO-A-98/09525. Faltan ejemplos de efectos sinérgicos o de la realización del procedimiento en determinados cultivos, al igual que combinaciones concretas de dos, tres o más herbicidas.

30 Por el documento DE-A-2856260 ya se conocen algunas combinaciones de herbicidas con glufosinato o L-glufosinato y otros herbicidas como aloxidim, linuron, MCPA, 2,4-D, dicamba, triclopir, 2,4,5-T, MCPB y otros.

Por los documentos WO-A-92/08353 y EP-A 0 252 237 ya se conocen algunas combinaciones de herbicidas con glufosinato o glifosato y otros herbicidas de la serie de las sulfonilureas como metsulfuron-metilo, nicosulfuron, primisulfuron, rimsulfuron, entre otros.

35 La aplicación de las combinaciones para combatir plantas dañinas se ha mostrado en los documentos sólo en algunas especies de plantas o bien en ningún ejemplo.

En experimentos propios se encontró sorprendentemente que existen grandes diferencias entre la aplicabilidad de las combinaciones de herbicidas mencionadas en el documento WO-A-98/09525 y en los otros documentos y también de otras combinaciones de herbicidas novedosas en cultivos de plantas.

40 Según la invención se proporcionan combinaciones de herbicidas que pueden utilizarse de forma especialmente favorable en cultivos de soja tolerantes.

Los compuestos de fórmula (A1) y (A2) son conocidos o pueden prepararse análogamente a procedimientos conocidos.

45 La fórmula (A1) comprende todos los estereoisómeros y sus mezclas, especialmente el racemato y el enantiómero biológicamente activo respectivo, por ejemplo, L-glufosinato y sus sales. Ejemplos de principios activos de fórmula (A1) son los siguientes:

- (A1.1) glufosinato en el sentido más estricto, es decir, ácido D,L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoico,
- (A1.2) sal de glufosinato de monoamonio,
- (A1.3) L-glufosinato, ácido L- o (2S)-2-amino-4-(hidroxi(metil)fosfinil)-butanoico (fosfinitricina)
- (A1.4) sal de monoamonio de L-glufosinato,
- 5 (A1.5) bialafos (o bilanafos), es decir, L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoil-L-alanil-L-alanina, especialmente su sal de sodio.

Los herbicidas (A1.1) a (A1.5) mencionados son absorbidos por las partes verdes de las plantas y se conocen como herbicidas de amplio espectro o herbicidas totales; son inhibidores de la enzima glutamina-sintetasa en plantas; véase "The Pesticide Manual" 11ª edición, British Crop Protection Council 1997, pág. 643-645 ó 120-121. Aunque existe un campo de utilización en el procedimiento de postemergencia para combatir malas hierbas y gramíneas en cultivos de plantación y en campos de no cultivo, así como mediante técnicas de aplicación especiales, también para el combate de series intermedias en cultivos de superficie agrícola como maíz, algodón, entre otros, aumenta la importancia de uso como herbicidas selectivos en cultivos de plantas transgénicas resistentes. El glufosinato se utiliza normalmente en forma de una sal, preferiblemente de la sal de amonio. El racemato de glufosinato o glufosinato de amonio se aplica solo normalmente en dosificaciones que se encuentran entre 50 y 2000 g de PA/ha, por lo general 200 y 2000 g de PA/ha (= g de p.a./ha = gramo de principio activo por hectárea). El glufosinato es en estas dosificaciones eficaz sobre todo cuando es absorbido por las partes verdes de las plantas. Como se degrada microbianamente en el suelo en el transcurso de pocos días, no tiene acción a largo plazo en el suelo. Lo mismo rige para el principio activo relacionado bialafos-sodio (también bilanafos-sodio); véase "The Pesticide Manual" 11ª ed., British Crop Protection Council 1997 pág. 120-121.

En las combinaciones según la invención se necesita generalmente claramente menos principio activo (A1), por ejemplo, una dosis en el intervalo de 20 a 800, preferiblemente de 20 a 600 gramos de principio activo de glufosinato por hectárea (g de PA/ha o g de p.a./ha). También son válidas cantidades correspondientes, preferiblemente calculadas en moles por hectárea, para glufosinato de amonio y bialafos o bialafos-sodio.

Las combinaciones con los herbicidas (A1) con acción foliar se utilizan apropiadamente en cultivos de soja que son resistentes o tolerantes a los compuestos (A1). Ya se conocen algunos cultivos de soja tolerantes que se generaron por ingeniería genética y se utilizan en la práctica; véase el artículo en la revista "Zuckerrübe" 47º año (1998), pág. 217 y siguientes; para la preparación de plantas transgénicas que son resistentes a glufosinato, véanse los documentos EP-A-0242246, EP-A-242236, EP-A-257542, EP-A-275957, EP-A-0513054).

Ejemplos de compuestos (A2) son

- (A2.1) glifosato, es decir, N-(fosfonometil)-glicina,
- (A2.2) sal de monoisopropilamonio de glifosato,
- (A2.3) sal de sodio de glifosato,
- 35 (A2.4) sulfosato, es decir, sal de trimesio de N-(fosfonometil)-glicina = sal de trimetilsulfoxonio de N-(fosfonometil)-glicina.

Normalmente se utiliza glifosato en forma de una sal, preferiblemente de la sal de monoisopropilamonio o de la sal de trimetilsulfoxonio (=sal de trimesio = sulfosato). Referido al glifosato ácido libre, la dosificación individual se encuentra en el intervalo de 0,020-5 kg de PA/ha, por lo general 0,5-5 kg de PA/ha.

El glifosato es similar al glufosinato en algunos aspectos técnicos de aplicación; sin embargo, a diferencia del mismo, es un inhibidor para la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfato-sintasa en plantas; véase "The Pesticide Manual" 11ª ed., British Crop Protection Council 1997, pág. 646-649. En las combinaciones según la invención generalmente se necesitan dosis en el intervalo de 20 a 1000, preferiblemente de 20 a 800 g de PA/ha de glifosato.

Para compuestos (A2) también se conocen ya plantas tolerantes generadas por ingeniería genética y en la práctica se han introducido; véase "Zuckerrübe" 47º año (1998), pág. 217 y siguientes; véanse también los documentos WO 92/00377, EP-A-115673, EP-A-409815.

Ya se conocen algunas plantas tolerantes a inhibidores de PPO.

Como componentes de combinación (B) para los compuestos de fórmula A1 se consideran compuestos de los subgrupos (B1) a (B4) (a continuación se especifican con las dosis preferidas especificadas entre paréntesis), es

decir, un herbicida del grupo que está constituido por

(B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo (acción residual) del grupo

- 5 (B1.1) trifluralina (PM, pág. 1248-1250) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 400 a 4000 g de PA/ha),
- (B1.6) flumetsulam (PM, pág. 573-574) (5 a 300 g de PA/ha, especialmente 10 a 100 g de PA/ha),
- (B1.8) alaclor (PM, pág. 23-24) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 500 a 4000 g de PA/ha),
- (B1.9) linuron (PM, pág. 751-753) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 500 a 4000 g de PA/ha),
- 10 (B1.12) flutiamida (BAY FOE 5043, Flufenacet) (PM, pág. 82-83) (50 a 5000 g de PA/ha, especialmente 70 a 4000 g de PA/ha),

y/o

(B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo

- (B2.3) tifensulfuron y sus ésteres, especialmente el éster metílico (PM, pág. 1188-1190) (1 a 120 g de PA/ha, especialmente 2 a 90 g de PA/ha), (10 a 400 g de PA/ha, especialmente 20 a 300 g de PA/ha),
- 15 (B2.8) acifluorfen y su sal de sodio (PM, pág. 12-14) (40 a 800 g de PA/ha, especialmente 60 a 600 g de PA/ha), y/o

(B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo, del grupo

- (B3.2) ciclodim (PM, pág. 290-291) (10 a 1000 g de PA/ha, especialmente 30 a 800 g de PA/ha) y
- 20 (B3.3) cletodim (PM, pág. 250-251) (10 a 800 g de PA/ha, especialmente 20 a 600 g de PA/ha) y/o

(B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo

- (B4.1) quizalofop-P y sus ésteres como el éster etílico o terfurílico (PM, pág. 1089-1092), (10-300 g de PA/ha, especialmente 20-250 g de PA/ha),
- 25 (B4.2) fenoxaprop-P y sus ésteres como el éster etílico (PM, pág. 519-520) (10 a 300 g de PA/ha, especialmente 20 a 250 g de PA/ha),
- (B4.3) fluazifop-P y sus ésteres como el éster butílico (PM, pág. 556-557) (20 a 1500 g de PA/ha, especialmente 30 a 1200 g de PA/ha),
- 30 (B4.4) haloxifop-P y sus ésteres como el éster metílico o etílico (PM, pág. 660-663) (10-300 g de PA/ha, especialmente 20 a 250 g de PA/ha)

Como componentes de combinación (B) para los compuestos de fórmula A2 se consideran compuestos de los subgrupos (B1) a (B4) (a continuación se especifican con las dosis preferidas especificadas entre paréntesis), es decir, un herbicida del grupo que está constituido por

35 (B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo (acción residual) del grupo

- (B1.1) trifluralina (PM, pág. 1248-1250) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 400 a 4000 g de PA/ha),
- (B1.3) clomazona (PM, pág. 256-257) (150 a 5000 g de PA/ha, especialmente 200 a 3000 g de PA/ha),
- 40 (B1.4) pendimetalina (PM, pág. 937-939) (250 a 4000 g de PA/ha, especialmente 500 a 3000 g de PA/ha),
- (B1.6) flumetsulam (PM, pág. 573-574) (5 a 300 g de PA/ha, especialmente 10 a 100 g de PA/ha), 50

a 4000 g de PA/ha),

(B1.8) alaclor (PM, pág. 23-24) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 500 a 4000 g de PA/ha),

(B1.10) sulfentrazona (PM, pág. 1126-1127) (50 a 2000 g de PA/ha, especialmente 70 a 1500 g de PA/ha),

5 (B1.12) flutiamida (BAY FOE 5043, Flufenacet) (PM, pág. 82-83) (50 a 5000 g de PA/ha, especialmente 70 a 4000 g de PA/ha), 500 a 4000 g de PA/ha) y/o dado el caso

(B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo

(B2.3) tifensulfuron y sus ésteres, especialmente el éster metílico (PM, pág. 1188-1190) (1 a 120 g de PA/ha, especialmente 2 a 90 g de PA/ha),

10 (B2.5) lactofeno (PM, pág. 747-748) (20 a 400 g de PA/ha, especialmente 30 a 300 g de PA/ha),

(B2.6) fomesafeno (PM, pág. 616-618) (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 500 a 4000 g de PA/ha),

(B2.7) flumiclorac (PM, pág. 575-576) y sus ésteres como el éster pentílico (10 a 400 g de PA/ha, especialmente 20 a 300 g de PA/ha),

15 (B2.10) 2,4-D (PM, pág. 323-327) y sus ésteres y sales (250 a 5000 g de PA/ha, especialmente 500 a 4000 g de PA/ha) y/o dado el caso

(B2.12) cloransulam y sus sales y ésteres como cloransulam-metilo (PM, pág. 265) (1 a 150 g de PA/ha, especialmente 3 a 120 g de PA/ha, especialmente 10-20 g de PA/ha),

20 (B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo, del grupo

(B3.2) cicloxidim (PM, pág. 290-291) (10 a 1000 g de PA/ha, especialmente 30 a 800 g de PA/ha)

(B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar, del grupo

25 (B4.1) quizalofop-P y sus ésteres como el éster etílico o terfurílico (PM, pág. 1089-1092), (10-300 g de PA/ha, especialmente 20-250 g de PA/ha),

(B4.2) fenoxaprop-P y sus ésteres como el éster etílico (PM, pág. 519-520) (10 a 300 g de PA/ha, especialmente 20 a 250 g de PA/ha),

(B4.3) fluazifop-P y sus ésteres como el éster butílico (PM, pág. 556-557) (20 a 1500 g de PA/ha, especialmente 30 a 1200 g de PA/ha),

30 (B4.4) haloxifop-P y sus ésteres como el éster metílico o etotílico (PM, pág. 660-663) (10-300 g de PA/ha, especialmente 20 a 250 g de PA/ha).

35 En el caso de principios activos basados en ácidos carboxílicos u otros principios activos que forman sales o ésteres, la designación de los herbicidas por la "denominación común" ("common name") del ácido también incluirá en general las sales y ésteres, preferiblemente las sales y ésteres habituales en el comercio, especialmente la forma comercial usual del principio activo.

Las dosis de los herbicidas (B) pueden variar considerablemente de herbicida a herbicida (véanse los datos para el grupo de los compuestos (A) y (B)). Como valores de referencia aproximados pueden valer los siguientes intervalos:

Para compuestos (B1) 5-5000 g de PA/ha, preferiblemente 10-5000 g de PA/ha,

Para compuestos (B2): 1-5000 g de PA/ha, preferiblemente 1-3000 g de PA/ha,

Para compuestos (B3): 10-3000 g de PA/ha, preferiblemente 10-1000 g de PA/ha,

Para compuestos (B4): 10-1500 g de PA/ha, preferiblemente 5-500 g de PA/ha,

Las relaciones cuantitativas de los compuestos (A) y (B) resultan de las dosis mencionadas para las sustancias

individuales y, por ejemplo, son de especial interés las siguientes relaciones cuantitativas:

(A):(B) en el intervalo de 2000:1 a 1:2000, preferiblemente de 2000:1 a 1:1000, especialmente de 200:1 a 1:100,

5 (A1):(B1) de 400:1 a 1:500, preferiblemente de 200:1 a 1:250, especialmente de 200:1 a 1:200, muy especialmente de 200:1 a 1:100

(A1):(B2) de 1500:1 a 1:200, preferiblemente de 500:1 a 1:200, especialmente de 200:1 a 1:100,

(A1):(B3) de 150:1 a 1:150, preferiblemente de 150:1 a 1:100, especialmente de 80:1 a 1:10,

(A1):(B4) de 300:1 a 1:100, preferiblemente de 300:1 a 1:30, especialmente de 100:1 a 1:10,

(A2):(B1) de 200:1 a 1:250, preferiblemente de 200:1 a 1:200, especialmente de 200:1 a 1:50,

10 (A2):(B2) de 2000:1 a 1:250, preferiblemente de 500:1 a 1:200, especialmente de 300:1 a 1:200,

(A2):(B3) de 200:1 a 1:150, preferiblemente de 200:1 a 1:100,

(A2):(B4) de 300:1 a 1:100, preferiblemente de 100:1 a 1:60, especialmente de 100:1 a 1:10,

15 Además, las combinaciones según la invención pueden utilizarse junto con otros principios activos, por ejemplo, del grupo de los protectores, fungicidas, insecticidas y reguladores del crecimiento de plantas o del grupo de los aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.

Aditivos son, por ejemplo, fertilizantes y colorantes.

Se prefieren combinaciones de herbicidas de un compuesto (A) con un compuesto del grupo (B1) o (B2) o (B3) o (B4).

20 Según la invención también son aquellas combinaciones a las que todavía se añaden uno o varios otros principios activos de otra estructura [principios activos (C)] como

(A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C), (A) + (B3) + (C) o (A) + (B4) + (C),

(A) + (B1) + (B2) + (C), (A) + (B1) + (B3) + (C), (A) + (B1) + (B4) + (C),

(A) + (B2) + (B4) + (C), o (A) + (B3) + (B4) + (C).

25 Las siguientes condiciones preferidas especialmente explicadas para las combinaciones dobles según la invención también sirven principalmente para combinaciones del último tipo mencionado con tres o más principios activos, siempre y cuando en ellas estén contenidas las combinaciones dobles según la invención y con respecto a la combinación doble en cuestión.

Es de especial interés la aplicación de las combinaciones (A1.1) + (B1.1), (A1.1) + (B1.6), (A1.1) + (B1.8), (A1.1) + (B1.9), (A1.1) + (B1.12), (A1.1) + (B2.3), (A1.1) + (B2.8),

30 (A1.1) + (B3.2), (A1.1) + (B3.3), (A1.1) + (B4.1), (A1.1) + (B4.2), (A1.1) + (B4.3), (A1.1) + (B4.4), (A1.2) + (B1.1), (A1.2) + (B1.6), (A1.2) + (B1.8), (A1.2) + (B1.9), (A1.2) + (B1.12), (A1.2) + (B2.3), (A1.2) + (B2.8), (A1.2) + (B3.2), (A1.2) + (B3.3), (A1.2) + (B4.1), (A1.2) + (B4.2), (A1.2) + (B4.3), (A1.2) + (B4.4),

35 (A2.2) + (B1.1), (A2.2) + (B1.3), (A2.2) + (B1.4), (A2.2) + (B1.5), (A2.2) + (B1.6), (A2.2) + (B1.8), (A2.2) + (B1.10), (A2.2) + (B1.12), (A2.2) + (B2.3), (A2.2) + (B2.5), (A2.2) + (B2.6), (A2.2) + (B2.7), (A2.2) + (B2.10), (A2.2) + (B2.12), (A2.2) + (B3.2), (A2.2) + (B4.1), (A2.2) + (B4.2), (A2.2) + (B4.3), (A2.2) + (B4.4),

También es de especial interés el uso según la invención de las combinaciones con el herbicida (A1.2) y un herbicida del grupo que está constituido por

40 (B1') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo (acción residual) del grupo, trifluralina, flumetsulam, alaclor, flutiamida y/o

(B2') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo y/o

(B3') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y

sobre el suelo del grupo cicloxidim y/o cletodim y/o

(B4') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P, fenoxaprop-P, fluazifop-P y/o haloxifop-P

5 También es de especial interés el uso según la invención de las combinaciones con el herbicida (A2.2), y un herbicida del grupo que está constituido por

(B1') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo (acción residual) del grupo trifluralina, clomazona, pendimetalina, flumetsulam, alaclor, sulfentrazona, flutiamida y/o

10 (B2') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo lactofeno, fomesafeno, flumiclorac, cloransulam, y/o

(B3') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim y/o

(B4') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P, fenoxaprop-P, fluazifop-P y/o haloxifop-P

15 A este respecto se prefieren las combinaciones del componente (A) respectivo con un herbicida del grupo (B1'); (B2') o (B3').

20 Las combinaciones según la invención (= agentes herbicidas) presentan una excelente eficacia herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y dicotiledóneas económicamente importantes. Los principios activos también incluyen bien malas hierbas perennes difícilmente combatibles que producen rizomas, raíces principales u otros órganos perennes. A este respecto es indiferente si las sustancias se aplican en el procedimiento de presiembra, preemergencia o postemergencia. Se prefiere la aplicación en el procedimiento de postemergencia o en el procedimiento de presiembra-preemergencia temprano.

25 En particular son de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malas hierbas mono- y dicotiledóneas que pueden combatirse con los compuestos según la invención sin que por la enumeración se realice una limitación a determinadas especies. En el lado de las malas hierbas monocotiledóneas se incluyen bien, por ejemplo, *Echinochloa spp.*, *Setaria spp.*, *Digitaria spp.*, *Brachiaria spp.*, *Panicum spp.*, *Agropyron spp.*, formas de cereales silvestres y *Sorghum spp.*, pero también *Alopecurus spp.*, *Avena spp.*, *Apera spica venti*, *Lolium spp.* y *Phalaris spp.*, *Cynodon spp.*, *Poa spp.*, así como especies de *Cyperus* e *Imperata*.

30 En especies de malas hierbas dicotiledóneas, el espectro de acción se extiende a especies como, por ejemplo, *Chenopodium spp.*, *Amaranthus spp.*, *Abutilon spp.*, *Ipomoea spp.*, *Polygonum spp.*, *Xanthium spp.* y *Equisetum*, pero también *Anthemis spp.*, *Lamium spp.*, *Matricaria spp.*, *Stellaria spp.*, *Kochia spp.*, *Viola spp.*, *Datura spp.*, *Chrysanthemum spp.*, *Thlaspi spp.*, *Pharbitis spp.*, *Sida spp.*, *Sinapis spp.*, *Cupsella spp.*, *Ambrosia spp.*, *Galium spp.*, *Emex spp.*, *Lamium spp.*, *Papaver spp.*, *Solanum spp.*, *Cirsium spp.*, *Veronica spp.*, *Convolvulus spp.*, *Rumex* y *Artemisia*.

35 Si los compuestos según la invención se aplican antes de la germinación sobre la superficie de la tierra, entonces o bien se evita completamente el despunte de los plantones de malas hierbas o bien crecen las malas hierbas hasta el estadio de cotiledón, sin embargo luego detienen su crecimiento y mueren finalmente completamente de tres a cuatro semanas después del despunte.

40 En el caso de la aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de las plantas en el procedimiento de postemergencia, después del tratamiento también se produce muy rápidamente una drástica detención del crecimiento y las malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento presente en el momento de la aplicación o mueren completamente después de un cierto tiempo, de manera que de esta forma se elimina muy pronto y duraderamente una competencia de las malas hierbas perjudicial para las plantas de cultivo.

45 Los herbicidas según la invención destacan por una acción herbicida que comienza más rápido y que dura más tiempo en comparación con los preparados individuales. La resistencia a la lluvia de los principios activos en las combinaciones según la invención es generalmente favorable. Como ventaja especial tiene importancia que las dosificaciones de los compuestos (A) y (B) usadas en las combinaciones y eficaces puedan ajustarse lo suficientemente bajas para que sea óptima su acción sobre el suelo. Así, su utilización no sólo es posible en cultivos sensibles, sino que prácticamente se evitan contaminaciones de agua subterránea. Mediante la  
50 combinación de principios activos según la invención se hace posible una reducción considerable de la dosis

necesaria de los principios activos.

En la aplicación conjunta de herbicidas del tipo (A)+(B) se producen efectos sobreañadidos (= sinérgicos). A este respecto, la acción en las combinaciones es más fuerte que la suma que es de esperar de las acciones de los herbicidas individuales utilizados. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la dosis, el combate de un espectro más amplio de malas hierbas y gramíneas, una rápida entrada de la acción herbicida, una acción de duración prolongada, un mejor control de las plantas dañinas con sólo una o pocas aplicaciones, así como una prolongación del tiempo de aplicación posible. En parte, mediante la utilización de los agentes también se reduce la cantidad de sustancias contenidas perjudiciales en la planta de cultivo, como nitrógeno o ácido oleico.

Las propiedades y ventajas mencionadas se requieren en el combate práctico de las malas hierbas para mantener cultivos agrícolas libres de plantas competentes no deseadas y, por tanto, para asegurar y/o para aumentar cualitativa y cuantitativamente las cosechas. El estado técnico es superado claramente por estas nuevas combinaciones en lo referente a las propiedades descritas.

Aunque los compuestos según la invención presentan una excelente actividad herbicida contra malas hierbas mono- y dicotiledóneas, las plantas de soja tolerantes o con tolerancia cruzada sólo se dañan insignificativamente o incluso no se dañan.

Además, los agentes según la invención presentan propiedades reguladoras del crecimiento parcialmente excelentes en las plantas de soja. Intervienen de forma reguladora en el metabolismo de las propias plantas y, por tanto, pueden utilizarse para influir específicamente las sustancias contenidas en las plantas. Además, también son adecuados para el control y la inhibición general del crecimiento vegetativo no deseado sin destruir a este respecto las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña una gran función en muchos cultivos mono- y dicotiledóneos, ya que mediante ésta puede reducirse o evitarse completamente el encamado.

Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento vegetal, los agentes pueden utilizarse para combatir plantas dañinas en cultivos de soja tolerantes o con tolerancia cruzada conocidos o cultivos de soja tolerantes o modificados por ingeniería genética que todavía están por desarrollar. Las plantas transgénicas destacan generalmente por propiedades especialmente ventajosas, además de las resistencias a los agentes según la invención, por ejemplo, por resistencias a enfermedades de las plantas o gérmenes de las enfermedades de las plantas como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales afectan, por ejemplo, el producto recolectado en lo referente a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y sustancias contenidas especiales. Por tanto, se conocen plantas transgénicas con elevado contenido de aceite o calidad modificada, por ejemplo, otra composición de ácidos grasos del producto recolectado.

Rutas convencionales para la producción de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas existentes hasta la fecha existen, por ejemplo, en procedimientos de cultivo clásico y la generación de mutantes. Alternativamente pueden generarse nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Se describieron, por ejemplo, en varios casos

- Modificaciones por ingeniería genética de plantas de cultivo con el fin de la modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO92/11376, WO92/14827, WO91/19806),
- plantas de cultivo transgénicas que presentan resistencias contra otros herbicidas, por ejemplo, contra sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),
- plantas de cultivo transgénicas con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que hacen resistentes a las plantas contra determinados organismos nocivos (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- plantas de cultivo transgénicas con composición de ácidos grasos modificada (documento WO91/13972).

En principio se conocen numerosas técnicas de biología molecular con las que pueden producirse nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; véase, por ejemplo, Sambrook y col., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición 1996 o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431.

Para las manipulaciones de ingeniería genética de este tipo pueden introducirse moléculas de ácidos nucleicos en plásmidos que permiten una mutagénesis o una modificación de secuencias mediante recombinación de secuencias de ADN. Por ejemplo, con ayuda de los procedimientos habituales anteriormente mencionados pueden realizarse intercambios de bases, eliminarse secuencias parciales o añadirse secuencias naturales o sintéticas.

Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí pueden añadirse adaptadores o conectores a los fragmentos.

La producción de células vegetales con una actividad reducida de un producto génico puede lograrse, por ejemplo, mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN sentido para lograr un efecto de cosupresión o la expresión de al menos una ribozima correspondientemente construida que escinde específicamente transcritos del producto génico anteriormente mencionado.

Para esto pueden usarse, por un lado, moléculas de ADN que comprenden la secuencia codificante completa de un producto génico, incluidas las secuencias flanqueantes eventualmente existentes, como también moléculas de ADN que sólo comprenden partes de la secuencia codificante, debiendo ser estas partes suficientemente largas para producir un efecto antisentido en las células. También es posible el uso de secuencias de ADN que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero no son completamente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácido nucleico en las plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimento discrecional de la célula vegetal. Pero para poder conseguir la localización en un compartimento determinado, la región codificante puede unirse, por ejemplo, con secuencias de ADN que garantizan la localización en un determinado compartimento. El experto conoce secuencias de este tipo (véase, por ejemplo, Braun y col., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter y col., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y col., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para dar plantas completas. En el caso de las plantas transgénicas puede tratarse fundamentalmente de plantas de cualquier especie de planta discrecional, es decir, tanto plantas monocotiledóneas como dicotiledóneas.

Así pueden obtenerse plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o secuencias génicas o expresión de genes heterólogos (= extraños) o secuencias génicas.

Por este motivo también es objeto de la presente invención un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas no deseadas en cultivos de soja tolerantes, caracterizado porque un herbicida del tipo (A) se aplica con un herbicida del tipo (B) sobre las plantas dañinas, partes de plantas de las mismas o la superficie de cultivo.

También son objeto de la invención las nuevas combinaciones de compuestos (A)+(B) y herbicidas que contienen a éstas.

Las combinaciones de principios activos según la invención pueden presentarse tanto como formulaciones mixtas de los dos componentes, dado el caso con otros principios activos, aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales, que luego se aplican de forma habitual diluidos con agua, como prepararse como las denominadas mezclas en tanque mediante dilución conjunta con agua de los componentes formulados por separado o formulados parcialmente por separado.

Los compuestos (A) y (B) o sus combinaciones pueden formularse de distinta manera dependiendo de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos se pretendan. Como posibilidades de formulación generales se consideran, por ejemplo: polvos pulverizables (WP), concentrados emulsionables (EC), disoluciones acuosas (SL), emulsiones (EW) como emulsiones aceite en agua y agua en aceite, disoluciones o emulsiones atomizables, dispersiones basadas en aceite o agua, suspoemulsiones, polvos (DP), sustancias protectoras, gránulos para la aplicación en el suelo o para espolvorear o gránulos dispersables en agua (WG), formulaciones ULV, microcápsulas o ceras.

En principio se conocen los tipos de formulaciones individuales y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag Munich, 4ª ed. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres.

También se conocen los coadyuvantes de formulación necesarios como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2ª ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridegewood N.J.; Siskey and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag Munich, 4ª ed. 1986.

Basándose en estas formulaciones también pueden prepararse combinaciones con otras sustancias pesticidamente activas como otros herbicidas, fungicidas o insecticidas, así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del

crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación lista para uso o como mezcla en tanque.

Los polvos pulverizables (povos humectables para pulverización) son preparados homogéneamente dispersables en agua que, además del principio activo, todavía contienen tensioactivos de tipo iónico o no iónico (humectantes, agentes dispersantes), por ejemplo, alquilfenoles polioxiethylados, alcoholes grasos o aminas grasas polietoxilados, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos, lignosulfonato sódico, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico, dibutilnaftalenulfonato sódico o también oleoilmetiltaurinato sódico, además de un diluyente o sustancia inerte

Los concentrados emulsionables se preparan mediante disolución del principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de alto punto de ebullición con adición de uno o varios tensioactivos iónicos o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse, por ejemplo: sales de calcio de ácidos alquilarilsulfónicos como dodecibencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos como poliglicolésteres de ácidos grasos, éteres de alquilarilpoliglicoles, poliglicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, poliéteres de alquilo, ésteres de ácidos grasos de sorbitano, ésteres de ácidos grasos de polioxiethylensorbitano o ésteres de polioxiethylensorbitano.

Los polvos se obtienen mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo, talco, arcillas naturales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los gránulos pueden prepararse o mediante pulverización a chorro del principio activo sobre material inerte granulado adsorbente o mediante aplicación de concentrados de principio activo mediante adhesivos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poli(acrilato sódico) o también aceites minerales, sobre la superficie de soportes como arena, caolinita o de material inerte granulado. Los principios activos adecuados también pueden granularse en el modo habitual para la preparación de gránulos de fertilizante – en el caso más deseado en mezcla con fertilizantes. Los gránulos dispersables en agua se preparan generalmente según procedimientos como secado por pulverización, granulación en lecho turbulento, granulación en plato, mezcla con mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Las preparaciones agroquímicas contienen generalmente del 0,1 al 99 por ciento en peso, especialmente del 2 al 95% en peso, de principios activos de los tipos A y/o B, siendo habituales dependiendo del tipo de formulación las siguientes concentraciones:

En polvos pulverizables, la concentración de principio activo asciende a, por ejemplo, aproximadamente del 10 al 95% en peso, el resto hasta el 100% en peso está constituido por constituyentes de formulación habituales. En el caso de concentrados emulsionables la concentración de principio activo puede ascender a, por ejemplo, del 5 al 80% en peso.

Las formulaciones en polvo contienen la mayoría de las veces del 5 al 20% en peso de principio activo, las disoluciones atomizables aproximadamente del 0,2 al 25% en peso de principio activo.

En el caso de gránulos como gránulos dispersables, el contenido de principio activo depende en parte de si el compuesto eficaz se presenta líquido o sólido y de qué coadyuvantes de granulación y cargas se usan. Generalmente, el contenido en los gránulos dispersables en agua se encuentra entre el 10 y el 90% en peso.

Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen dado el caso los adhesivos, reticulantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, colorantes y soportes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen el valor de pH o la viscosidad respectivamente habituales.

Por ejemplo, se sabe que puede mejorarse la acción de glufosinato de amonio (A1.2), así como la de su L-enantiómero, por sustancias tensioactivas, preferiblemente por humectantes de la serie de los poliglicolétersulfatos de alquilo que contienen, por ejemplo, 10 a 18 átomos de C, y se usan en forma de sus sales alcalinas o de amonio, pero también como sal de magnesio como diglicolétersulfato de alcoholes C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> grasos sódicos (@Genapol LRO, Hoechst); véanse 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", 227 - 232 (1988). Además, se sabe que los poliglicolétersulfatos de alquilo también son adecuados como coadyuvantes de penetración y reforzadores de la acción para una serie de otros herbicidas, entre otros, también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas; véase el documento EP-A-0502014.

Para la aplicación, las formulaciones presentes en la forma habitual en el comercio se diluyen de forma habitual mediante agua, dado el caso, por ejemplo, en polvos pulverizables, concentrados emulsionables, dispersiones y gránulos dispersables en agua. Las preparaciones en polvo, gránulos para el suelo o para espolvorear, así como

las disoluciones atomizables, normalmente ya no se diluyen antes de la aplicación con otras sustancias inertes.

Los principios activos pueden aplicarse a las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie de cultivo (tierras de labranza), preferiblemente a las plantas y partes verdes de las plantas y dado el caso adicionalmente a las tierras de labranza.

- 5 Una posibilidad de aplicación es la aplicación conjunta de los principios activos en forma de mezclas en tanque, mezclándose las formulaciones concentradas óptimamente formuladas de los principios activos conjuntamente en el tanque con agua y aplicándose el caldo pulverizable obtenido.

10 Una formulación herbicida común de la combinación según la invención de los principios activos (A) y (B) tiene la ventaja de aplicabilidad más sencilla porque las cantidades de los componentes ya están ajustadas entre sí en la relación exacta. Además, los coadyuvantes pueden ajustarse óptimamente entre sí en la formulación, mientras que una mezcla en tanque de distintas formulaciones puede dar como resultado combinaciones no deseadas de coadyuvantes.

A. Ejemplos de formulación de tipo general

- 15 a) Se obtienen un polvo mezclando 10 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturando en un molino de impacto.

b) Se obtiene un polvo humectable fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de lignosulfonato potásico y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurinato sódico como agente humectante y dispersante y moliendo en un molino de púas.

- 20 c) Se obtiene un concentrado en dispersión ligeramente dispersable en agua mezclando 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 6 partes en peso de poliglicoléter de alquilfenol (@Triton X 207), 3 partes en peso de poliglicoléter de isotridecanol (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición, por ejemplo, aproximadamente 255 a 277°C) y moliendo en un molino de bolas de fricción a una finura inferior a 5 micras.

- 25 d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un principio activos/mezcla de principios activos, 75 partes en peso de ciclohexanol como disolvente y 10 partes en peso de nonilfenol oxetilado como emulsionante.

e) Se obtiene un gránulo dispersable en agua mezclando

75 partes en peso de un principio activos/mezcla de principios activos,

- 30 10 partes en peso de lignosulfato cálcico,

5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,

3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y

7 partes en peso de caolín,

- 35 moliendo en un molino de púas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante pulverización de agua como líquido de granulación.

f) También se obtiene un gránulo dispersable en agua homogeneizando y triturando 25 partes en peso de un principio activos/mezcla de principios activos,

5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato sódico,

2 partes en peso de oleoilmetiltaurinato sódico,

- 40 1 parte en peso de poli(alcohol vinílico),

17 partes en peso de carbonato cálcico y

50 partes en peso de agua

en un molino coloidal, moliendo a continuación en un molino de perlas y atomizando y secando la

suspensión así obtenida en una torre de pulverización mediante una boquilla de una sola sustancia.

Ejemplos biológicos

1. Acción de las malas hierbas en preemergencia

5 Semillas o trozos de rizoma de malas hierbas mono- y dicotiledóneas se siembran en macetas de cartón en suelo limoso arenoso y se cubren con tierra. Entonces, los agentes formulados en forma de disoluciones acuosas concentradas, polvos humectables o concentrados en emulsión se aplican a la superficie de la tierra de cubrición como disolución, suspensión o emulsión acuosa con una dosis de agua de 600 a 800 l/ha (convertida) en diferentes dosificaciones. Después del tratamiento, las macetas se colocan en el invernadero y se mantienen bajo condiciones de crecimiento buenas para las malas hierbas. La evaluación óptica de los daños a las plantas o al despunte se realiza después del despunte de las plantas experimentales después de un tiempo experimental de 3 a 4 semanas en comparación con controles sin tratar. Como muestran los resultados de las pruebas, los agentes según la invención presentan una buena eficacia herbicida en preemergencia contra un amplio espectro de gramíneas y malas hierbas.

15 A este respecto, frecuentemente se observan acciones de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de las acciones en la aplicación individual de los herbicidas (=acción sinérgica).

Si los valores de acción observados ya superan la suma formal ( $= E^A$ ) de los valores de los experimentos con aplicaciones individuales, entonces también superan el valor esperado según Colby ( $= E^C$ ) que se calcula según la siguiente fórmula y también se considera como indicación de sinergia (véase S. R. Colby; en Weeds 15 (1967) pág. 20 a 22):

$$20 \quad E = A + B - (A \cdot B / 100)$$

A este respecto significan: A, B = acción de los principios activos A o en % para a o b g de PA/ha; E = valor esperado en % para a+b g de PA/ha.

Los valores observados de los experimentos muestran con dosificaciones bajas adecuadas una acción de las combinaciones que se encuentra por encima de los valores esperados según Colby.

25 2. Acción de las malas hierbas en postemergencia

30 Semillas o trozos de rizoma de malas hierbas mono- y dicotiledóneas se siembran en macetas de cartón en suelo limoso arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en invernadero bajo buenas condiciones de crecimiento. Tres semanas después de la siembra, las plantas experimentales en el estadio de tres hojas se tratan con los agentes según la invención. Los agentes según la invención formulados como polvo pulverizable o como concentrados en emulsión se pulverizan a las partes verdes de las plantas en distintas dosificaciones con una dosis de agua de 600 a 800 l/ha (convertida). Después de aproximadamente 3 a 4 semanas de tiempo de exposición de las plantas experimentales en el invernadero bajo condiciones de crecimiento óptimas se evalúa ópticamente la acción de los preparados en comparación con controles sin tratar. Los agentes según la invención también presentan en postemergencia una buena eficacia herbicida contra un amplio espectro de gramíneas y malas hierbas económicamente importantes

35 A este respecto, frecuentemente se observan acciones de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de las acciones en la aplicación individual de los herbicidas. Los valores observados de los experimentos muestran con dosificaciones bajas adecuadas una acción de las combinaciones que se encuentra por encima de los valores esperados según Colby (véase la evaluación en el Ejemplo 1).

40 3.- Acción herbicida acción y tolerancia por parte de las plantas de cultivo (experimento en campo)

45 Plantas de soja transgénica con una resistencia contra uno o varios herbicidas (A) se cultivaron junto con malas hierbas típicas al aire libre en parcelas de 2 x 5 m de tamaño bajo condiciones naturales al aire libre; alternativamente, la infestación con malas hierbas se produjo naturalmente en el cultivo de las plantas de soja. El tratamiento con los agentes según la invención y para el control, de forma separada con una sola aplicación de los principios activos de los componentes, se realizó bajo condiciones estándar con un pulverizador para parcelas con una dosis de agua de 200-300 litros por hectárea en experimentos paralelos según el esquema de la Tabla 1, es decir, en presiembra-preemergencia, en postsiembra-preemergencia o en postemergencia en el estadio temprano, medio o tardío.

Tabla 1: Ejemplos de esquemas de aplicación

Aplicación de los principios activos	Presiembra	Preemergencia después de la siembra	Postemergencia 1-2 hojas	Postemergencia 2-4 hojas	Postemergencia 6 hojas
Combinada	(A)+(B)				
"		(A)+(B)			
"			(A)+(B)		
"				(A)+(B)	
"					(A)+(B)
Secuencial	(A)+(B)	(A)+(B)			
"		(A)+(B)	(A)+(B)		
"	(A)	(A)+(B)			
"	(B)	(A)+(B)			
"			(A)+(B)	(A)+(B)	
"			(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
"	(B)		(A)	(A)+(B)	
"		(B)		(A)+(B)	(A)+(B)
"				(A)+(B)	(A)+(B)
"			(A)	(A)+(B)	(A)+(B)

5 En el periodo de 2, 4, 6 y 8 semanas después de la aplicación, la eficacia herbicida de los principios activos o mezclas de principios activos se evaluó visualmente mediante las parcelas tratadas en comparación con las parcelas de control sin tratar. A este respecto se registró el daño y el desarrollo de todas las partes aéreas de las plantas. La evaluación se realizó según una escala en porcentaje (100% de acción = han muerto todas las plantas; 50% acción = ha muerto el 50% de las plantas y partes verdes de las plantas; 0% de acción = ninguna acción apreciable = como parcelas de control). Se promediaron los valores de evaluación de respectivamente 4 parcelas.

10 La comparación mostró que las combinaciones según la invención presentaban por lo general más acción herbicida, en parte considerablemente más acción herbicida, que la suma de las acciones de los herbicidas individuales. Las acciones se encontraron en secciones esenciales del periodo de evaluación por encima de los valores esperados según Colby (véase la evaluación en el Ejemplo 1) y, por tanto, indica sinergismo. Por el contrario, las plantas de soja no se dañaron o sólo insignificativamente debido a los tratamientos con los agentes herbicidas.

15 Abreviaturas usadas en general en las siguientes tablas:

g de PA/ha = gramos de sustancia activa (100% de principio activo) por hectárea

E<sup>A</sup> = suma de las acciones herbicidas de las aplicaciones individuales

E<sup>C</sup> = valor esperado según Colby (véase la evaluación en la Tabla 1)

Soja LL = cultivo de soja tolerante a glufosinato

Tabla 2. Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra <i>Digitalis abscendens</i>
(A1.2)	1200	36
(B1.8)	2580	48
(A1.2) + (B1.8)	1200+2580	75 (E = 58)

Abreviaturas para la Tabla 2:  
<sup>1)</sup> = aplicación a mediados-finales del macollamiento <sup>2)</sup> = Evaluación 3 semanas después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio  
 (B1.8) = alaclor

El cultivo de soja tratado no mostró daños esenciales.

Tabla 3: Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra <i>Sorghum sudaneus</i>
(A1.2)	500	65
	300	15
(B1.9)	750	15
(A1.2) + (B1.9)	300 + 750	73 (E <sup>A</sup> =30)
(B2.8)	360	15
(A1.2) + (B2.8)	300 + 360	70 (E <sup>A</sup> =30)
(B2.3)	15	13
(A1.2) + (B2.3)	300 + 15	33 (E <sup>A</sup> =30)

Abreviaturas para la Tabla 3:  
<sup>1)</sup> = aplicación en el estadio de 4 hojas <sup>2)</sup> = evaluación 28 días después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio (B2.1) = linuron  
 (B2.8) = aciflurofeno (B2.3) = tifensulfuron-metilo

5

10

Tabla 4: Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra	
		<i>Portulaca oleracea</i>	Soja LL
(B2.3)	5	45	3
(A1.2) + (B2.3)	250 + 5	73 (E <sup>A</sup> =65)	4

Abreviaturas para la Tabla 4:  
<sup>1)</sup> = aplicación en el estadio de 8-10 hojas      <sup>2)</sup> = evaluación 32 días después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio  
 (B2.3) = tifensulfuron-metilo

Tabla 5: Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra	
		<i>Eleusine indica</i>	Soja LL
(A1.2)	500	80	0
	200	40	0
(B4.2)	25	30	0
	50	70	0
(A1.2) + (B4.2)	200 + 25	83 (E <sup>A</sup> =70)	0
(B4.4)	60	45	0
(A1.2) + (B4.4)	200 + 60	93 (E <sup>A</sup> =85)	0

Abreviaturas para la Tabla 5:  
<sup>1)</sup> = aplicación en el estadio de 3 hojas      <sup>2)</sup> = evaluación 42 días después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio      (B4.2) = fenoxaprop-P-etilo  
 (B4.4) = haloxifop-P-metilo

Tabla 6: Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra <i>Xanthium orientalis</i>
(A1.2)	500	98
	300	96
(B1.1)	960	0
(A1.2) + (B1.1)	300 + 960	99 (E <sup>A</sup> =96)

Abreviaturas para la Tabla 6:  
<sup>1)</sup> = aplicación en el estadio de 5 hojas      <sup>2)</sup> = evaluación 28 días después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio      (B1.1) = trifluralina

Tabla 7: Acción herbicida en el experimento en campo en soja

Principio(s) activo(s)	Dosis <sup>1)</sup> g de PA/ha	Acción herbicida <sup>2)</sup> (%) contra <i>Abutilon theophrasti</i>
(A1.2)	500	95
	330	45
(B1.6)	35	52
(A1.2) + (B1.6)	330 + 35	99 (E <sup>A</sup> =92)

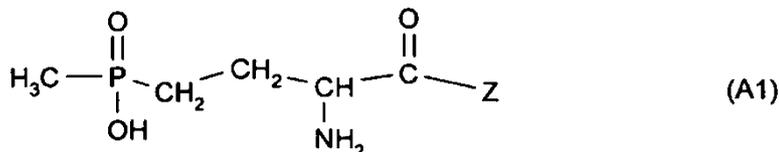
Abreviaturas para la Tabla 7:  
<sup>1)</sup> = aplicación en el estadio de 4 hojas      <sup>2)</sup> = evaluación 42 días después de la aplicación  
 (A1.2) = glufosinato de amonio  
 (B1.6) = flumetsulam

**REIVINDICACIONES**

1.- Uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas dañinas en cultivos de soja, caracterizado porque la combinación de herbicidas respectiva presenta un contenido eficaz de

(A) un herbicida ampliamente eficaz del grupo de los compuestos que está constituido por

5 (A1) compuestos de fórmula (A1)



en la que Z significa un resto de fórmula -OH o un resto peptídico de fórmula -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH, y sus sales

y

10 (B) un herbicida del grupo de los compuestos que está constituido por

(B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo trifluralina, flumetsulam, alaclor, linuron y flutiamida y/o

15 (B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo tifensulfuron y sus ésteres y acifluorfenol y/o

(B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim y cletodim y/o

20 (B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres y haloxifop-P y sus ésteres,

y los cultivos de soja son tolerantes, dado el caso en presencia de protectores, a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación.

2.- Uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas dañinas en cultivos de soja, caracterizado porque la combinación de herbicidas respectiva presenta un contenido eficaz de

25 (A) un herbicida ampliamente eficaz del grupo de los compuestos que está constituido por

(A2) glifosato y sus sales de metales alcalinos o sales con aminas y sulfosato,

y

(B) un herbicida del grupo de los compuestos que está constituido por

30 (B1) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo trifluralina, clomazona, pendimetalina, flumetsulam, alaclor, sulfentrazona y flutiamida y/o

(B2) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas dicotiledóneas del grupo tifensulfuron y sus ésteres, lactofeno, fomesafeno, flumiclorac y sus ésteres, 2,4-D y cloransulam y sus ésteres y/o

35 (B3) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim, y/o

(B4) herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres, haloxifop-P y sus ésteres,

40 y los cultivos de soja son tolerantes, dado el caso en presencia de protectores, a los herbicidas (A) y (B) contenidos

en la combinación.

3.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque como principio activo (A) se utiliza glufosinato de amonio.

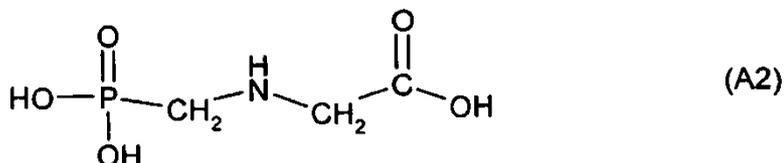
4.- Uso según la reivindicación 2, caracterizado porque como principio activo (A) se utiliza glifosato de isopropilamonio.

5 5.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la combinación de herbicidas contiene otros principios activos fitoprotectores.

6.- Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las combinaciones de herbicidas contienen coadyuvantes y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.

10 7.- Procedimiento para combatir plantas dañinas en cultivos de soja tolerantes, caracterizado porque los herbicidas de la combinación de herbicidas, definidos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, se aplican conjuntamente o por separado en preemergencia, postemergencia o en pre- y postemergencia a las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie de cultivo.

8.- Composición herbicida, caracterizada porque, además de un herbicida (A) del grupo de compuestos que está constituido por el compuesto de fórmula (A2) (= glifosato),



15

y sus sales de metales alcalinos y sus sales con aminos y sulfosato,

contiene un principio activo herbicida (B) del grupo que está constituido por

(B1') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo flutiamida y/o

20

(B3') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y sobre el suelo del grupo cicloxidim y/o

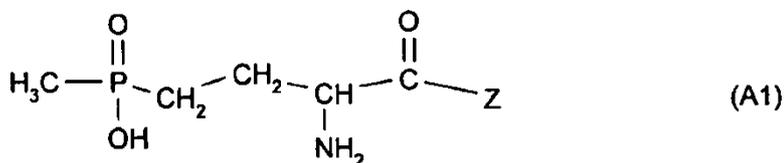
(B4') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo haloxifop-P y sus ésteres,

y dado el caso contiene aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.

25

9.- Composición herbicida según la reivindicación 8, caracterizada porque como principio activo (A) se utiliza glifosato de isopropilamonio.

10.- Composición herbicida, caracterizada porque, además de un herbicida (A) del grupo de los compuestos de fórmula (A1)



30

en la que Z significa un resto de fórmula -OH o un resto peptídico de fórmula -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH, y sus sales,

contiene un principio activo herbicida (B) del grupo que está constituido por

(B1') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas con acción foliar y/o acción sobre el suelo del grupo alaclor y flutiamida y/o

35

(B3') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar y

sobre el suelo del grupo cicloxidim y cletodim y/o

(B4') herbicidas selectivamente eficaces en soja contra plantas dañinas monocotiledóneas con acción foliar del grupo quizalofop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres, haloxifop-P y sus ésteres

y dado el caso contiene aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.

- 5 11.- Composición herbicida según la reivindicación 10, caracterizada porque como principio activo (A) se utiliza glufosinato de amonio.