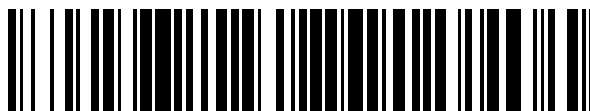


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 531**

51 Int. Cl.:

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 47/38 (2006.01)

A01N 47/30 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/50 (2006.01)

A01N 43/18 (2006.01)

A01N 37/40 (2006.01)

A01N 37/22 (2006.01)

A01N 33/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99944357 .5**

96 Fecha de presentación: **10.08.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1104244**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2001**

54 Título: **AGENTES HERBICIDAS PARA CULTIVOS DE ALGODÓN TOLERANTES O RESISTENTES.**

30 Prioridad:
13.08.1998 DE 19836659

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

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**

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).

ES 2 374 531 T3

DESCRIPCIÓN

Agentes herbicidas para cultivos de algodón tolerantes o resistentes.

La invención se engloba en el sector de los agentes fitoprotectores que se pueden usar contra plantas perjudiciales en cultivos de algodón tolerantes o resistentes y como principios activos herbicidas contienen una combinación de herbicidas.

Con la introducción de variedades y líneas de algodón tolerantes o resistentes, en particular de variedades y líneas de algodón transgénicas, los sistemas convencionales de lucha contra la maleza se complementan con nuevos principios activos no selectivos por sí mismos en variedades de algodón convencionales. Los principios activos son, por ejemplo, los herbicidas de amplio espectro conocidos, tales como glifosato, sulfosato, glufosinato, bialafos y herbicidas imidazolinona [herbicida (A)], que ahora pueden usarse en los cultivos tolerantes desarrollados en cada caso para ello. La actividad de estos herbicidas contra plantas perjudiciales en los cultivos tolerantes se encuentra en un nivel alto, dependiendo, no obstante, al igual que en el caso de otros tratamientos herbicidas, del tipo de herbicida usado, de sus cantidades de aplicación, de la forma de preparación correspondiente, de las plantas perjudiciales que se van a combatir en cada caso, de las condiciones climáticas y del suelo, etc. Además los herbicidas presentan una actividad insuficiente (lagunas de actividad) contra especies particulares de plantas perjudiciales. Otro criterio es la duración de la actividad o la velocidad de degradación del herbicida. También deben considerarse, dado el caso, alteraciones en la sensibilidad de las plantas perjudiciales que pueden aparecer en caso de un uso prolongado del herbicida o limitadas geográficamente. Las pérdidas de actividad en plantas individuales sólo pueden compensarse limitadamente en general mediante cantidades de aplicación altas de los herbicidas. Además, existe siempre la necesidad de procedimientos para lograr una actividad herbicida con cantidades de aplicación más reducidas de principios activos. Una cantidad de aplicación más baja reduce no sólo la cantidad de principio activo necesaria para la aplicación sino que reduce también, en general, la cantidad de coadyuvantes de formulación necesarios. Se reducen, en ambos casos, los costes del producto y se mejora la tolerancia ecológica del tratamiento herbicida.

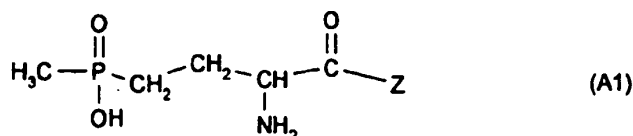
Una posibilidad de mejora del perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios principios activos adicionales que contribuyan con las propiedades adicionales deseadas. De todas las maneras, aparecen en el uso combinado de varios principios activos, y no raramente, fenómenos de compatibilidad física y biológica, por ejemplo, estabilidad deficiente de una coformulación, degradación de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Se desean, por el contrario, combinaciones de principios activos con un perfil de actividad adecuado, estabilidad alta y una actividad sinérgica potenciada lo más posible, que permitan una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación por separado de los principios activos que se van a combinar.

Las combinaciones sinérgicas de glufosinato y glifosato con otros herbicidas para combatir malezas en cultivos de algodón resistentes son conocidas por sí mismas, por ejemplo del documento WO98/09525. También se describen otras similares en los documentos EP-252237, WO96/32013, WO9622692. Las mezclas de glufosinato y glifosato con otros herbicidas son también conocidas de los documentos WO99/45781 y WO97131535.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los principios activos del grupo de los herbicidas (A) de amplio espectro mencionados en combinación con determinados herbicidas (B) cooperan de un modo particularmente favorable cuando se usan en cultivos de algodón que son adecuados para el uso selectivo de los herbicidas mencionados anteriormente.

Es objeto de la presente invención, por lo tanto, el uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón, caracterizado porque la combinación de herbicidas correspondiente presenta un contenido sinérgicamente eficaz de (A) un herbicida de amplio espectro del grupo de los compuestos constituido por

(A1) compuestos de la fórmula (A1),



en la que Z significa un resto de la fórmula -OH o un resto peptídico de la fórmula -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH y sus sales, preferentemente glufosinato y sus sales con ácidos y bases, en particular glufosinato-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 que actúan en las hojas y en el suelo activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas del grupo del ácido metilarsónico y sus sales, diuron, clomazona, trifluralina, linuron y pendimetalina y/o

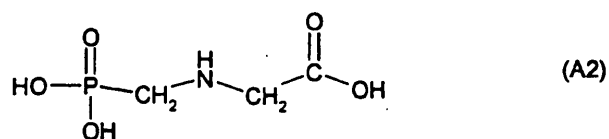
5 (B2) herbicidas activos contra plantas perjudiciales dicotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de bispiribac y sus sales y piritiobac y sus sales y/o

(B3) herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres y fluazifop-P y sus ésteres y/o

(B4) herbicidas activos principalmente contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de setoxidim, cicloxidim y cletodim,

10 siendo los cultivos de algodón tolerantes frente a los herbicidas (A) y (B) incluidos en la combinación, dado el caso en presencia de protectores.

Es además objeto de la presente invención, por lo tanto, el uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón, caracterizado porque la combinación de herbicidas correspondiente presenta un contenido sinérgicamente eficaz de (A) un herbicida de amplio espectro del grupo de los compuestos
15 constituido por compuestos (A2) de la fórmula (A2),



y sus sales de metal alcalino o sales con aminas, en particular glifosato-isopropilamonio y sulfosato,

y

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

20 (B1) herbicidas con actividad contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo del ácido metilarsónico y sus sales, diuron, clomazona, linuron y pendimetalina y/o

(B2) herbicidas activos contra plantas perjudiciales dicotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de piritiobac y sus sales y/o

25 (B3) herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres y fluazifop-P y sus ésteres, y/o

(B4) herbicidas activos principalmente contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de cicloxidim, siendo los cultivos de algodón tolerantes frente a los herbicidas (A) y (B) contenidas en la combinación, dado el caso en presencia de protectores.

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

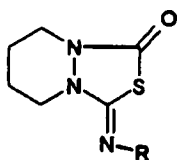
Las actividades sinérgicas se observan al aplicar conjuntamente los principios activos (A) y (B), pero también pueden comprobarse en caso de un uso separado temporalmente (uso fraccionado). También es posible el uso de
35 los herbicidas o de las combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo, aplicaciones antes del brote seguidas de aplicaciones tras el brote o aplicaciones tempranas tras el brote seguidas de aplicaciones tras el brote medias o tardías. A este respecto, es preferente la aplicación simultánea de los principios activos de la combinación correspondiente, dado el caso en varias porciones. Pero también es posible la aplicación fraccionada en el tiempo de los principios activos individuales de una combinación, y puede ser ventajosa en algunos casos. En este sistema de aplicación también pueden integrarse otros agentes fitoprotectores tales como
40 fungicidas, insecticidas, acaricidas, etc. y/o distintos coadyuvantes, auxiliares y/o fertilizantes.

Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los principios activos individuales, una potencia activa más alta contra la misma especie de planta perjudicial a la misma cantidad de aplicación, la lucha contra especies no abarcadas hasta la fecha (lagunas de actividad), una ampliación del periodo de aplicación y/o una reducción de la cantidad de aplicaciones individuales necesaria y, como resultado, para el usuario, sistemas
45 de lucha contra la maleza más ventajosos económica y ecológicamente.

Por ejemplo, mediante las combinaciones según la invención de (A)+(B) son posibles que superen aumentos de

efecto sinérgicos de de un modo amplio y no esperado los efectos que se logran con los principios activos individuales (A) y (B).

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



- 10 en la que R = 4-cloro-2-fluoro-5-(metoxycarbonilmetiltio)-fenilo, (conocido del documento US-A-4671819), CGA276854 = éster 1-aliloxycarbonil-1-metiletilico del ácido 2-cloro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)-benzoico (= WC9717, conocido del documento US-A-5183492) y éster 4-oxetanílico del ácido 2-[N-[N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-aminocarbonil]-aminosulfoni]-benzoico (conocido del documento EP-A-496701).

- 15 De la publicación WO-A-98/09525 no se deducen detalles de los efectos logrados o que pueden lograrse. También carece de ejemplos de efectos sinérgicos o de realización del procedimiento en determinados cultivos, tales como combinaciones concretas de dos, tres o más herbicidas.

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

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

En la publicación se muestra sólo el uso de combinaciones para combatir plantas perjudiciales en unas pocas especies vegetales, pero en ningún ejemplo.

- 25 En algunos experimentos se ha descubierto que existen diferencias sorprendentemente amplias entre la aplicabilidad de las combinaciones de herbicidas mencionadas en el documento WO-A-98/09525 y las mencionadas en otras publicaciones y también otras combinaciones de herbicidas novedosas en cultivos vegetales.

Según la invención, se ponen a disposición combinaciones de herbicidas que pueden usarse de forma particularmente adecuada en cultivos de algodón tolerantes.

- 30 Los compuestos de la fórmula (A1) inc A2 son conocidos y pueden prepararse de forma análoga a procedimientos conocidos.

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

- (A1.1) Glufosinato propiamente dicho, es decir, ácido D,L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoico,
- 35 (A1.2) Sal de monoamonio de glufosinato,
- (A1.3) L-Glufosinato, ácido L- o (2S)-2-amino-4-[hidroxy(metil)fosfinil]-butanoico (fosfinotricina)
- (A1.4) Sal de monoamonio de L-glufosinato,
- (A1.5) Bialafos (o bilanafos), es decir, L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoil-L-alanil-L-alanina, en particular su sal sódica.

- 40 Los herbicidas mencionados (A1.1) a (A1.5) se aplican sobre 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, páginas 643-645 ó 120-121. Aunque existe un sector para su uso en procedimientos tras el brote para combatir maleza y malas hierbas en cultivos de plantaciones y en tierra que no sea de cultivo, así como por medio de técnicas de aplicación especiales también en la lucha contra las malezas entre hileras de cultivos en superficies de cultivo agrícolas tales como maíz, algodón y
- 45 otras, es creciente la importancia de su uso como herbicidas selectivos en cultivos de plantas transgénicas. El

glufosinato se usa habitualmente en forma de un sal, preferentemente la sal de amonio. El racemato de glufosinato o glufosinato-amonio se aplica sólo habitualmente en dosificaciones que varían entre 50 y 2000 g de SA/ha, la mayor parte de las veces entre 200 y 2000 g de SA/ha (= g de i.a./ha = gramo de sustancia activa por hectárea). El glufosinato es activo en estas dosis sobre todo cuando se aplica sobre las partes verdes de la planta. Debido a que en el suelo se degrada por acción de los microbios en unos pocos días, no tiene una actividad a largo plazo en el suelo. Esto mismo sirve también para el principio activo relacionado bialafos-sodio (también bilanafos-sodio); véase "The Pesticide Manual" 11ª edición, British Crop Protection Council 1997, páginas 120-121.

En las combinaciones según la invención se necesita, generalmente, claramente menos principio activo (A1), por ejemplo una cantidad de aplicación en el intervalo de 20 a 800, preferentemente de 20 a 600 gramos de sustancia activa glufosinato por hectárea (g de SA/ha o g de i.a./ha). Las cantidades correspondientes, preferentemente cantidades calculadas en moles por hectárea, sirven también para glufosinato-amonio y bialafos o bialafos-sodio.

Las combinaciones con herbicidas (A1) que actúan en las hojas se usan de forma apropiada en cultivos de algodón que son resistentes o tolerantes frente a los compuestos (A1). Algunos cultivos de algodón tolerantes que se han obtenido mediante ingeniería genética son ya conocidos y se usan en la práctica; véase el artículo de la publicación "Zuckerrübe" año 47 (1998), páginas 217 y siguientes; para la producción de plantas transgénicas que sean 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,

(A2.2) Sal de sodio de glifosato,

(A2.4) Sulfosato, es decir, sal de N-(fosfonometil)-glicina-trimesio = sal de N-(fosfonometil)-glicina-trimetilsulfoxonio,

El glifosato se usa habitualmente en forma de una sal, preferentemente la sal monoisopropilamonio o la sal trimetilsulfoxonio (= sal trimesio = sulfosato). Respecto al ácido glifosato libre, la dosis individual se encuentra en el intervalo de 0,020 - 5 kg de SA/ha, la mayoría de las veces 0,5 - 5 kg de SA/ha.

El glifosato es en varios aspectos técnicos de aplicación similar al glufosinato, pero, a diferencia de este, es un inhibidor de la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato-sintasa en plantas; véase "The Pesticide Manual" 11ª edición, British Crop Protection Council 1997, páginas 646-649. En las combinaciones según la invención se necesitan generalmente cantidades de aplicación que se encuentran en el intervalo de 20 a 1.000, preferentemente de 20 a 800 g de SA/ha de glifosato.

También para compuestos (A2) son conocidas ya plantas obtenidas mediante ingeniería genética, y se usan en la práctica; véase "Zuckerrübe" año 47 (1998), páginas 217 y siguientes; véanse también los documentos WO 92/00377, EP-A-115673, EP-A- 409815.

Como asociado de combinación (B) para compuestos de la fórmula A1 se consideran compuestos de los subgrupos (B1) a (B4):

(B1) Herbicidas que actúan tanto en las hojas como también en el suelo y se pueden usar contra gramíneas y dicotiledóneas, es decir, los siguientes compuestos (datos con el "nombre común" y el sitio de referencia de la publicación "The Pesticide Manual" 11ª edición, British Crop Protection Council 1997, abreviado "PM"; a continuación se indican entre paréntesis también las cantidades de aplicación preferentes):

(B1.3) Ácido metilarsónico de la fórmula $\text{CH}_3\text{As}(=\text{O})(\text{OH})_2$ y sus sales tales como DSMA = sal disódica o MSMA = sal monosódica de ácido metilarsónico (PM, páginas 821-823) (de 500-7000, en particular de 600-6000 g de SA/ha),

(B1.4) Diuron (PM, páginas 443-445), es decir, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (de 100 a 5000, en particular de 200 a 4.000 g de SA/ha),

(B1.7) Clomazon (PM, páginas 256-257), es decir, 2-(2-clorobencil)-4,4-dimetil-1,2-isoxazolidin-3-ona (de 100 a 2.000, en particular de 150 a 1.800 g de SA/ha),

(B1.8) Trifluralina (PM, páginas 1248-1250), es decir, 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-trifluorometil-anilina (de 200 a 4.000, en particular de 300 a 3.000 g de SA/ha),

Linuron (PM, páginas 751-753), es decir, 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metil-urea (de 500 a 5.000, en particular de 800 a 4.000 g de SA/ha),

(B1.12) Pendimetalina (PM, páginas 937-939), es decir, N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (de 100 a 5.000, en particular de 450 a 4.000 g de SA/ha),

(B2) Herbicidas que pueden usarse contra dicotiledóneas del grupo

5 (B2.3) Bispiribac y sus sales, por ejemplo la sal sódica, (PM, páginas 129-131), es decir ácido 2,6-bis(4,6-dimetoxipirimidin-2-iloxi)-benzoico (de 5-300, en particular de 10 a 200 g de SA/ha) y/o dado el caso

(B2.4) Piritiobac y sus sales, por ejemplo, la sal sódica, (PM, páginas 1073-1075), es decir sal sódica del ácido 2-cloro-6-(4,6-dimetoxi- pirimidin-2-iltio)-benzoico (de 5-300, en particular de 10 a 200 g de SA/ha),

(B3) Herbicidas que actúan principalmente en las hojas y se pueden usar contra plantas perjudiciales monocotiledóneas del grupo:

10 (B3.1) Quizalofop-P y sus ésteres tales como los ésteres etílicos o tefurílicos (PM, páginas 1089-1092), es decir, ácido (R)-2-[4-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster etílico o su éster tetrahydrofurfurílico (de 10 a 1.500, en particular de 20 a 1.200 g Sa/ha),

(B3.2) Fenoxaprop-P y sus ésteres tales como el éster etílico (PM, páginas 519-520), es decir, ácido (R)-2-[4-(6-clorobenzoxazol-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster etílico (de 10-300, en particular 20 a 250 g

15 (B3.3) Fluazifop-P y sus ésteres tales como el éster butílico (PM, páginas 556-557), es decir, ácido (R)-2-[4-(5-trifluorometil-piridyl-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster butílico (de 20-1500, en particular de 30-1200 g de SA/ha);

20 (B3.4) Haloxifop-P y sus ésteres tales como los ésteres metílico o etotílico (PM, páginas 660-663), es decir, ácido (R,S)- o (R)-2-[4-(3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-iloxi)-fenoxi]propiónico o su éster metílico o su éster etotílico (de 10-300, en particular de 20 a 250 g de SA/ha),

(B4) Herbicidas que actúan tanto en las hojas como también en el suelo y se pueden usar contra plantas perjudiciales monocotiledóneas del grupo:

(B4.1) Setoxidim (PM, páginas 1101-1103), es decir, (E,Z)-2-(1-etoxiiminobutil)-5-(2-(etiltio)-propil)-3-hidroxi-ciclohex-2-enona (de 50 a 3000, en particular de 100 a 2000 g de SA/ha),

25 (B4.2) Cicloxidim (PM, páginas 290-291), es decir, 2-(1-etoxiiminobutil)-3-hidroxi-5-tian-3-ilciclohex-2-enona (de 10 a 1.000, en particular de 30 a 800 g de SA/ha),

(B4.3) Cletodim (PM, páginas 250-251), es decir, 2-[(E)1-[(E)-3-cloroaliloxiimino]-propil]-5-[-2(etiltio)-propil]-3-hidroxi-ciclohex-2-enona (de 10 a 800, en particular de 20 a 600 g de SA/ha).

30 Como asociado de combinación (B) para compuestos de la fórmula A2 se consideran compuestos de los subgrupos (B1) a (B4):

(B1) Herbicidas que actúan tanto en las hojas como también en el suelo y se pueden usar contra hierbas y dicotiledóneas, es decir, los siguientes compuestos (datos con el "nombre común" y el sitio de referencia de la publicación "The Pesticide Manual" 11ª edición, British Crop Protection Council 1997, abreviado "PM"; a continuación se indican entre paréntesis también las cantidades de aplicación preferentes):

35 (B1.3) Ácido metilarsónico de la fórmula $\text{CH}_3\text{As}(=\text{O})(\text{OH})_2$ y sus sales tales como DSMA = sal disódica o MSMA = sal monosódica de ácido metilarsónico (PM, páginas 821-823) (de 500-7000, en particular de 600-6000 g de SA/ha),

(B1.4) Diuron (PM, páginas 443-445), es decir, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (de 100 a 5.000, en particular de 200 a 4.000 g de SA/ha),

40 (B1.7) Clomazon (PM, páginas 256-257), es decir, 2-(2-clorobencil)-4,4-dimetil-1,2-isoxazolidin-3-ona (de 100 a 2.000, en particular de 150 a 1.800 g de SA/ha),

(B1.10) Linuron (PM, páginas 751-753), es decir, 3-(3,4-diclorofenil)-1-metoxi-1-metil-urea (de 500 a 5.000, en particular de 800 a 4.000 g de SA/ha),

45 (B1.12) Pendimetalina (PM, páginas 937-939), es decir, N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-xilidina (de 100 a 5.000, en particular de 450 a 4.000 g de SA/ha),

(B2) Herbicidas que pueden usarse contra dicotiledóneas del grupo

(B2.4) Piritiobac y sus sales, por ejemplo la sal sódica, (PM, páginas 1073-1075), es decir, sal sódica del ácido 2-cloro-6-(4,6-dimetoxipirimidin-2-iltio)-benzoico (de 5-300, en particular de 10 a 200 g de SA/ha),

(B3) Herbicidas que actúan principalmente en las hojas y se pueden usar contra plantas perjudiciales monocotiledóneas del grupo:

5 (B3.1) Quizalofop-P y sus ésteres tales como los ésteres etílicos o tefurílicos (PM, páginas 1089-1092), es decir, ácido (R)-2-[4-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster etílico o su éster tetrahydrofurfurílico (de 10 a 1.500, en particular de 20 a 1.200 g de SA/ha),

(B3.2) Fenoxaprop-P y sus ésteres tales como el éster etílico (PM, páginas 519-520), es decir, ácido (R)-2-[4-(6-clorobenzoxazol-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster etílico (de 10-300, en particular 20 a 250 g de SA/ha)

10 (B3.3) Fluazifop-P y sus ésteres tales como el éster butílico (PM, páginas 556-557), es decir, ácido (R)-2-[4-(5-trifluorometil-piridil-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico o su éster butílico (de 20 a 1.500, en particular de 30 a 1.200 g AS/ha);

(B3.4) Haloxifop-P y sus ésteres tales como los ésteres metílico o etílico (PM, páginas 660-663), es decir, ácido (R,S)- o (R)-2-[4-(3-cloro-5-trifluorometil-pirid-2-iloxi)-fenoxi]propiónico o su éster metílico o su éster etílico (de 10-300, en particular de 20 a 250 g de SA/ha),

15 (B4) Herbicidas que actúan tanto en las hojas como también en el suelo y se pueden usar contra plantas perjudiciales monocotiledóneas del grupo:

(B4.2) Cicloxidim (PM, páginas 290-291), es decir, 2-(1-etoxiiminobutil)-3-hidroxi-5-tian-3-ilciclohex-2-enona (de 10 a 1.000, en particular de 30 a 800 g de SA/ha),

Las cantidades de aplicación de los herbicidas (B) pueden variar mucho de herbicida a herbicida. Como base indicativa pueden ser válidas los intervalos siguientes:

20 Para compuestos (B1): 50-7.000 g de SA/ha, preferentemente 20-5.000 g de SA/ha,

Para compuestos (B2): 5-5.000 g de SA/ha, preferentemente 20-5.000 g de SA/ha, en particular 20-1.200 g de SA/ha,

Para compuestos (B3): 10-1.500 g de SA/ha, preferentemente 5-500 g de SA/ha,

Para compuestos (B4): 10-3.000 g de SA/ha, preferentemente 5-1.000 g de SA/ha,

25 Las relaciones de cantidades entre los compuestos (A) y (B) se deducen a partir de las cantidades de aplicación mencionadas para las sustancias individuales y son, por ejemplo, las siguientes relaciones de cantidades de interés particular:

(A):(B) en el intervalo de 400:1 a 1:1000, preferentemente de 200:1 a 1:100,

30 (A1):(B1) de 300:1 a 1:400, preferentemente de 200:1 a 1:300, particularmente de 100:1 a 1:50, muy particularmente de 50:1 a 1:20,

(A1):(B2) de 500:1 a 1:100, preferentemente de 100:1 a 1:50, particularmente de 50:1 a 1:20,

(A1):(B3) de 400:1 a 1:400, preferentemente de 200:1 a 1:200, particularmente de 200:1 a 1:100,

(A1):(B4) de 200:1 a 1:200, preferentemente de 200:1 a 1:100, particularmente de 100:1 a 1:50,

(A2):(B1) de 200:1 a 1:50, preferentemente de 100:1 a 1:50, particularmente de 60:1 a 1:20,

35 (A2):(B2) de 400:1 a 1:100, preferentemente de 200:1 a 1:50, particularmente de 60:1 a 1:20,

(A2):(B3) de 500:1 a 1:100, preferentemente de 200:1 a 1:100, particularmente de 100:1 a 1:50,

(A2):(B4) de 300:1 a 1:100, preferentemente de 200:1 a 1:70, particularmente de 100:1 a 1:50,

Es de interés particular el uso de las combinaciones, (A1.1), (B1.1) +(B1.3), (A1.1)+(B1.4), (A1.1) + (B1.7). (A1.1) + (B1.8), (A1.1) + (B1.10), (A1.1) + (B1.12),

40 (A1.2) + (B1.3), (A1.2) + (B1.4), (A1.2) + (B1.7), (A1.2) + (B1.8),

(A1.2) + (B1.10), (A1.1) + (B1.12),

(A1.1) + (B2.3), (A1.1) + (B2.4),

(A1.2) + (B2.3), (A1.2) + (B2.4), (A1.1) + (B3. 1), (A1.1) + (B3.2), (A1.1) + (B3.3), (A1.1) + (B3.4), (A1.2) + (B3.1). (A1.2) + (B3.2), (A1.2) + (B3.3), (A1.2) + (B3.4).

(A1.1)+(B4.1),(A1.1)+(B4.2).(A1.1)+(B4.3),

(A1.2) + (B4.1), (A1.2) + (B4.2), (A1.2) + (B4.3), (A2.2) + (B1.3), (A2.2) + (B1.4), (A2.2)+(B1.7), (A2.2) + (B1.10), (A1.1) + (B1.12), (A2.2) + (B2.4), (A2.2) + (B3.1), (A2.2) + (B3.2), (A2.2) + (B3.3), (A2.2) + (B3.4).

- 5 Además, las combinaciones según la invención pueden usarse conjuntamente con otros principios activos, por ejemplo del grupo de los protectores, fungicidas, insecticidas y reguladores del crecimiento de las plantas o del grupo de los aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección. Los aditivos son, por ejemplo, fertilizantes y colorantes.

Son preferentes las combinaciones de herbicidas constituidas por el compuesto (A) con otro compuesto del grupo (B1) o (B2) o (B3) o (B4).

- 10 También son según la invención las combinaciones a las que se ha añadido además uno o varios principios activos adicionales de otra estructura [principios activos (C)] tales 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).

- 15 Para las combinaciones del tipo mencionado últimamente con tres o más principios activos también tienen validez las condiciones preferentes que se indican a continuación, en particular para combinaciones de dos principios activos según la invención en la primera línea, mientras que las combinaciones de dos principios activos según la invención estén incluidas y con relación a la combinación de dos principios activos de referencia.

- 20 También es de particular interés el uso según la invención de las combinaciones con el herbicida (A1.2) y un herbicida del grupo

(B1') ácido metilarsónico, diuron, clomazon, trifluralina y/o pendimetalina y/o

(B2') bispiribac y/o piritiobac y/o

(B3') quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres y/o haloxifop-P y sus ésteres y/o

- 25 (B4') setoxidim, cicloxidim y/o cletodim.

También es de particular interés el uso según la invención de las combinaciones con el herbicida (A2.2), herbicida, un herbicida del grupo

(B1') ácido metilarsónico, diuron, clomazon, pendimetalina y/o

(B2') piritiobac y/o

- 30 (B3') quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres, fluazifop-P y sus ésteres y/o haloxifop-P y sus ésteres y/o

(B4') cicloxidim

- 35 A este respecto, son preferentes las combinaciones constituidas por el componente (A) correspondiente con un herbicida del grupo (B1'), (B2'), (B3') o (B4'). Las combinaciones según la invención (= agentes herbicidas) presentan una actividad herbicida sobresaliente contra un amplio espectro de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas de importancia económica. También se tratan bien con los principios activos malezas perennes que pueden combatirse de forma difícil que brotan de rizomas, tocones de raíces u otros órganos duraderos. A este respecto, es indiferente si las sustancias se aplican en procedimientos de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. Es preferente la aplicación de procedimientos tardíos después del brote o procedimientos tempranos después de la siembra antes del brote.

- 40 Se pueden mencionar en particular, por ejemplo, algunos representantes de la flora considerada como maleza de monocotiledónea o dicotiledónea que puede combatirse con los compuestos según la invención, sin que la enumeración suponga una limitación de ninguna clase. Por parte de las especies monocotiledóneas de maleza, por ejemplo, están bien reconocidas *Echinochloa* spp., *Setaria* spp., *Digitaria* spp., *Brachilisia* spp., *Sorghum* spp. y *Cynodon* spp., pero también *Agropyron* spp., formas de cereal silvestre, *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Lolium* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., así como especies de *Cyperus* e *Imperata*.

En el caso de especies dicotiledóneas de maleza el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, *Chenopodium* spp., *Amaranthus* spp., *Solanum* spp., *Datura* spp., *Cupsella* spp. y *Cirsium* spp., pero también *Abutilon* spp., *Chrysanthemum* spp., *Matricaria* spp., *Kochia* spp., *Veronica* spp., *Viola* spp., *Anthemis* spp.,

Stellaria spp., *Thlaspi* spp., *Galium* spp., *Ipomoea* spp., *Lamium* spp., *Pharbitis* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Convolvulus*, *Rumex* y *Artemisia*.

Si se aplican los compuestos según la invención antes del brote sobre la superficie del suelo, o bien se impide totalmente la emergencia de los brotes de la maleza o bien la maleza crece hasta un estadio de cotiledón, pero detiene su crecimiento en dicho estadio y muere dentro de un periodo de tres a cuatro semanas después del brote.

En el caso de aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de la planta en el procedimiento de después del brote, se produce después del tratamiento una detención drástica del crecimiento y las plantas perjudiciales permanecen en el estadio de crecimiento que presentan en el punto temporal de aplicación o mueren después de un determinado periodo, de tal forma que de este modo se elimina la competencia de malezas perjudiciales para las plantas de cultivo de forma muy temprana y duradera.

Los agentes herbicidas según la invención destacan, en comparación con los preparados individuales, por una actividad herbicida de efecto rápido y duradero. La estabilidad frente a la lluvia de los principios activos en las combinaciones según la invención es generalmente favorable. Como ventaja particular, tiene importancia que las dosificaciones activas de las combinaciones que se usan de los compuestos (A) y (B) se puedan ajustar de forma tan reducida que su actividad en el suelo sea óptima. Con ello, su uso no sólo es posible en cultivos sensibles, sino que se evitan en la práctica contaminaciones del agua subterránea. Mediante la combinación de principios activos según la invención se posibilita una reducción considerable de la cantidad de aplicación necesaria de los principios activos.

En la aplicación conjunta de herbicidas del tipo (A)+(B) aparecen efectos superaditivos (= sinérgicos). A este respecto, la actividad de las combinaciones es más potente que la suma de actividades esperada de los herbicidas usados por separado. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación, combatir un espectro más amplio de maleza y malas hierbas, una aparición más rápida de los efectos herbicidas, un efecto más prolongado, un mejor combate de las plantas perjudiciales con sólo una o pocas aplicaciones, así como una ampliación del periodo de aplicación posible. En parte, con el uso de los agentes también se reduce la cantidad de ingredientes perjudiciales en las plantas de cultivo, como nitrógeno o ácido oleico.

Las propiedades y ventajas mencionadas son, en la lucha práctica contra la maleza, necesarias para liberar cultivos agrícolas de la competencia de plantas no deseadas y con ello, asegurar y/o aumentar el rendimiento de cosecha de forma cualitativa y cuantitativa. El estándar técnico se ve superado claramente por las nuevas combinaciones con respecto a las propiedades descritas.

Aunque los compuestos según la invención presentan una actividad herbicida sobresaliente contra malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas, no dañan las plantas de algodón tolerantes o con tolerancia cruzada o lo hacen de forma insignificante. Además, los agentes según la invención presentan parcialmente propiedades reguladoras del crecimiento sobresalientes en las plantas de algodón. Intervienen de forma reguladora en el metabolismo propio de las plantas y pueden, por lo tanto, usarse para influir de modo dirigido en los ingredientes vegetales. Además, son adecuadas también para controlar de forma general e inhibir el crecimiento vegetativo no deseado, sin matar, a este respecto, las plantas. La inhibición del crecimiento vegetativo tiene un papel importante en muchos cultivos monocotiledóneos o dicotiledóneos, debido a que, por ejemplo, mediante la misma puede disminuirse o impedirse totalmente la formación de encamado.

Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas pueden usarse los agentes para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón tolerantes o con tolerancia cruzada conocidos o también en cultivos de algodón que se desarrollan con tolerancia o están modificados mediante tecnología genética. Las plantas transgénicas se destacan generalmente por propiedades particularmente ventajosas, además de por su resistencia frente a los agentes según la invención, por ejemplo, por su resistencia frente a enfermedades vegetales o patógenos de enfermedades vegetales tales como determinados insectos, nemátodos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al producto de cosecha en lo referente a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición e ingredientes especiales. De este modo, se conocen plantas transgénicas con un contenido de aceite aumentado o con cualidades modificadas, por ejemplo, otra composición de ácidos grasos del producto de cosecha.

Vías habituales para la producción de nuevas plantas, que en comparación con las plantas existentes hasta la fecha presentan unas propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de cultivo y en la generación de mutantes. Alternativamente, se pueden generar nuevas plantas con propiedades modificadas usando procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0221044, EP-A-0131624). Por ejemplo, se describen en varios casos

- modificaciones mediante ingeniería genética de plantas de cultivo con el fin de modificar el almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

- plantas de cultivo transgénicas que presentan resistencia frente a otros herbicidas, por ejemplo frente a sulfonilurea (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),

- plantas de cultivo transgénicas con la capacidad de producir toxina de *Bacillus thuringiensis* (toxina Bt) que hace a las plantas resistentes frente a determinados parásitos (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259).

- plantas de cultivo transgénicas con composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/013972).

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

10 Para las manipulaciones de ingeniería genética de este tipo pueden usarse moléculas de ácidos nucleicos en plásmidos que permitan una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante la recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos estándar mencionados anteriormente, por ejemplo, se pueden efectuar cambios de bases, eliminar secuencias parciales o introducir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí pueden colocarse en los fragmentos adaptadores o engarces.

15 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 en sentido correcto para lograr un efecto de cosupresión o la expresión de al menos un ribozima construido de forma correspondiente, que degrada transcriptos específicos del producto génico mencionado anteriormente.

20 Para ello pueden usarse, por una parte, moléculas de ADN que comprenden la secuencia codificante total de un producto génico incluidas secuencias flanqueantes eventualmente presentes, como también moléculas de ADN que sólo comprenden parte de la secuencia codificante, debiendo ser esta parte lo suficientemente larga como para provocar 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 totalmente idénticas.

25 En la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas puede estar localizada la proteína sintetizada en cada uno de los compartimientos de las células vegetales. No obstante, para lograr la localización en un determinado compartimiento, por ejemplo, puede unirse la región codificadora con las secuencias de ADN que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Las secuencias de este tipo son conocidas por el experto (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).

30 Las células vegetales transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para dar plantas enteras. Las plantas transgénicas pueden ser principalmente plantas de cualquiera de las especies vegetales, es decir, tanto plantas monocotiledóneas como también dicotiledóneas.

De este modo pueden obtenerse plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias génicas homólogas (= naturales) o la expresión de genes o secuencias génicas heterólogas (= extraños).

35 Por lo tanto, es también objeto de la invención un procedimiento para combatir el crecimiento no deseado de plantas en cultivos tolerantes de algodón, caracterizado porque se aplica un herbicida del tipo (A) con un herbicida del tipo (B) a las plantas perjudiciales, a partes de las mismas o a la superficie de cultivo.

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

40 Las combinaciones de principios activos pueden presentarse como formulaciones de mezcla de dos componentes, dado el caso con otros principios activos, aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales que se usan de modo habitual diluyéndolos con agua, o como las denominadas mezclas de tanque que se obtienen mediante la dilución conjunta de los componentes formulados de forma separada o parcialmente separada con agua.

45 Los compuestos (A) y (B) o sus combinaciones pueden formularse de distintos modos, según los parámetros biológicos y/o químico-físicos fijados en cada caso. Como posibilidades generales de formulación se consideran: polvos humectables (WP), concentrado emulsionable (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones pulverizables, dispersiones a base de aceite o de agua, suspoemulsiones, agentes de espolvoreo (DP), desinfectantes de semillas, granulados para aplicación en el suelo o para dispersar o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones de volumen ultra bajo, microcápsulas o ceras.

50 Los tipos individuales de formulaciones, en principio, son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag München, 4ª edición, 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª edición, 1979, G. Goodwin Ltd. Londres, Reino Unido.

- Los coadyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos son también conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J., Estados Unidos; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y., Estados Unidos; Marsden, "Solvents Guide", 2ª edición, Interscience, N.Y., Estados Unidos, 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgeewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y., Estados Unidos, 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Alemania, 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag München, 4ª edición, 1986.
- Sobre la base de estas formulaciones pueden prepararse también combinaciones con otras sustancias con actividad plaguicida, tales como otros herbicidas, fungicidas o insecticidas, así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación lista para su uso o en forma de mezcla de tanque.
- Los polvos para pulverización (polvos humectables) son preparados que pueden dispersarse de forma uniforme en agua, que además del principio activo y un diluyente o carga contienen tensioactivos de tipo iónico o no iónico (reticulantes, dispersantes), por ejemplo, alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos polietoxilados o aminas grasas polietoxietiladas, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos, lignina-sulfonatos de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalina-sulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio.
- Los concentrados emulsionables se preparan disolviendo el principio activo en un disolvente orgánico, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición elevado añadiendo uno o varios tensioactivos iónicos o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse, por ejemplo: sales de calcio de ácido alquilarilsulfónico tales como dodecibencenosulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos tales como éster de poliglicol de ácidos grasos, alquilaril poliglicol éter, alcohol graso poliglicol éter, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, alquil poléter, éster de sorbitán de ácidos grasos, éster de polioxietileno-sorbitán de ácidos grasos o éster de polioxetileno-sorbitán.
- Los agentes espolvoreables se obtienen moliendo el principio activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo, talco, arcillas tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.
- Los granulados pueden prepararse bien atomizando el principio activo sobre un material inerte granulado con capacidad de adsorción o aplicando los concentrados de principios activos por medio de agentes adhesivos, por ejemplo, alcohol de polivinilo, poliácridatos de sodio o también aceites minerales a la superficie de materiales portadores tales como arena, caolinita o de material inerte granulado. También pueden granularse los principios activos adecuados del modo habitual para la preparación de fertilizantes granulados, si se desea en mezcla con los fertilizantes. Los granulados dispersables en agua se preparan generalmente según procedimientos tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación de disco, mezcla con mezclado de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.
- Las preparaciones agroquímicas contienen generalmente del 0,1 al 99 de porcentaje en peso, en particular del 2 al 95 % en peso, de principios activos de los tipos A y B, siendo habitual para cada tipo de formulación las concentraciones siguientes:
- En los polvos humectables la concentración de principios activos es, por ejemplo, del 10 al 95 % en peso, estando constituido hasta el 100 % en peso por los restantes componentes de formulación. En concentrados emulsionables la concentración de principios activos puede ser del 5 al 80 % en peso.
- Las formulaciones de principios activos con forma de polvo contienen al menos del 5 al 20 % en peso de principios activos, las soluciones pulverizables aproximadamente del 0,2 al 25 % en peso de principios activos.
- En el caso de granulados tales como granulados dispersables en agua, el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto activo está presente en forma líquida o sólida y de que coadyuvantes de granulación y cargas se usen. Generalmente el contenido en el caso de granulados dispersables en agua varía entre el 10 y el 90 % en peso.
- Además, las formulaciones mencionadas contienen dado el caso los adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, crioprotectores y disolventes, cargas, colorantes y vehículos, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH o sobre la viscosidad habituales en cada caso.
- Por ejemplo, se sabe que la actividad de glufosinato-amonio (A1.2) al igual que su enantiomero L puede mejorarse mediante sustancias tensioactivas, preferentemente mediante humectantes de la serie de los sulfatos de alquil-poliglicol éter, que contienen, por ejemplo, de 10 a 18 átomos de carbono y se usan en la forma de su sal de metal alcalino o de amonio, pero también de su sal de magnesio, tales como sulfato de alcohol graso C12/C14 diglicol éter de sodio (@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). También se sabe que los sulfatos de alquil poliglicol éter también son adecuados como coadyuvantes de la penetración y potenciadores de los principios activos para una serie de herbicidas, entre otros también herbicidas de

la serie de las imidazolinonas; véase el documento EP-A-0502014.

Para la aplicación se diluyen las formulaciones presentes en su forma comercial dado el caso del modo habitual, por ejemplo, en el caso de polvos humectables, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua usando agua. Las preparaciones en forma de polvo, granulados para el suelo o para dispersión, y las soluciones pulverizables no se diluyen ya antes de la aplicación habitualmente con otras sustancias inertes.

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

Una posibilidad de uso es la aplicación conjunta de los principios activos en forma de mezclas de tanque, mezclándose las formulaciones concentradas formuladas de forma óptima de los principios activos conjuntamente en el tanque con agua y aplicando el licor de pulverización obtenido.

Una formulación herbicida conjunta de la combinación según la invención de principios activos (A) y (B) tiene la ventaja de una aplicabilidad más sencilla, ya que las cantidades de los componentes ya se han ajustado en proporciones correctas entre sí. Además, los coadyuvantes pueden ajustarse de un modo óptimo entre sí en la formulación, aunque una mezcla de tanque puede dar como resultado diferentes formulaciones de combinaciones no deseadas de coadyuvantes.

A Ejemplos de formulaciones de tipo general

a) Se obtiene un agente espolvorable mezclando 10 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como material inerte y triturando la mezcla en un molino de impacto.

b) Se obtiene un polvo humectable fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos, 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como material inerte, 10 partes en peso de lignina-sulfonato de sodio y 1 parte en peso de oleilmetilaurinato de sodio como humectantes y dispersantes y moliendo en un molino de clavijas.

c) Se obtiene un concentrado de dispersión fácilmente dispersable en agua mezclando 20 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicol éter (®Triton X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicol éter (8 EO) y 71 partes en peso de aceite mineral parafrínico (intervalo de ebullición, por ejemplo, aproximadamente 255 a 277 °C) y moliendo la mezcla en un molino de bolas de fricción hasta una finura inferior a 5 micrómetros.

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

e) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando

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

10 partes en peso de lignina-sulfonato de calcio,

5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,

3 partes en peso de polivinilalcohol y

7 partes en peso de caolín

se muele en un molino de clavijas y el polvo se granula en un lecho fluidizado pulverizando con agua como líquido de granulación.

f) También se obtiene un granulado dispersable en agua homogeneizando 25 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos,

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

2 partes en peso de oleoilmetilaurinato de sodio,

1 parte en peso de polivinilalcohol,

17 partes en peso de carbonato de calcio y

50 partes en peso de agua

en un molino de coloides y se tritura previamente, a continuación se muele en un molino de perlas y la suspensión

resultante se pulveriza en una torre de pulverización usando una tobera monosustancia y se seca.

Ejemplos biológicos

1. Actividad contra malezas antes del brote

5 Se disponen semillas o trozos de rizoma de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas en macetas de cartón en tierra arcillosa arenosa y se cubren con tierra. Los agentes formulados en forma de soluciones acuosas concentradas, polvos humectables o concentrados de emulsión se aplican como solución, suspensión o emulsión acuosa con una cantidad de aplicación de agua de aproximadamente 600 a 800 l/ha en dosificaciones diferentes sobre la superficie de la tierra de recubrimiento. Tras el tratamiento se sitúan las macetas en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las malezas. La evaluación óptica de los daños en las plantas
10 o los brotes se realiza después de la emergencia de las plantas de ensayo tras un tiempo de ensayo de 3 a 4 semanas en comparación con los controles no tratados. Tal como muestran los resultados del ensayo, los agentes según la invención presentan una buena actividad herbicida antes del brote frente a un amplio espectro de malas hierbas y malezas.

15 A este respecto, se observan a menudo actividades de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de las actividades en caso de aplicación individual de los herbicidas (= actividad sinérgica).

Cuando los valores de las actividades observados ya superan la suma formal (= EA) de los valores de los ensayos con aplicaciones individuales, entonces también superan el valor esperado según Colby (= EC), que se calcula según la fórmula siguiente y también se contempla como indicador de la actividad sinérgica (véase S. R. Colby; in Weeds 15 (1967) páginas 20 a 22):

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

A este respecto significan: A, B = actividad de los principios activos A o en % de a o bien b g de SA/ha; E = valor esperado en % de a+b g de SA/ha. Los valores observados del ensayo muestran en el caso de dosificaciones bajas adecuadas una actividad de las combinaciones superior a los valores esperados según Colby.

2. Actividad contra malezas después del brote

25 Semillas o trozos de rizoma de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas se colocan en macetas de cartón en tierra arcillosa arenosa, se tapan con tierra y se trasladan a un invernadero con buenas condiciones de crecimiento. Tres semanas después de la siembra se tratan las plantas de ensayo en el estadio de tres hojas con los agentes según la invención. Los agentes formulados como polvos humectables o como concentrado de emulsión se pulverizan a las partes verdes de las plantas en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de
30 aproximadamente 600 a 800 l/ha. Tras un periodo de espera de aproximadamente 3 a 4 semanas con las plantas de ensayo en el invernadero en condiciones óptimas de crecimiento se valora ópticamente el preparado en comparación con los controles no tratados. Los agentes según la invención presentan también una buena actividad herbicida tras el brote contra un espectro amplio de malas hierbas y malezas de importancia económica.

35 A este respecto, se observan a menudo actividades de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de las actividades en caso de aplicación individual de los herbicidas. Los valores observados del ensayo muestran en el caso de dosificaciones bajas adecuadas una actividad de las combinaciones superior a los valores esperados según Colby (véase la evaluación del ejemplo 1).

3. Actividad herbicida y tolerancia de las plantas de cultivo (ensayo de campo)

40 Se cultivaron plantas de algodón transgénico con una resistencia frente a uno o varios herbicidas (A) conjuntamente con malezas típicas al aire libre en parcelas de 2 x 5 m de superficie en condiciones naturales al aire libre, alternativamente, al plantar las plantas de algodón, se dispusieron las malas hierbas de forma natural. El tratamiento con los agentes según la invención y para los controles se realizó de forma separada con la aplicación única de los principios activos componentes en condiciones estándar con un pulverizador de parcelas a una cantidad de aplicación de agua de 200-300 litros por hectárea en ensayos paralelos según el esquema de la tabla 1, es decir,
45 antes de la siembra-antes del brote, después de la siembra-antes del brote o después del brote en estadios temprano, medio o tardío.

Tabla 1: Esquema de aplicación - Ejemplos

Aplicación de los principios activos	Antes de la siembra	Antes del brote tras la siembra	Después del brote 1-2 hojas	Después del brote 2-4 hojas	Después del brote 6-hojas
combinada	(A)+(B)				
"		(A)+(B)			
"			(A)+(B)		
"				(A)+(B)	
"					(A)+(B)
secuencial	(A)		(B)		
"		(A)	(B)		
"		(A)		(B)	
"		(A)	(A)	(B)	
"		(A)		(B)	(B)
"		(A)		(A)+(B)	
"	(B)		(A)		
"		(B)		(A)+(B)	
"	(A)+(B)		(A)+(B)		
"	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)		
"		(A)+(B)	(A)+(B)		
"		(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	
"		(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
"			(A)+(B)	(A)+(B)	
"			(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
"				(A)+(B)	(A)+(B)

A intervalos de 2, 4, 6 y 8 semanas tras la aplicación se evaluó visualmente la actividad herbicida de los principios activos o mezclas de principios activos con respecto a las parcelas tratadas en comparación con las parcelas de control no tratadas. A este respecto, se registraron los daños y el desarrollo de todas las partes de plantas aéreas. La valoración se realizó según una escala de porcentaje (100 % de actividad = todas las plantas habían muerto; 50 % de actividad = el 50 % de las plantas y partes verdes de las plantas habían muerto; 0 % de actividad = ninguna actividad reconocible = como las parcelas control. Se hizo la media de los valores de la evaluación para cada una de las parcelas.

La comparación mostró que las combinaciones según la invención la mayor parte de las veces presentan de forma considerable más actividad herbicida que la suma de actividades de los herbicidas por separado. Los efectos son superiores a los valores esperados según Colby (véase la evaluación del ejemplo 1) en sectores esenciales del periodo de evaluación e indican, por lo tanto, actividad sinérgica. Las plantas de algodón, por el contrario, no resultaron dañadas después del tratamiento con los agentes herbicidas o lo fueron sólo de forma insignificante.

En las tablas siguientes se usan, en general, las abreviaturas:

g de SA/ha = gramo de sustancia activa (100 % de principio activo) por hectárea

E^A = suma de las actividades herbicidas de las aplicaciones por separado

E^C = valor esperado según Colby (véase la evaluación de la tabla 1)

Las plantas de algodón tratadas no mostraron daños esenciales.

Tabla 2: Actividad herbicida en ensayo de campo en algodón

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Actividad herbicida ²⁾ (%) contra Sorghum halepense
(A1.2)	500	53
	300	15
(B4.2)	125	58
(A1.2)+(B4.2)	300+125	100 (E = 73)
Abreviaturas de la tabla 2:		
¹⁾ = Aplicación en el estadio de 4 hojas ²⁾ = Evaluación después de 30 días de la aplicación		
(A1.2) = Glufosinato-amonio		
(B4.2) = Cigoxidim		

5

Tabla 3: Actividad herbicida en ensayo de campo en algodón

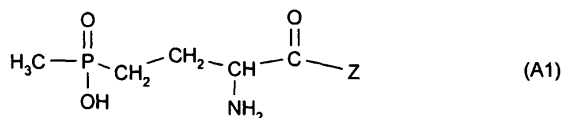
Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Actividad herbicida ²⁾ (%) contra Ipomoea hederacea
(A1.2)	600	75
	400	43
(B1.12)	925	42
(A1.2) + (B1.12)	400 + 925	100 (EA = 85)
(B2.4)	105	42
(A1.2) + (B2.4)	400 + 105	95 (EA = 85)
Abreviaturas de la tabla 3:		
¹⁾ = Aplicación en el estadio de 4 hojas ²⁾ = Evaluación tras 23 días de la aplicación		
(A1.2) = Glufosinato-amonio		
(B1.12) = Pendimetalina		
(B2.4) = Piritiobac		

REIVINDICACIONES

1. Uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón, **caracterizado porque** la combinación de herbicidas correspondiente presenta un contenido eficaz de

(A) un herbicida de amplio espectro del grupo de los compuestos que está constituido por

(A1) compuestos de la fórmula (A1)



5 en la que Z significa un resto de la fórmula -OH o un resto peptídico de la fórmula -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH,

y sus sales,

y

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

(B1) herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo del ácido metilarsónico y sus sales, diuron, clomazona, trifluralina, linuron y pendimetalina y/o

15 (B2) herbicidas activos contra plantas perjudiciales dicotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de bispiribac y sus sales y piritiobac y sus sales y/o

(B3) herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres y fluazifop-P y sus ésteres, y/o

(B4) herbicidas activos principalmente contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de setoxidim, cicloxidim y cletodim,

20 siendo los cultivos de algodón tolerantes frente a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación, dado el caso en presencia de protectores.

2. Uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón, **caracterizado porque** la combinación de herbicidas correspondiente presenta un contenido eficaz de

(A) un herbicida de amplio espectro del grupo de los compuestos que está constituido por

25 (A2) glifosato y sus sales de metal alcalino o sales con aminas y sulfosato,

y

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

30 (B1) herbicidas que actúan en las hojas y en el suelo activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas del grupo del ácido metilarsónico y sus sales, diuron, clomazona, linuron y pendimetalina y/o

(B2) herbicidas activos contra plantas perjudiciales dicotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de piritiobac y sus sales y/o

(B3) herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de quizalofop-P y sus ésteres, fenoxaprop-P y sus ésteres y fluazifop-P y sus ésteres, y/o

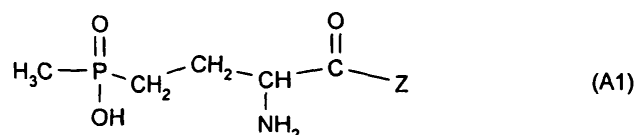
35 (B4) herbicidas activos principalmente contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de cicloxidim, siendo los cultivos de algodón tolerantes frente a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación, dado el caso en presencia de protectores.

3. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como principio activo (A) se elige glufosinato y sus sales.

4. Uso según la reivindicación 1 ó 3, **caracterizado porque** como principio activo (A) se usa glufosinato-amonio.

40 5. Uso según la reivindicación 2, **caracterizado porque** como principio activo (A) se usa glifosato-isopropilamonio.

6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la combinación de herbicidas contiene otros principios activos fitoprotectores.
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** las combinaciones de herbicidas se usan conjuntamente con coadyuvantes y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.
- 5 8. Procedimiento para combatir plantas perjudiciales en cultivos de algodón tolerantes, **caracterizado porque** se aplican los herbicidas de la combinación de herbicidas, definida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, conjuntamente o por separado antes del brote, después del brote o antes y después del brote a las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie de cultivo.
- 10 9. Composición herbicida, **caracterizada porque** además de un herbicida (A) del grupo de los compuestos de la fórmula (A1),



en la que Z significa un resto de la fórmula -OH o un resto peptídico de la fórmula -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)COOH,

y sus sales, contiene un principio activo herbicida (B) del grupo constituido por

- 15 (B1') herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y principalmente dicotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de trifluralina y/o
- (B2') herbicidas activos contra plantas perjudiciales dicotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de bispiribac y sus sales y piritiobac y sus sales y/o
- 20 (B3') herbicidas activos contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan principalmente en las hojas del grupo de quizalofop-P y sus ésteres y fluazifop-P y sus ésteres y/o
- (B4') herbicidas activos principalmente contra plantas perjudiciales monocotiledóneas que actúan en las hojas y en el suelo del grupo de cicloxidim y cletodim y, dado el caso, contiene aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.