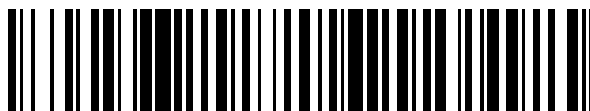


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 266**

51 Int. Cl.:

A01N 57/20	(2006.01) A01N 43/10	(2006.01)
A01N 57/20	(2006.01) A01N 41/10	(2006.01)
A01N 47/36	(2006.01) A01N 39/04	(2006.01)
A01N 47/06	(2006.01) A01N 37/40	(2006.01)
A01N 43/90	(2006.01) A01N 37/22	(2006.01)
A01N 43/824	(2006.01) A01N 33/18	(2006.01)
A01N 43/80	(2006.01)	
A01N 43/70	(2006.01)	
A01N 43/50	(2006.01)	
A01N 43/40	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.1999** **E 99944356 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013** **EP 1104243**

54 Título: **Agentes herbicidas para cultivos de maíz tolerantes o resistentes**

30 Prioridad:

13.08.1998 DE 19836737
30.04.1999 DE 19919993

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2013

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE

72 Inventor/es:

HACKER, ERWIN;
BIERINGER, HERMANN y
WILLMS, LOTHAR

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 405 266 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

Agentes herbicidas para cultivos de maíz tolerantes o resistentes

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

10 Con la introducción de variedades y líneas de maíz tolerantes o resistentes, en particular de variedades y líneas de maíz transgénicas, los sistemas convencionales de lucha contra las malas hierbas se complementan con nuevos principios activos no selectivos por sí mismos en variedades de maíz convencionales. Los principios activos son, por ejemplo, los herbicidas de amplio espectro conocidos, tales como herbicidas de glifosato, sulfosato, glufosinato, bialafos e 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 con cantidades de aplicación de los herbicidas más elevadas. 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.

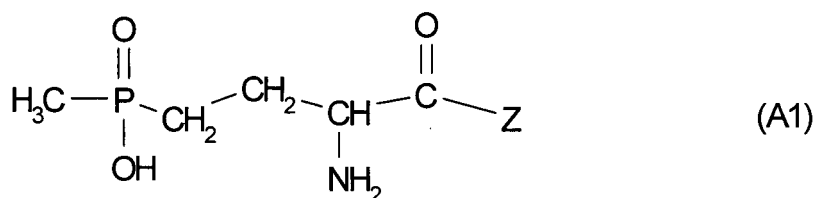
Una posibilidad de mejorar el perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios principios activos adicionales que contribuyan con las propiedades adicionales deseadas. De todas las maneras, en el uso combinado de varios principios activos aparecen, y no raramente, fenómenos de intolerancia física y biológica, por ejemplo, estabilidad deficiente de una formulación conjunta, 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 potenciada sinérgicamente 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.

Sorprendentemente se ha descubierto ahora que los principios activos del grupo de los herbicidas (A) de amplio espectro mencionados en combinación con otros herbicidas del grupo (A) y dado el caso determinados herbicidas (B) cooperan de un modo particularmente favorable cuando se usan en cultivos de maíz que son adecuados para la aplicación selectiva de los herbicidas mencionados en primer lugar.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, el uso de combinaciones de herbicidas para combatir plantas perjudiciales en cultivos de maíz, caracterizado porque la combinación de herbicidas correspondiente presenta un contenido sinérgicamente activo de

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

(A1) compuestos de la fórmula (A1),



50 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

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

(B1) Herbicidas del grupo alaclor, rimsulfuron, flutiamida, sulcotriona, mesotriona y petoxamida,
 (B2) Herbicidas del grupo metosulam, metribuzina, éster metílico de cloransulam, florasulam y
 (B3) Herbicidas del grupo bromoxinilo, 2,4-D, éster de tifensulfuron, éster de carfentrazona, MCPA,
 diflufenzopir y sulfosulfuron,

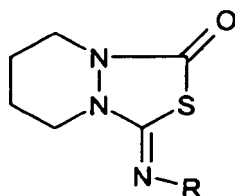
y los cultivos de maíz son tolerantes frente a los herbicidas (A) y (B) contenidos en la combinación, dado el caso en presencia de protectores.

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 verificarse en caso de un uso separado temporalmente (uso fraccionado). También es posible el uso de 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 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 de actividad 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 consecuencia para el usuario, sistemas de lucha contra las malas hierbas más ventajosos económica y ecológicamente. Por ejemplo, mediante las combinaciones según la invención de (A)+(B) es posible lograr un aumento del efecto sinérgico que supera de un modo amplio y no esperado los efectos de los principios activos individuales (A) y (B).

En el documento WO-A-98/09525 ya se describe un procedimiento para combatir malas hierbas en cultivos transgénicos que son resistentes frente a herbicidas que contienen fósforo tales como glufosinata o glifosato usándose combinaciones de herbicidas que contienen glufosinata 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 la fórmula



en la que R significa 4-cloro-2-fluoro-5-(metoxycarbonilmetiltio)-fenilo, (conocido por el 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 por el documento US-A-5183492) y el éster 4-oxetanílico del ácido 2-(N-[N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-aminocarbonil]-aminosulfonil)-benzoico (conocido por el documento EP-A- 496701). 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, así como de combinaciones concretas de dos, tres o más herbicidas.

Por el 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.

Por 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 otros.

En las publicaciones solo se muestra el uso de combinaciones para combatir plantas perjudiciales en unas pocas especies vegetales, pero en ningún ejemplo.

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

Según la invención, se proporcionan combinaciones de herbicidas que pueden usarse de forma particularmente adecuada en cultivos de maíz tolerantes.

Los compuestos de la fórmula (A1) 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 los enantiómeros biológicamente activos correspondientes, 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,
- (A1.2) Sal monoamónica de glufosinato,
- (A1.3) L-Glufosinato, ácido L- o (2S)-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoico (= fosfinotricina)
- (A1.4) Sal monoamónica 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.

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 o 120-121. Aunque existe un campo de aplicación en procedimientos tras el brote para combatir malas hierbas y malas gramíneas 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 malas hierbas entre hileras de cultivos en superficies de cultivo agrícolas tales como maíz, algodón, entre otras, es creciente la importancia de su uso como herbicidas selectivos en cultivos de plantas transgénicas. El glufosinato se usa habitualmente en forma de una sal, preferentemente la sal amónica. El racemato de glufosinato o glufosinato-amonio se aplica sólo habitualmente en dosificaciones que varían 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 tiene validez también para el principio activo relacionado bialafos-sodio (también denominado bilanafos-sodio); véase "The Pesticide Manual" 11ª Ed., 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 maíz que son resistentes o tolerantes frente a los compuestos (A1). Algunos cultivos de maíz 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.

Como asociados de combinación (B) se consideran, por ejemplo, compuestos de los subgrupos (B1) a (B3):

(B1) Herbicidas que son activos tanto en las hojas como en el suelo y se pueden usar de forma selectiva en maíz contra hierbas y dicotiledóneas, por ejemplo los compuestos siguientes (datos con la "denominación común" y el sitio de referencia en "The Pesticide Manual" 11ª Ed., British Crop Protection Council 1997; abreviatura: "PM"):

- (B1.6) Alaclor (PM, páginas 23-24), es decir 2-cloro-N-(2,6-dietilfenil)-N-(metoximetil)-acetamida,
- (B1.10) Rimsulfuron (PM, páginas 1095-1097), es decir 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(3-etilsulfonil-2-piridilsulfonil)-urea,
- (B1.13) Flutiamida (BAY FOE 5043, flufenacet) (PM, páginas 82-83), es decir 4'-fluoro-N-isopropil-2-(5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol-2-iloxi)-acetanilida,
- (B1.14) Sulcotriona (PM, páginas 1124-1125), es decir 2-(2-cloro-4-mesilbenzoil)-ciclohexan-1,3-diona,
- (B1.16) Mesotriona, es decir 2-(4-mesil-2-nitrobenzoil)-ciclohexan-1,3-diona (ZA1296, véase Weed Science Society of America (WSSA) en WSSA Abstracts 1999, volumen 39, páginas 65-66, puntos 130-132),
- (B1.17) Petoxamida, es decir 2-cloro-N-(2-etoxietil)-N-(2-metil-1-fenil-1-propenil)-acetamida (TKC-94, conocido por la publicación AG Chem New Compound, volumen de recapitulación 17 (1999), documento EP-A-206 251),

y, en caso de que los principios activos del grupo (B1) estén presentes como mezclas racémicas, preferentemente también el principio activo correspondiente en forma de un isómero activo puro o enriquecido,

(B2) herbicidas que pueden usarse de forma selectiva en maíz contra dicotiledóneas, por ejemplo los compuestos

(B2.4) Metosulam (PM, páginas 836-495), es decir
2',6'-dicloro-5,7-dimetoxi-3'-metil-[1,2,4]triazolo[1,5a]pirimidin-2-sulfonanilida,

(B2.6) Metribuzina (PM, páginas 4-amino-6-terc-butil-3-metiltio-1,2,4-triazin-5(4H)-ona,

(B2.7) Éster metílico de cloransulam (PM, página 165), es decir éster metílico del ácido 3-cloro-2-(5-etoxi-7-fluoro-[1,2,4]triazolo-[1,5-c]pirimidin-2-ilsulfonamido)benzoico,

(B2.10) Florasulam, es decir N-(2,6-difluorofenil)-8-fluoro-5-metoxi-1,2,4-triazolo[1,5C]-pirimidin-2-sulfonamida (DE-570, véase la publicación Pfl. Krankh. PflSchutz, página especial XVI, 527-534 81998),

y, en caso de que los principios activos del grupo (B2) mencionados estén presentes como mezclas racémicas, preferentemente también el principio activo correspondiente en forma del isómero activo puro o enriquecido,

(B3) Herbicidas que son activos en las hojas y en el suelo y se pueden usar de forma selectiva en maíz principalmente contra plantas perjudiciales dicotiledóneas, por ejemplo los compuestos:

(B3.1) Bromoxinilo (PM, páginas 149-151), es decir 3,5-dibromo-4-hidroxi-benzonitrilo,

(B3.3) 2,4-D (PM, páginas 323-327), es decir ácido 2,4-diclorofenoxiacético y sus sales y ésteres,

(B3.6) Éster de tifensulfuron, preferentemente el éster metílico (PM, páginas 1188-1190), es decir éster metílico del ácido 3-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-amino]-carbonil]-amino]sulfonil]-2-tiofencarboxílico,

(B3.7) Éster de carfentrazona, preferentemente el éster etílico (PM, páginas 191-193), es decir éster etílico del ácido 2-cloro-3-[2-cloro-5-(difluorometil-4,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il)-4-fluorofenil]-propiónico,

(B3.9) MCPA (PM, páginas 767-769), es decir ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético y sus sales y ésteres,

(B3.11) Diflufenzopir (BASF 654 00 H) (PM, páginas 81-82), es decir ácido 2-[1-[4-(3,5-difluorofenil)semicarbazon]-etil]nicotínico y sus sales,

(B3.12) Sulfosulfuron (PM, páginas 1130-1131), es decir 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(2-etilsulfonilimidazo[1,2-a]-piridin-3-il-sulfonil)-urea,

y, en caso de que los principios activos del grupo (B3) mencionados estén presentes como mezclas racémicas, preferentemente también el principio activo correspondiente en forma del isómero activo puro o enriquecido.

En el caso de principios activos a base de ácidos carboxílicos u otros principios activos que forman sales o ésteres, la denominación del herbicida mediante la "denominación común" del ácido comprende también las sales y ésteres, preferentemente las sales y ésteres comercialmente disponibles, en particular la forma comercial habitual del principio activo.

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

Para compuestos (B0): 1-3000 g de SA/ha, preferentemente 5-2000 g de SA/ha (véanse los datos para el grupo de compuestos (A),

Para compuestos (B1): 0,1-5.000 g de SA/ha, preferentemente 1-5.000 g de SA/ha,

Para compuestos (B2): 0,1-5.000 g de SA/ha, preferentemente 1-3.000 g de SA/ha,

Para compuestos (B3): 0,5-5.000 g de SA/ha, preferentemente 1-3.000 g de SA/ha,

En particular, son preferentes las siguientes cantidades de aplicación en g de SA/ha:

(B1.6) 100-5000 g, preferentemente 200-4000, en particular 300-3500,

(B1.10) 0,1 - 120, preferentemente 1-90,

(B1.13) 100-2000, preferentemente 200-1500, en particular 300-1200,

(B1.14) 50-1000, preferentemente 100-600, en particular 200-500,

(B1.16) 10-500, preferentemente 25-300, en particular 50-200,

(B2.4) 1-200, preferentemente 5-150, en particular 10-100,

(B2.6) 10-1500, preferentemente 25-1000, en particular 50-800,

(B2.7) 2-200, preferentemente 2,5-100, en particular 5-80,

(B2.10) 0,5-100, preferentemente 1-20, en particular 3-15,

5 (B3.1) 50-1000, preferentemente 100-600, en particular 200-500,

(B3.3) 50-3000, preferentemente 100-2000, en particular 200-1500,

10 (B3.6) 0,5-100, preferentemente 1-50, en particular 2-40,

(B3.7) 1-250, preferentemente 5-120, en particular 10-100,

(B3.9) 50-3000, preferentemente 100-2000, en particular 200-1500,

15 (B3.12) 1-150, preferentemente 5-100, en particular 5-80,

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, de interés particular las proporciones de cantidades siguientes:

20 (A):(B) en el intervalo de 18000:1 a 1:5000, preferentemente 2000:1 a 1:1000, en particular 200:1 a 1:100,
 (A1):(B1) en el intervalo de 1500:1 a 1:300, preferentemente de 400:1 a 1:250, en particular de 200:1 a 1:100,
 (A1):(B2) en el intervalo de 10000:1 a 1:300, preferentemente de 1500:1 a 1:250, en particular de 1000:1 a 1:100, muy particularmente 200:1 a 1:100,
 25 (A1):(B3) en el intervalo de 2000:1 a 1:300, preferentemente de 1500:1 a 1:250, en particular de 200:1 a 1:100,

Es de interés particular la aplicación de las combinaciones (A1.1) + (B1.6), (A1.1) + (B1.10), (A1.1) + (B1.13), (A1.1) + (B1.14), (A1.1) + (B1.16), (A1.1) + (B.17), (A1.2) + (B1.6), (B1.10), (A1.2)+(B1.13), (A1.2)+(B1.14), (A1.2)+(B.1.16), (A1.2)+(B1.17). A1.1 + B2.4 (A1.1) + (B2.6), A1.1 + B2.7, (A1.1) + (B2.10), (A1.2) + (B2.4), (A1.2) + (B2.6), (A1.2) + (B2.7),

30 (A1.2) + (B2.10), (A1.1) + (B3.1), (A1.1) + (B3.3), (A1.1) + (B3.6), (A1.1) + (B3.7), (A1.1)+(B3.9), (A1.1) + (B3.11). (A1.1) + (B3.12), (A1.2) + (B3.1), (A1.2) + (B3.3), (A1.2) + (B3.6), (A1.2) + (B3.7), (A1.2) + (B3.9),

35 En casos particulares puede ser útil combinar uno o varios de los compuestos (A) con varios compuestos (B), preferentemente de las clases (B1), (B2) y (B3). 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.

40 Son preferentes las combinaciones de herbicidas de uno o varios compuestos (A) con uno o varios compuestos del grupo (B1) o (B2) o (B3). Son más preferentes combinaciones de uno o varios compuestos (A), preferentemente de un compuesto (A), con uno o varios compuestos (B) según el esquema: (A) + (B1) + (B2), (A) + (B1) + (B3). (A) + (B2) + (B3). A este respecto también son según la invención las combinaciones a las que se añade además uno o
 45 varios de otros principios activos de estructura diferente [principios activos (C)] tales como (A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C) o (A) + (B3) + (C), (A) + (B1) + (B2) + (C) o (A) + (B1) + (B3) + (C) o (A) + (B2) + (B3) + (C).

Para las combinaciones del tipo mencionado en último lugar con tres o más principios activos tienen validez en primer término igualmente las condiciones preferentes que se indican a continuación, en particular para
 50 combinaciones de dos principios activos según la invención, siempre que estén incluidas en las mismas las combinaciones de dos principios activos según la invención. Como principio activo (C) son preferentes los que presentan un efecto protector para los cultivos de maíz, especialmente protectores que en combinación con los herbicidas (B) reducen o anulan efectos secundarios fitotóxicos del herbicida en plantas de maíz.

55 También es de particular interés el uso según la invención de las combinaciones con uno o varios herbicidas del grupo (A), en particular (A1.2) con uno o varios herbicidas, preferentemente un herbicida del grupo (B1') alaclor, flutiamida, sulcotriona, mesotriona y petoxamida o (B2') metosulam, metribuzina, cloransulam, éster metílico de cloransulam y también florasulam
 60 (B3') bromoxinilo, carfentrazona y ésteres de carfentrazona diflufenzopir y sulfosulfuron o herbicidas de varios de los grupos (B1') a (B3').

A este respecto, son preferentes las combinaciones del componente (A) correspondiente con uno o varios herbicidas del grupo (B1'), (B2') o (B3').

65 Son más preferentes las combinaciones (A)+(B1')+(B2'), (A)+(B1')+(B3') o (A)+(B2')+(B3').

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 malas hierbas perennes que pueden combatirse de forma difícil que brotan de rizomas, tocones de raíces u otros órganos permanentes. 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 después del brote o procedimientos tempranos después de la siembra antes del brote.

Se pueden mencionar en particular, por ejemplo, algunos representantes de la flora considerada como malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas que pueden combatirse con los compuestos según la invención, sin que la enumeración suponga una limitación a especies determinadas. Por parte de las especies monocotiledóneas de malas hierbas, por ejemplo, están bien reconocidas *Echinochloa* spp., *Setaria* spp., *Digitaria* spp., *Brachiaria* spp., *Panicum* spp., *Agropyron* spp., formas de cereal silvestre y *Sorghum* spp, pero también *Avena* spp., *Alopecurus* spp. y *Cynodon* spp., *Lolium* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., así como especies de *Cyperus* e *Imperata*.

En el caso de especies dicotiledóneas de malas hierbas el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, *Chenopodium* spp., *Amaranthus* spp., *Solanum* spp., *Datura* spp., *Abutilon* spp., *Ipomoea* spp., *Polygonum* spp., *Xanthium* spp., *Stellaria* spp., *Kochia* spp. y *Viola* spp., pero también *Chrysanthemum* spp., *Matricaria* spp., *Veronica* spp., *Anthemis* spp., *Thlaspi* spp., *Galium* spp., *Lamium* spp., *Pharbitis* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Cupsella* spp., *Cirsium* spp., *Convolvulus* spp., *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 las malas hierbas o bien las malas hierbas crecen hasta un estadio de cotiledón, pero detienen su crecimiento en dicho estadio y mueren 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 malas hierbas 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 usadas de los compuestos (A) y (B) se puedan ajustar a una 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 evita, en la práctica, la contaminación 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, el efecto de las combinaciones es más potente que la suma esperada de efectos de los herbicidas usados por separado. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación, combatir un espectro más amplio de malas hierbas y malas gramíneas, una aparición más rápida de los efectos herbicidas, un efecto más prolongado, un mejor control de las plantas perjudiciales con solo una o pocas aplicaciones, así como una ampliación del periodo de aplicación posible. En parte, con la aplicación 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 las malas hierbas, 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 malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas, no dañan las plantas de maíz 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 maíz. 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, también son adecuados para llevar un control general y para 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 maíz tolerantes o con tolerancia cruzada conocidos o también en cultivos de maíz que se desarrollan con tolerancia o están modificados mediante tecnología genética. Las plantas

transgénicas 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 presenten propiedades modificadas, consisten por ejemplo en procedimientos clásicos de mejora y en la producción de mutantes. Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas usando procedimientos de tecnología 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 de ácidos grasos modificada (documento WO 91/013972).

En principio se conocen numerosas técnicas de biología molecular con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; véanse, 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).

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. Usando 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.

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 ribocima construido de forma correspondiente, que degrada transcritos específicos del producto génico mencionado anteriormente.

Para ello pueden usarse, por una parte, moléculas de ADN que comprendan la secuencia codificante total de un producto génico, incluidas secuencias flanqueantes eventualmente presentes, como también moléculas de ADN que sólo comprendan 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.

En la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas puede estar localizada la proteína sintetizada en cualquiera 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; Weiter y col., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald y col., Plant J. 1 (1991), 95-106).

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

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

Por lo tanto, un objeto de la invención es también un procedimiento para combatir el crecimiento no deseado de plantas en cultivos tolerantes de maíz, caracterizado porque se aplica uno o varios herbicidas del tipo (A) con uno o varios herbicidas del tipo (B) a las plantas perjudiciales, a partes de plantas 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.

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.

Los compuestos (A) y (B) o sus combinaciones pueden formularse de distintos modos, según los parámetros biológicos y/o químico-físicos establecidos en cada caso. Como posibilidades generales de formulación se consideran: polvos humectables (WP), concentrados emulsionables (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.

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., Ridgeview 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 como mezcla de tanque.

Los polvos para pulverización (polveros 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, lignosulfonatos de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalin-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 se pueden usar, por ejemplo: sales de calcio de ácido alquilarilsulfónico tales como dodecibencenosulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos tales como ésteres de poliglicol de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléteres, alcohol graso-poliglicoléteres, productos de condensación de óxido de propileno-óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán de ácidos grasos, ésteres de polioxietileno-sorbitán de ácidos grasos o ésteres de polioxietileno-sorbitán.

Los agentes espolvoreables se obtienen moliendo el principio activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo, talco, arcillas naturales tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los granulados pueden prepararse bien atomizando el principio activo a un material inerte granulado con capacidad de adsorción o aplicando los concentrados de principios activos mediante agentes adhesivos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), poli(acrilatos de sodio o también aceites minerales, a la superficie de materiales de soporte 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 fertilizantes. Los granulados dispersables en agua se preparan generalmente según procedimientos tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación con disco, mezcla con mezclado de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

Las preparaciones agroquímicas contienen generalmente del 0,1 al 99 por ciento 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 90 % en peso, estando constituido el resto hasta el 100 % en peso por los componentes de formulación habituales. En concentrados emulsionables la concentración de principios activos puede ser del 5 al 80 % en peso.

Las formulaciones en 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), igual que de su L-enantiomero, puede mejorarse mediante sustancias tensioactivas, preferentemente mediante humectantes de la serie de los sulfatos de alquilpoliglicoléter 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 alquilpoliglicoléter también son adecuados como coadyuvantes de la penetración y potenciadores de los principios activos para una serie de otros 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, así como las soluciones pulverizables no se diluyen habitualmente más antes de la aplicación 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 de los principios activos individuales concentradas formuladas de forma óptima 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 formulación 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 lignosulfonato de sodio y 1 parte en peso de oleilmetiltaurinato 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 alquilfenolpoliglicoléter (®Triton X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (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 lignosulfonato de calcio,
5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,
3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) 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) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando y triturando previamente

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 oleoilmetiltaurinato de sodio,
1 parte en peso de poli(alcohol vinílico),
17 partes en peso de carbonato de calcio y
50 partes en peso de agua

en un molino de coloides, a continuación se muele en un molino de perlas y la suspensión resultante se pulveriza en una torre de pulverización usando una boquilla unitaria y se seca.

Ejemplos biológicos

1. Actividad contra malas hierbas antes del brote

Se disponen semillas o trozos de rizoma de malas hierbas 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 disponen las macetas en un invernadero y se mantienen en buenas condiciones de crecimiento para las malas hierbas. La evaluación visual de los daños en las plantas 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.

A este respecto, se observan a menudo efectos de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de los efectos en caso de aplicación individual de los herbicidas (= actividad sinérgica). Cuando los valores de los efectos observados ya superan la suma formal de los valores de los ensayos con aplicaciones individuales, entonces también superan el valor esperado según Colby, que se calcula según la fórmula siguiente y también se contempla como indicador del efecto sinérgico (véase S. R. Colby; en Weeds 15 (1967) páginas 20 a 22):

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

A este respecto significan: A, B = efecto de los principios activos A o B 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 un efecto de las combinaciones superior a los valores esperados según Colby.

2. Actividad contra malas hierbas después del brote

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 sobre las partes verdes de las plantas en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua de 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 visualmente el efecto de los preparados 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.

A este respecto, se observan a menudo efectos de las combinaciones según la invención que superan la suma formal de los efectos en caso de aplicación individual de los herbicidas. Los valores observados del ensayo muestran en el caso de dosificaciones bajas adecuadas un efecto 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)

Se cultivaron plantas de maíz transgénico con una resistencia frente a uno o varios herbicidas (A) conjuntamente con malas hierbas típicas al aire libre en parcelas de 2 x 5 m de superficie en condiciones naturales al aire libre; alternatively, al plantar las plantas de maíz, se dispusieron las malas hierbas de forma natural. El tratamiento con los agentes según la invención y de 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, 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 después de 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 daños y desarrollo de todas las partes aéreas de las plantas. La valoración se realizó según una escala de porcentaje (100 % de efecto = todas las plantas habían muerto; 50 % de efecto = el 50 % de las plantas y partes verdes de las plantas habían muerto; 0 % de efecto = ninguna actividad reconocible = como las parcelas de control. Se hizo la media de los valores de la evaluación para cada una de las 4 parcelas.

La comparación mostró que las combinaciones según la invención la mayor parte de las veces presentan más, en parte considerablemente más, efecto herbicida que la suma de los efectos de los herbicidas por separado (= E^A). Los efectos en tramos esenciales del periodo de evaluación son superiores a los valores esperados según Colby (= E^C) (véase la evaluación del ejemplo 1) e indican, por lo tanto, un efecto sinérgico. Las plantas de maíz, por el contrario, no resultaron dañadas después del tratamiento con los agentes herbicidas o lo fueron solo de forma insignificante. En las tablas siguientes se resumen otros resultados de los ensayos.

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 los efectos herbicidas de las aplicaciones por separado

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

"Maíz LL" = Maíz ®Liberty-Link, que es tolerante o resistente frente a glufosinato-amonio.

Tabla 2: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra EPHHL	Daños en % en maíz LL
(A1.2)	600	55	0
	300	45	0
(B1.16)	50	60	0
	100	58	0
	150	70	0
(A1.2) + (B1.16)	300 + 50	83 (E ^C = 78)	10
	300 + 100	96 (E ^C = 77)	10
Abreviaturas de la tabla 4: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 4 hojas ²⁾ = Evaluación 6 semanas después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B1.16) = Mesotriona EPHHL = Euphorbia heterophylla			

Tabla 4: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Daños en % en maíz LL	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Euphorbia heterophylla
(A1.2)	400	0	60
	200	0	50
	100	0	37
(B1.14)	400	0	75
	300	0	68
	200	0	60
(A1.2) + (B1.14)	100 + 200	0	99 (E ^A = 97)
	400 + 200	0	99 (E ^C = 84)
Abreviaturas de la tabla 5: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 6 hojas ²⁾ = Evaluación 44 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B1.14) = Sulcotriona			

5

Tabla 5: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra	
		Avena fatua oleracea	Portulaca
(A1.2)	450	50	50
	300	48	43
(B3.1)	360	10	25

(continuación)

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra	
		Avena fatua oleracea	Portulaca
(A1.2) + (B3.1)	300 + 360	63 (E ^A = 58)	65 (E ^A = 60)
Abreviaturas de la tabla 5: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 2 a 4 hojas ²⁾ = Evaluación 28 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B3.1) = Bromoxinilo			

Tabla 6: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Maíz LL	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Commelina benghalensis
(A1.2)	600	0	82
	300	0	63
	200	0	60,0
	100	0	43
(B1.6)	1920	0	37
(A1.2) + (B1. 6)	100 + 1920	0	83 (E ^A = 80)
Abreviaturas de la tabla 6: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 3 hojas ²⁾ = Evaluación 42 días después de la aplicación ³⁾ = el segundo principio activo se aplica 10 días después del primer principio activo (A1.2) = Glufosinato-amonio (B1.6) = Alaclor			

5

Tabla 7: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Portulaca oleracea
(A1.2)	500	60
	250	35
(B3.1)	360	25
(A1.2) + (B3.1)	250 + 360	65 (E ^A = 60)
Abreviaturas de la tabla 7: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 6 hojas ²⁾ = Evaluación 26 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B3.1) = Bromoxinilo		

10

Tabla 8: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Sinapis arvensis
(A1.2)	350	75
	230	45
(B3.6)	15	73
(A1.2) + (B3.6)	230 + 15	99 (E ^C = 85)
Abreviaturas de la tabla 8: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 4 a 5 hojas ²⁾ = Evaluación 26 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B3.6) = Tifensulfuron-metilo		

Tabla 9: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Echinochloa crus-galli
(A1.2)	500	74
	250	45
	125	25
(B1.13)	500	55
	250	30
	125	25
(A1.2) + (B1.13)	250 + 125	85 (E ^A = 55)
	500 + 1258	100 (E ^A = 98)
	125 + 500	93 (E ^A = 80)
Abreviaturas de la tabla 9: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 3 hojas ²⁾ = Evaluación 28 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B1.13) = Flutlamida		

5

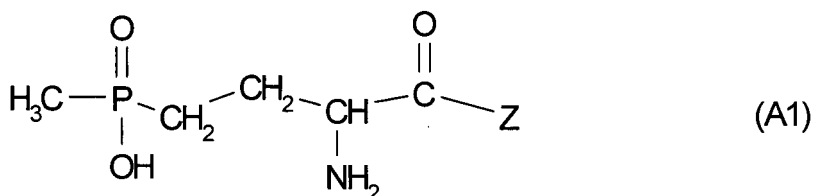
Tabla 10: Efecto herbicida en ensayo de campo en maíz

Principio(s) activo(s)	Dosis ¹⁾ g de SA/ha	Efecto herbicida ²⁾ (%) contra Convolvulus arvensis
(A1.2)	450	20
	200	0
(B3.3)	500	20
(A1.2) + (B3.3)	400 + 500	50 (E ^A = 40)
(B3.9)	500	60
(A1.2) + (B3.9)	200 + 500	75 (E ^A = 60)
Abreviaturas de la tabla 10: ¹⁾ = Aplicación en estadio de 3 a 4 hojas ²⁾ = Evaluación 28 días después de la aplicación (A1.2) = Glufosinato-amonio (B3.3) = 2,4-D (B3.9) = MCPA		

REIVINDICACIONES

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

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

y

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

(B1) Herbicidas del grupo alaclor, rimsulfuron, flutiamida, sulcotriona, mesotriona y petoxamida,

(B2) Herbicidas del grupo metosulam, metribuzina, éster metílico de cloransulam, florasulam y

(B3) Herbicidas del grupo bromoxinilo, 2,4-D, éster de tifensulfuron, éster de carfentrazona, MCPA, diflufenzopir y sulfosulfuron,

y los cultivos de maíz son 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 según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el herbicida (B) está seleccionado del grupo de compuesto que está constituido por

(B1) Herbicidas del grupo alaclor, flutiamida, sulcotriona, mesotriona y petoxamida,

(B2) Herbicidas del grupo metosulam, metribuzina, éster metílico de cloransulam, florasulam y

(B3) Herbicidas del grupo bromoxinilo, 2,4-D, éster etílico de carfentrazona, MCPA, diflufenzopir y sulfosulfuron.

3. Uso de combinaciones de herbicidas según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el herbicida (B) es rimsulfuron.

4. Uso de combinaciones de herbicidas según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el herbicida (B) es tifensulfuron-metilo.

5. Uso de combinaciones de herbicidas según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las proporciones de cantidades entre los compuestos (A) y (B) son las siguientes:

(A1): (B1) en el intervalo de 1500:1 a 1:300;

(A1): (B2) en el intervalo de 10000:1 a 1:300;

(A1): (B3) en el intervalo de 2000:1 a 1:300.

6. Uso de combinaciones de herbicidas según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la proporción de cantidades entre los compuestos (A) y (B) se encuentra en el intervalo de 1500:1 a 1:300.

7. Uso de combinaciones de herbicidas según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la proporción de cantidades entre los compuestos (A) y (B) se encuentra en el intervalo de 2000:1 a 1:300.

8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** como principio activo (A) se usa glufosinato o sus sales.

9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** como principio activo (A) se usa glufosinato-amonio.

10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la combinación de herbicidas contiene otros principios activos fitoprotectores.
- 5 11. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** las combinaciones de herbicidas se usan conjuntamente con coadyuvantes y coadyuvantes de formulación habituales en fitoprotección.
- 10 12. Procedimiento para combatir plantas perjudiciales en cultivos de maíz tolerantes, **caracterizado porque** se aplican los herbicidas de la combinación de herbicidas, definida según una de las reivindicaciones 1 a 11, 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.
13. Composición herbicida, **caracterizada porque** contiene una combinación de un herbicida del grupo
- 15 (A1), definido según una o varias de las reivindicaciones 1, 8 y 9 y un herbicida del grupo de los compuestos constituido por
- (B1) Herbicidas del grupo alaclor, flutiamida, sulcotriona, mesotriona y petoxamida,
- (B2) Herbicidas del grupo metosulam, metribuzina, éster metílico de cloransulam, florasulam y
- 20 (B3) Herbicidas del grupo carfentrazona-etilo, diflufenzopir y sulfosulfuron.
14. Combinaciones de herbicidas según la reivindicación 13, **caracterizadas porque** las proporciones de cantidades entre los compuestos (A) y (B) son las siguientes:
- 25 (A1): (B1) en el intervalo de 1500:1 a 1:300;
 (A1): (B2) en el intervalo de 10000:1 a 1:300;
 (A1): (B3) en el intervalo de 2000:1 a 1:300.