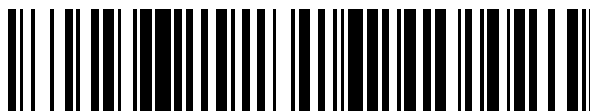


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 293**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 25/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2002 E 08019327 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2033521**

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

30 Prioridad:

21.07.2001 DE 10135642

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

19.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HACKER, ERWIN, DR.;
BIERINGER, HERMANN, DR. y
HUFF, HANS, PHILIPP, DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 461 293 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Combinaciones herbicidas con sulfonilureas especiales

La invención se encuentra en el campo técnico de los productos fitosanitarios que pueden usarse contra plantas dañinas por ejemplo en cultivos de plantas y como principios activos contienen una combinación de al menos dos herbicidas.

Por los documentos WO 92/13845 y WO 95/10507 se conocen sulfonilureas y sus sales así como su uso como herbicidas y/o reguladores del crecimiento de plantas.

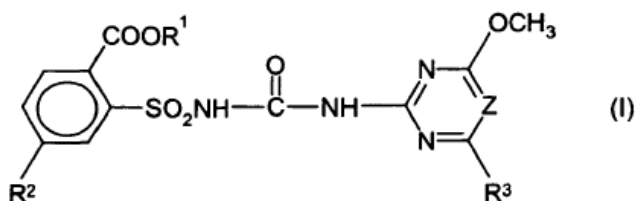
La actividad de estos herbicidas contra plantas dañinas en los cultivos de plantas se encuentra en un alto nivel, sin embargo depende generalmente de la cantidad de aplicación, de la respectiva forma de preparación, las plantas dañinas o el espectro de plantas dañinas que van a combatirse respectivamente, las proporciones de clima y suelo, etc. Otro criterio es la duración de la acción o la velocidad de degradación del herbicida. Pueden considerarse eventualmente también modificaciones en la sensibilidad de plantas dañinas que pueden producirse durante la aplicación durante más tiempo de los herbicidas o de manera geográficamente limitada. Las pérdidas de acción en plantas dañinas individuales pueden compensarse únicamente de manera condicionada por cantidades de aplicación más altas de los herbicidas, por ejemplo ya que con ello se empeora con frecuencia la selectividad de los herbicidas o no se produce una mejora de la acción tampoco con cantidades de aplicación más altas. Parcialmente puede mejorarse la selectividad en cultivos mediante adición de sustancias protectoras. Generalmente existe, sin embargo, siempre la necesidad de procedimientos que consigan la acción herbicida con cantidad de aplicación más baja de principios activos. Una cantidad de aplicación más baja reduce no sólo la cantidad necesaria para la aplicación de un principio activo, sino que reduce por regla general también la cantidad de coadyuvantes de formulación necesarios. Ambas cosas reducen el gasto económico y mejoran la compatibilidad ecológica del tratamiento con herbicidas.

Una posibilidad para la mejora del perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios otros principios activos. Sin embargo, en la aplicación combinada de varios principios activos se producen no pocas veces fenómenos de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo estabilidad insuficiente en una co-formulación, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Por el contrario se desean combinaciones de principios activos con perfil de acción favorable, alta estabilidad y a ser posible acción sinérgicamente reforzada que permita una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos que van a combinarse.

Sorprendentemente se encontró ahora que determinados principios activos del grupo de las sulfonilureas o sus sales en combinación con determinados herbicidas estructuralmente distintos interaccionan de manera especialmente favorable, por ejemplo cuando se usan en cultivos de plantas que son adecuados para la aplicación selectiva de los herbicidas, eventualmente con adición de sustancias protectoras.

Por consiguiente son objeto de la invención combinaciones herbicidas con un contenido eficaz de componentes (A) y (B), en las que

(A) significa uno o varios herbicidas del grupo de los compuestos de fórmula (I) y sus sales,



en la que

R¹ significa alquilo (C₁-C₈), alqueno (C₃-C₄), alquino (C₃-C₄) o alquilo (C₁-C₄) que está sustituido de una a cuatro veces con restos del grupo halógeno y alcoxilo (C₁-C₂), preferentemente alquilo (C₁-C₄),

R² significa o CH₂NHSO₂CH₃,

R³ significa metilo o metoxilo, y

Z es N o CH;

y

(B) significa uno o varios herbicidas selectivamente eficaces en algunos cultivos monocotiledóneos contra plantas dañinas monocotiledóneas y/o dicotiledóneas del grupo de los compuestos que están constituidos por (dato con la "denominación común" y un sitio de referencia, por ejemplo, del "The Pesticide Manual" 12ª edición, British Crop Protection Council 2000, abreviado "PM")

(B3) florasulam, en particular que comprende también sus sales tales como la sal de sodio, (PM, pág. 420 - 421), por ejemplo 2',6',8'-trifluoro-5-metoxi[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonilida, (cantidad de aplicación en general: 1 - 500 g de SA/ha, preferentemente 1 - 50 g de SA/ha; proporción de cantidad de aplicación A : B en general = 1 : 200 - 5 : 1, preferentemente 1 : 100 - 2 : 1);

- 5 Las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención presentan un contenido de acción herbicida de componentes (A) y (B) y pueden contener otros componentes, por ejemplo principios activos agroquímicos de otro tipo y/o aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas, o pueden usarse junto con éstos.

- 10 Las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención presentan en una forma de realización preferente acciones sinérgicas. Las acciones sinérgicas pueden observarse por ejemplo en esparcimiento conjunto de los principios activos (A) y (B), sin embargo pueden detectarse con frecuencia también en aplicación temporalmente desplazada (*splitting*). Es posible también la aplicación de los herbicidas individuales o de las combinaciones herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), p. ej. tras aplicaciones en la pre-emergencia seguidas de aplicaciones post-emergencia o tras aplicaciones post-emergencia tempranas seguidas de aplicaciones en la post-emergencia media o tardía. A este respecto, se prefiere la aplicación conjunta o la aplicación próxima en el tiempo de los principios activos de la combinación herbicida de acuerdo con la invención.

- 15 Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los principios activos individuales, una intensidad de la acción más alta con la misma cantidad de aplicación, el combate de especies no comprendidas hasta la fecha (lagunas), una extensión del intervalo entre aplicaciones y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y (como resultado para el usuario) sistemas para combatir las malas hierbas más ventajosos económica y ecológicamente.

- 20 La fórmula (I) mencionada comprende todos los estereoisómeros y sus mezclas, en particular también mezclas racémicas, y (en tanto sean posibles enantiómeros) los enantiómeros con actividad biológica respectivamente. Los compuestos de fórmula (I) pueden formar sales, por ejemplo aquellas en las que el hidrógeno del grupo $-SO_2-NH$ está sustituido por un catión adecuado para la agricultura. Estas sales son por ejemplo sales metálicas, en particular sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo, en particular sales de sodio y potasio, o también sales de amonio o sales con aminas orgánicas. Igualmente puede realizarse la formación de sal mediante adición de un ácido a grupos básicos, tales como por ejemplo amino y alquilamino. Los ácidos adecuados para ello son ácidos inorgánicos y orgánicos fuertes, por ejemplo HCl, HBr, H_2SO_4 o HNO_3 .

- 25 Los compuestos de fórmula (I) y sus sales así como su preparación están descritos, por ejemplo, en los documentos WO 92/13845 y WO 95/10507. Los compuestos preferentes de fórmula (I) y sus sales son aquéllos en los que R1 es = alquilo (C1-C4), preferentemente metilo, R2 = yodo, R3 = metilo y Z = N, y aquéllos en los que R1 = es alquilo (C1-C4), preferentemente metilo, R2 = $CH_2NHSO_2CH_3$, R3 = metoxilo y Z = CH. Los ejemplos de compuestos de fórmula (I) preferentes y sus sales son 2-[3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)ureidosulfonil]-4-metansulfon-aminometilbenzoato de metilo (mesosulfuron-metilo, A1.1) y su sal de sodio (A1.2) (véase por ejemplo el documento WO 30 95/10507 y Agrow n.º 347, 3.3.2000, página 22 (PJB Publications Ltd. 2000) y 3-(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2-metoxicarbonil-5-yodo-fenilsulfonil)-urea (yodosulfuron-metilo, A2.1) y su sal de sodio (A2.2) (véase por ejemplo el documento WO 92/13845 y PM, pág. 547-548).

- 35 Los principios activos de fórmula (I) mencionados y sus sales pueden inhibir la enzima acetolactatosintasa (ALS) y, con ello, la síntesis de proteínas en plantas. La cantidad de aplicación de los principios activos de fórmula (I) y sus sales puede variar en amplios intervalos, por ejemplo entre 0,001 kg de SA/ha y 0,5 kg de SA/ha (SA/ha significa "sustancia activa" por hectárea = con respecto al principio activo al 100 %). En aplicaciones con cantidades de aplicación de 0,01 kg de SA/ha a 0,2 kg de SA/ha de los principios activos de fórmula (I) y sus sales, preferentemente de los principios activos (A1.1), (A1.2), (A2.1) y (A2.2), se combate un espectro relativamente amplio de malas hierbas anuales y perennes, herbáceas así como ciperáceas en el procedimiento de preemergencia y pos-emergencia. En las combinaciones de acuerdo con la invención, las cantidades de aplicación se encuentran por regla general más bajas, por ejemplo en el intervalo de 0,5 g de SA/ha a 120 g de SA/ha, preferentemente de 1 g de SA/ha a 50 g SA/ha.

- 40 Los principios activos pueden formularse por regla general como polvos para aspersión solubles en agua (WP), granulado dispersable en agua (WDG), granulado emulsionable en agua (WEG), suspoemulsión (SE) o concentrado de suspensión en aceite (SC).

- 45 Las proporciones de cantidad de aplicación A:B generalmente usadas se han indicado anteriormente y designan la proporción en peso de los dos componentes A y B uno con respecto a otro.

- 50 Para la aplicación de los principios activos de fórmula (I) y sus sales en cultivos de plantas puede ser conveniente, dependiendo del cultivo de plantas, aplicar hasta determinadas cantidades de aplicación de una sustancia protectora para reducir o evitar los daños eventuales en la planta de cultivo. Son ejemplos de sustancias protectoras adecuadas aquellas que en combinación con herbicidas de sulfonilurea, preferentemente fenilsulfonilureas, desarrollan una acción protectora. Las sustancias protectoras adecuadas se conocen por el documento WO-A-

96/14747 y la bibliografía allí citada. Los siguientes grupos de compuestos son adecuados, por ejemplo, como sustancias protectoras para los principios activos herbicidas (A) mencionados anteriormente:

- 5 a) Compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (S1), preferentemente compuestos tales como 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxilato de etilo (S1-1, mefenpir-dietilo) y compuestos relacionados tales como los que están descritos en el documento WO 91/07874 y PM (pág. 594-595),
- 10 b) Derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico, preferentemente compuestos tales como 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-2), 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-3), 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-4), 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxilato de etilo (S1-5) y compuestos relacionados tales como los que están descritos en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806.
- 15 c) Compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos (S1), preferentemente compuestos tales como fenclorazol, es decir 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo (S1-6) y compuestos relacionados (véanse los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620);
- 20 d) Compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, preferentemente compuestos tales como 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (S1-7) o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (S1-8) y compuestos relacionados tales como los que están descritos en el documento WO 91/08202, o el 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (S1-9, isoxadifeno-etilo) o de n-propilo (S1-10) o el 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo (S1-11), tales como los que están descritos en la solicitud de patente (WO-A-95/07897).
- 25 e) Compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético (S2), preferentemente (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de -metil-hex-1-ilo (S2-1, cloquintocet-mexilo, por ejemplo PM (pág. 195-196), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de 1,3-dimetil-but-1-ilo (S2-2), 5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de 4-aliloxibutilo (S2-3), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de 1-aliloxiprop-2-ilo (S2-4), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de etilo (S2-5), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de metilo (S2-6), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de alilo (S2-7), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etilo (S2-8), (5-cloro-8-quinolinoxi)-acetato de 2-oxo-prop-1-ilo (S2-9) y compuestos relacionados tales como los que están descritos en los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-0 492 366.
- 30 f) Compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, preferentemente compuestos tales como (5-cloro-8-quinolinoxi)-malonato de dietilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)-malonato de dialilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)-malonato de metil-etilo y compuestos relacionados tales como los que están descritos en el documento EP-A-0 582 198.
- g) Principios activos del tipo de los derivados del ácido fenoxiacético o fenoxipropiónico o de ácidos carboxílicos aromáticos tales como, por ejemplo (ésteres del) ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), ésteres del ácido 4-cloro-2-metilfenoxipropiónico (mecoprop), MCPA o (ésteres del) ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba).

35 Para principios activos del grupo (B) son igualmente adecuados muchas veces las sustancias protectoras mencionadas anteriormente. Además, para las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención son adecuadas las siguientes sustancias protectoras:

- h) principios activos del tipo de las pirimidinas, tales como "fenclorim" (PM, pág. 386-387) (= 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina),
- 40 i) principios activos del tipo de las dicloroacetamidas que a menudo se aplican como sustancias protectoras de pre-emergencia (sustancias protectoras de acción en el suelo), tales como, por ejemplo "diclormid" (PM, pág. 270-271) (= N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida), AR-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de la empresa Stauffer), "benoxacor" (PM, pág. 74-75) (= 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina). APPG-1292" (= N-alil-N[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]dicloroacetamida de la empresa PPG Industries), ADK-24" (= N-alil-N-[(alilaminocarbonil)-metil]dicloroacetamida de la empresa Sagro-Chem), AAD-67" o AMON 4660" (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano de la empresa Nitrokemia o Monsanto), "diclonon" o ABAS145138" o ALAB145138" (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabicyclo[4.3.0]nonano de la empresa BASF) y "furilazol" o AMON 13900" (véase PM, pág. 482-483) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidona)
- 45 j) principios activos del tipo de los derivados de dicloroacetona, tales como por ejemplo AMG 191" (n.º de reg. CAS 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de la empresa Nitrokemia),
- 50 k) principios activos del tipo de los compuestos oximino, que se conocen como agentes desinfectantes de semillas tales como por ejemplo "oxabetrinilo" (PM, pág. 689) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetonitrilo), que se conoce como sustancia protectora desinfectante de semillas frente a daños por metolaclor, "fluxofenim" (PM, pág. 467-468) (= 1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona-O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-oxima, que se conoce como sustancia protectora desinfectante de semillas frente a daños por metolaclor, y "ciometrinilo" o A-CGA-43089" (PM, pág. 983) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)acetonitrilo), que se conoce como sustancia protectora desinfectante de semillas frente a daños por metolaclor,
- 55 l) principios activos del tipo de los ésteres de ácidos tiazolcarboxílicos, que se conocen como agentes desinfectantes de semillas tales como por ejemplo "flurazol" (PM, pág. 450-451) (= 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo), que se conoce como sustancia protectora desinfectante de semillas frente a daños por alaclor y metolaclor,
- 60 m) principios activos del tipo de los derivados de ácidos naftalenodicarboxílicos, que se conocen como agentes desinfectantes de semillas tales como por ejemplo "anhídrido naftálico" (PM, pág. 1009-1010) (= anhídrido 1,8-naftalenodicarboxílico), que se conoce como sustancia protectora desinfectante de semillas para maíz frente a

daños por herbicidas de tiocarbamato,

n) principios activos del tipo de los derivados de ácidos cromanoacéticos tales como por ejemplo ACL 304415" (n.º reg. CAS 31541-57-8) (= ácido 2-84-carboxi-croman-4-il)-acético de la empresa American Cyanamid),

- 5 o) principios activos que además de una acción herbicida frente a plantas dañinas presentan también una acción protectora en plantas de cultivo tales como por ejemplo "dimepiperato" o AMY-93" (PM, pág. 302-303) (= piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-feniletilo), "daimuron" o ASK 23" (PM, pág. 247) (= 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea), "cumiluron" = AJC-940" (= 3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea, véase el documento JP-A-60087254, "metoxifenona" o ANK 049" (= 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona), "CSB" (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonyl)-benceno) (n.º reg. CAS 54091-06-4 de Kumiai).

- 10 Los principios activos (A), eventualmente en presencia de sustancias protectoras, son adecuados para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas, por ejemplo en cultivos de importancia económica tales como cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja. A este respecto es de especial interés la aplicación en cultivos monocotiledóneos tales como cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y mijo. Para las combinaciones (A)+(B) se prefieren igualmente estos cultivos.

15 Cuando en el contexto de esta descripción se usa la forma abreviada de la "denominación común" de un principio activo, entonces están comprendidos con ello respectivamente todos los derivados corrientes, tales como los ésteres y las sales, y los isómeros, en particular los isómeros ópticos, en particular la forma o las formas habituales en el comercio. Si se designa un éster o una sal con la "denominación común", entonces están comprendidos con ello también respectivamente todos los otros derivados corrientes tales como otros ésteres y sales, los ácidos libres y compuestos neutros, e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular la forma o las formas habituales en el comercio. Los nombres de compuestos químicos indicados designan al menos uno de los compuestos comprendidos por la "denominación común", frecuentemente un compuesto preferente. En caso de las sulfonamidas tales como sulfonilureas están comprendidas como sales también las que se originan mediante intercambio de un átomo de hidrógeno del grupo sulfonamido por un catión.

20 De acuerdo con la invención están comprendidas también aquellas combinaciones herbicidas que además de los componentes (A) y (B) contienen aún uno o varios otros principios activos agroquímicos de otra estructura, tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas o sustancias protectoras. Para tales combinaciones se aplican de manera preferente igualmente las condiciones preferentes explicadas a continuación en particular para las combinaciones (A) + (B) de acuerdo con la invención, siempre que en éstas estén contenidas las combinaciones (A) + (B) de acuerdo con la invención y con respecto a la respectiva combinación (A) + (B).

Son de especial interés los agentes herbicidas con un contenido de los siguiente compuestos (A) + (B):

(A1.1) + (B3),

(A1.2) + (B3),

35 (A2.1) + (B3),

(A2.2) + (B3),

(A1.1) + (A2.1) + (B3),

(A1.1) + (A2.2) + (B3),

(A2.1) + (A1.2) + (B3),

40 (A2.1) + (A2.2) + (B3).

A este respecto se prefieren respectivamente los intervalos de cantidad de aplicación y las proporciones de cantidad de aplicación mencionados anteriormente. Además, cada una de las 2ª y 3ª combinaciones mencionadas anteriormente puede contener aún una o varias sustancias protectoras, en particular una sustancia protectora tal como mefenpir-dietilo (S1-1), isoxadifeno-etilo (S1-9) y cloquintocet-mexilo (S2-1):

45 (A1.1) + (B3) + (S1-1),

(A1.2) + (B3) + (S1-1),

(A2.1) + (B3) + (S1-1),

(A2.2) + (B3) + (S1-1),

(A1.1) + (A2.1) + (B3) + (S1-1),

50 (A1.1) + (A2.2) + (B3) + (S1-1),

- (A2.1) + (A1.2) + (B3) + (S1-1),
 (A2.1) + (A2.2) + (B3) + (S1-1)
 (A1.1) + (B3) + (S1-9),
 (A1.2) + (B3) + (S1-9),
 5 (A2.1) + (B3) + (S1-9),
 (A2.2) + (B3) + (S1-9),
 (A1.1) + (A2.1) + (B3) + (S1-9),
 (A1.1) + (A2.2) + (B3) + (S1-9),
 (A2.1) + (A1.2) + (B3) + (S1-9),
 10 (A2.1) + (A2.2) + (B3) + (S1-9),
 (A1.1) + (B3) + (S2-1),
 (A1.2) + (B3) + (S2-1),
 (A2.1) + (B3) + (S2-1),
 (A2.2) + (B3) + (S2-1),
 15 (A1.1) + (A2.1) + (B3) + (S2-1),
 (A1.1) + (A2.2) + (B3) + (S2-1),
 (A2.1) + (A1.2) + (B3) + (S2-1),
 (A2.1) + (A2.2) + (B3) + (S2-1).

20 Puede ser conveniente combinar uno o varios compuestos (A) con varios compuestos (B) o combinar varios compuestos (A) con uno o varios compuestos (B). Además, las combinaciones de acuerdo con la invención pueden usarse junto con otros principios activos agroquímicos, por ejemplo del grupo de las sustancias protectoras, fungicidas, insecticidas y reguladores del crecimiento de las plantas o aditivos y coadyuvantes de formulación usuales en la protección de plantas. Los aditivos son, por ejemplo, fertilizantes y colorantes.

25 Las combinaciones de acuerdo con la invención (= agentes herbicidas) presentan una destacada actividad herbicida frente a un amplio espectro de plantas dañinas mono y dicotiledóneas de importancia económica. También están bien comprendidas por los principios activos, malas hierbas perennes difícilmente combatibles que brotan de rizomas, cepas u otros órganos perennes. A este respecto, pueden esparcirse las sustancias, por ejemplo, en el procedimiento de pre-siembra, de pre-emergencia y/o de post-emergencia, por ejemplo de manera conjunta o separada. Se prefiere la aplicación en el procedimiento de post-emergencia o en el procedimiento de pre-emergencia temprano. En particular se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de la flora mono y dicotiledónea de malas hierbas que pueden combatirse mediante las combinaciones de acuerdo con la invención, sin que por la mención deba realizarse una limitación a determinadas especies.

35 Por el lado de las especies de malas hierbas monocotiledóneas se incluyen bien, por ejemplo, *Avena spp.*, *Alopecurus spp.*, *Brachiaria spp.*, *Digitaria spp.*, *Lolium spp.*, *Echinochloa spp.*, *Panicum spp.*, *Phalaris spp.*, *Poa spp.*, *Setaria spp.* así como *Bromus spp.* tal como *Bromus catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* y *Bromus japonicus* y especies *Cyperus* del grupo anual y por el lado de las especies perennes *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies *Cyperus* perennes.

40 En las malas hierbas dicotiledóneas, el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, *Abutilon spp.*, *Amaranthus spp.*, *Chenopodium spp.*, *Chrysanthemum spp.*, *Galium spp.* tal como *Galium aparine*, *Ipomoea spp.*, *Kochia spp.*, *Lamium spp.*, *Matricaria spp.*, *Pharbitis spp.*, *Polygonum spp.*, *Sida spp.*, *Sinapis spp.*, *Solanum spp.*, *Stellaria spp.*, *Veronica spp.* y *Viola spp.*, *Xanthium spp.*, por el lado anual así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en caso de las malas hierbas perennes.

45 Si las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención se aplican sobre la superficie de la tierra antes de la germinación, entonces o bien se impide completamente la emergencia de plántulas de malas hierbas o las malas hierbas crecen hasta el estadio del cotiledón, pero detienen entonces su crecimiento y finalmente se marchitan completamente tras la emergencia de tres a cuatro semanas.

En la aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de la planta en el procedimiento de post-

emergencia se produce igualmente muy rápidamente después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento existente en el momento de la aplicación o se marchitan completamente después de un cierto tiempo, de modo que de esta manera se elimina muy temprana y eficazmente una concurrencia de malas hierbas dañinas para las plantas de cultivo.

5 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se caracterizan por una acción herbicida de rápida instauración y larga duración. La estabilidad frente a la lluvia de los principios activos en las combinaciones de acuerdo con la invención es favorable por regla general. Como especial ventaja es importante que las dosificaciones eficaces y usadas en las combinaciones de compuestos (A) y (B) puedan ajustarse de manera baja de modo que su acción sobre el suelo sea baja óptimamente. Por consiguiente, su uso no sólo es posible en cultivos sensibles sino que se evitan prácticamente contaminaciones del agua del suelo. Mediante la combinación de acuerdo con la invención de principios activos se posibilita una reducción considerable de la cantidad de aplicación necesaria de los principios activos.

10 En la aplicación conjunta de herbicidas del tipo (A)+(B) se producen en una forma de realización preferente efectos superaditivos (= sinérgicos). A este respecto, la acción en las combinaciones es más intensa que la suma que ha de esperarse de las acciones de los herbicidas individuales usados. Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación, la lucha contra un espectro más amplio de malezas y malas hierbas, un uso más rápido de la acción herbicida, una acción duradera más larga, un mejor control de las plantas dañinas con sólo una o unas pocas aplicaciones así como una ampliación del espacio de tiempo posible entre aplicaciones.

15 Las propiedades y ventajas mencionadas se aprovechan en la lucha práctica contra las malas hierbas para mantener los cultivos agrícolas exentos de plantas concurrentes indeseadas y, con ello, asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente el rendimiento. Mediante estas nuevas combinaciones se supera claramente la técnica estándar en lo referente a las propiedades descritas. Aunque las combinaciones de acuerdo con la invención presentan una destacada actividad herbicida frente a plantas dañinas mono y dicotiledóneas, las plantas del cultivo sólo se dañan de forma insignificante o no se dañan en absoluto. Además, los agentes de acuerdo con la invención presentan propiedades reguladoras del crecimiento parcialmente excelentes en las plantas de cultivo. Éstos intervienen regulando el metabolismo propio de las plantas y con ello pueden usarse para influir selectivamente en los componentes de las plantas y para la facilitación de la cosecha como, por ejemplo, mediante el desencadenamiento de la desecación y represión del crecimiento. Por lo demás, son adecuadas también para el control general e inhibición del crecimiento vegetativo no deseado, sin que a este respecto se marchiten las plantas.

20 Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un importante papel en muchos cultivos mono y dicotiledóneos, dado que pueden reducirse o impedirse completamente pérdidas en la cosecha en el encamado.

25 Debido a sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, las combinaciones de acuerdo con la invención pueden usarse para combatir plantas dañinas en plantas de cultivo modificadas mediante ingeniería genética u obtenidas mediante selección de mutación. Estas plantas de cultivo se caracterizan por regla general por propiedades especialmente ventajosas tales como resistencias frente a agentes herbicidas o resistencias frente a enfermedades de las plantas o a patógenos de enfermedades de las plantas, tales como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, al producto cosechado con respecto a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición y componentes especiales. Así se conocen, por ejemplo, plantas transgénicas con un aumento del contenido en almidón o calidad del almidón modificada o aquellas con otra composición de ácidos grasos del producto cosechado.

30 Las vías usuales para la producción de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas corrientes hasta la fecha consisten, por ejemplo, en procedimientos de mejora clásicos y la generación de mutantes (véanse, por ejemplo, los documentos US 5.162.602, US 4.761.373 y US 4.443.971). Como alternativa pueden generarse nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-02221044, EP-A-0131624). En muchos casos se han descrito, por ejemplo,

- modificaciones mediante ingeniería genética de plantas de cultivo con fines de modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas de cultivo transgénicas que presentan resistencias frente a otros herbicidas, por ejemplo frente a sulfonilureas (documentos EP-A-0257993, US-A-5013659),
- plantas de cultivo transgénicas con la capacidad de producir la toxina de *Bacillus thuringiensis* (toxina Bt), que hace que las plantas sean resistentes frente a determinados parásitos (documentos EP-A-0-142924, EP-A-0193259).
- plantas de cultivo transgénicas con composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/13972).

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

Para manipulaciones mediante ingeniería genética de este tipo pueden incorporarse moléculas de ácido nucleico en

plásmidos que permitan una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos convencionales mencionados anteriormente pueden realizarse, por ejemplo, intercambios de bases, pueden eliminarse secuencias parciales o añadirse secuencias naturales o sintéticas. Para la unión entre sí de los fragmentos de ADN pueden añadirse adaptadores o enlazadores a los fragmentos.

La producción de células vegetales con una actividad reducida de un producto génico puede conseguirse, por ejemplo, mediante la expresión al menos de un ARN antisentido correspondiente, de un ARN sentido para conseguir un efecto co-supresor o la expresión al menos de una ribozima construida de manera correspondiente que disocie transcritos específicos del producto génico mencionado anteriormente.

Para ello pueden usarse por una parte moléculas de ADN que comprendan toda la secuencia codificante de un producto génico incluyendo las secuencias contiguas eventualmente presentes, como también moléculas de ADN que comprendan sólo partes de la secuencia codificante, debiendo ser suficientemente largas estas partes para provocar en las células un efecto antisentido. Es posible también el uso de secuencias de ADN que presenten un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero que no sean completamente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácido nucleico en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimento de la célula vegetal. Sin embargo, para conseguir la localización en un compartimento determinado puede enlazarse, por ejemplo, la región codificante con secuencias de ADN que garanticen la localización en un compartimento determinado. Tales secuencias las conoce el experto (véase, por ejemplo, Braun *et al.*, EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald *et al.*, Plant J. 1 (1991), 95-106).

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para obtener plantas completas. En caso de las plantas transgénicas puede tratarse, en principio, de plantas de cualquier especie vegetal, es decir tanto plantas monocotiledóneas como dicotiledóneas. Así pueden obtenerse plantas transgénicas que presenten propiedades modificadas por sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= nativos) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= extraños). Además es objeto de la invención también un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseado, preferentemente en cultivos de plantas tales como cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de manera especialmente preferente en cultivos monocotiledóneos tales como cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y mijo, en el que se aplican uno o varios herbicidas del tipo (A) con uno o varios herbicidas del tipo (B) sobre las plantas dañinas, partes de las plantas, semillas de las plantas o la superficie sobre la que las plantas crecen, por ejemplo la superficie cultivada.

Las plantas de cultivo pueden estar también modificadas mediante ingeniería genética o pueden obtenerse mediante selección de mutación y son preferentemente tolerantes frente a inhibidores de la acetolactato-sintasa (ALS).

Es también objeto de la invención el uso de las combinaciones de acuerdo con la invención de compuestos (A)+(B) para combatir plantas dañinas, preferentemente en cultivos de plantas.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden usarse también de manera no selectiva para combatir el crecimiento de plantas indeseado, por ejemplo en cultivos de plantaciones, en márgenes de un camino, solares, instalaciones industriales o instalaciones de ferrocarril.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden encontrarse tanto como formulaciones en mezcla de los dos componentes (A) y (B), eventualmente con otros principios activos agroquímicos, aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales, los cuales se usan entonces de manera diluida con agua de manera habitual, o pueden prepararse como las denominadas mezclas en tanque mediante dilución conjunta con agua de los componentes formulados por separado o formulados parcialmente por separado.

Los componentes (A) y (B) o sus combinaciones pueden formularse de distinto modo según qué parámetros biológicos y/o químico-físicos se pretendan. Como posibilidades generales de formulación se tienen en consideración, por ejemplo: polvos humectables para aspersión (WP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), disoluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), como emulsiones de aceite en agua y emulsiones de agua en aceite, disoluciones o emulsiones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones a base de aceite o agua, suspoemulsiones, agentes de espolvoreo (DP), desinfectantes, granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones ULV, microcápsulas o ceras.

Los tipos de formulación individuales se conocen en principio y se describen, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag München, 4ª Ed. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London. Los coadyuvantes de formulación necesarios, como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos se conocen igualmente y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed. J.

Wiley & Sons, N.Y.; Marsden, "Solvents Guide"; 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgeewood N.J.; Sisley and Wood "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag München, 4ª Ed. 1986.

5 A base de estas formulaciones pueden prepararse también combinaciones con otros principios activos agroquímicos, tales como otros herbicidas, fungicidas, insecticidas, así como sustancias protectoras, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como mezcla en tanque. Los polvos para aspersión (polvos humectables) son preparados dispersables homogéneamente en agua que, junto con el principio activo contienen, además de una sustancia diluyente o inerte, también tensioactivos de tipo iónico o no iónico (agente humectante, agente dispersante), por ejemplo alquilfenoles polioxietilados, alcoholes grasos o aminas grasas polioxietilados, alcanosulfonatos o alquil-bencenosulfonatos, ligninsulfonato de sodio, 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftaleno-sulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurato de sodio.

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

Los agentes de espolvoreo pueden obtenerse mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales como caolín, bentonita y pirofillita o tierra de diatomeas.

25 Los concentrados en suspensión (SC) pueden ser a base de agua o de aceite. Pueden prepararse, por ejemplo, mediante molienda en húmedo por medio de molinos de perlas habituales en el comercio y eventualmente adición de otros tensioactivos tales como por ejemplo los que ya se han mencionado anteriormente en los otros tipos de formulación.

30 Las emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse, por ejemplo, por medio de agitadores, molinos coloidales y/o mezcladoras estáticas usando disolventes orgánicos acuosos y eventualmente otros tensioactivos tales como por ejemplo los que ya se han mencionado anteriormente en los otros tipos de formulación.

35 Los granulados pueden prepararse o bien mediante pulverización del principio activo sobre material inerte granulado adsorbente o mediante aplicación de concentrados de principios activos por medio de agentes adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de sodio) o también aceites minerales, sobre la superficie de vehículos tales como arena, caolinita o material inerte granulado. También pueden granularse principios activos adecuados de la manera habitual para la preparación de granulados de fertilizantes (si se desea en mezcla con fertilizantes). Los granulados dispersables en agua se preparan por regla general según los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en plato, mezcla con mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido. Para la preparación de granulados en plato, en lecho fluidizado, por extrusión y por pulverización véanse por ejemplo procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, New York 1973, págs. 8-57. Para otras particularidades para la formulación de agentes fitoprotectores véanse por ejemplo G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

45 Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general del 0,1 al 99 por ciento en peso, especialmente del 2 % al 95 % en peso de principios activos de tipos A y/o B, siendo habituales según el tipo de formulación las siguientes concentraciones: en polvos humectables para aspersión, la concentración de principio activo asciende, por ejemplo, a de aproximadamente el 10 % al 95 % en peso, estando constituido el resto hasta el 100 % en peso por componentes habituales de formulación. En los concentrados emulsionables, la concentración de principio activo puede ascender, por ejemplo, a del 5 % al 80 % en peso. Las formulaciones en polvo contienen la mayoría de las veces del 5 % al 20 % en peso de principio activo, las disoluciones pulverizables de aproximadamente el 0,2 % al 25 % en peso de principio activo. En los granulados, como granulados dispersables, el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto activo se encuentra en forma líquida o sólida y qué coadyuvantes de granulación y cargas se usan. En los granulados dispersables en agua, el contenido se encuentra por regla general
 55 entre el 10 % y el 90 % en peso.

Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, colorantes y vehículos, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el valor del pH o en la viscosidad, respectivamente habituales.

La acción herbicida de la combinación herbicida de acuerdo con la invención puede mejorarse por ejemplo mediante sustancias tensioactivas, preferentemente mediante humectantes de la serie de los poliglicoléteres de alcoholes grasos. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos contienen preferentemente 10 - 18 átomos de C en el resto alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos pueden encontrarse de manera no iónica, o pueden encontrarse de manera iónica por ejemplo en forma de poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos, que se usan como sales alcalinas (por ejemplo sales de sodio y potasio) o sales de amonio, o también como sales alcalinotérricas tales como sales de magnesio, como diglicoletersulfato de sodio de alcohol graso C₁₂/C₁₄ (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH); véanse por ejemplo 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). Los poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos son por ejemplo poliglicoléteres de alcoholes grasos (C₁₀-C₁₈), preferentemente (C₁₀-C₁₄) que contienen 2 - 20, preferentemente 3 - 15 unidades de óxido de etileno (por ejemplo poliglicoléter de alcohol isotridecílico) por ejemplo de la serie Genapol[®] X tal como Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 o Genapol[®] X-150 (todos de Clariant GmbH). Además se sabe que los poliglicoléteres de alcoholes grasos tales como poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos o iónicos (por ejemplo poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos) son adecuados también como coadyuvantes de penetración y potenciadores de la acción para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase por ejemplo el documento EP-A-0502014).

La acción herbicida puede potenciarse también mediante el uso de aceites vegetales. Por el término aceites vegetales se entiende aceites de especies vegetales productoras de aceites tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de algodón, aceite linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, especialmente aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, por ejemplo ésteres alquílicos tales como éster metílico de aceite de colza o éster etílico de aceite de colza.

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

Son ejemplos de ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ ésteres que se obtienen mediante reacción de glicerina o glicol con los ácidos grasos C₁₀-C₂₂, tales como por ejemplo los que están contenidos en aceites de especies de plantas productoras de aceite, o ésteres alquílicos C₁-C₂₀ de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ tales como los que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante transesterificación de los mencionados ésteres glicéricos o glicólicos de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ con alcoholes C₁-C₂₀ (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede realizarse según procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, los que están descritos en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, volumen 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

Como ésteres alquílicos C₁-C₂₀ de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ se prefieren éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster butílico, éster 2-etil-hexílico y éster dodecílico. Como ésteres glicólicos y glicéricos de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ se prefieren los ésteres glicólicos y ésteres glicéricos de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ individuales o mixtos, en particular de aquellos ácidos grasos con número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúxico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C₁₈ tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Los aceites vegetales pueden estar contenidos en los agentes herbicidas de acuerdo con la invención, por ejemplo, en forma de aditivos de formulación que contienen aceite que pueden obtenerse comercialmente, en particular aquéllos a base de aceite de colza como Hasten[®] (Victorian Chemical Company, Australia, denominado a continuación Hasten, componente principal: éster etílico de aceite de colza), Actirob[®]B (Novance, Francia, denominado a continuación ActirobB, componente principal: éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol[®] (Bayer AG, Alemania, denominado a continuación Rako-Binol, componente principal: aceite de colza), Renol[®] (Stefes, Alemania, denominado a continuación Renol, componente de aceite vegetal: éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero[®] (Stefes, Alemania, denominado a continuación Mero, componente principal: éster metílico de aceite de colza).

Para la aplicación, las formulaciones que se encuentran en la forma habitual en el comercio se diluyen eventualmente de manera habitual, por ejemplo, por medio de agua en caso de polvos humectables para aspersion, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua. Los preparados en polvo, granulados para aplicación sobre el suelo o por esparcimiento así como disoluciones pulverizables habitualmente ya no se diluyen con otras sustancias inertes antes de la aplicación.

Los principios activos pueden esparcirse sobre las plantas, partes de las plantas, semillas de las plantas o la superficie de cultivo (tierra de labor), preferentemente sobre las plantas y partes de las plantas verdes y eventualmente, además, sobre la tierra de labor. Una posibilidad de aplicación es el esparcimiento conjunto de los principios activos en forma de mezclas en tanque, mezclándose las formulaciones concentradas formuladas de manera óptima de los principios activos individuales conjuntamente en el tanque con agua y esparciéndose el caldo para aspersion obtenido.

Una formulación herbicida conjunta de la combinación de acuerdo con la invención de principios activos (A) y (B)

tiene la ventaja de la más fácil aplicabilidad, porque ya se han ajustado entre sí las cantidades de los componentes en la proporción adecuada. Además, los coadyuvantes pueden adaptarse entre sí en la formulación de manera óptima, mientras que una mezcla en tanque de diversas formulaciones puede proporcionar combinaciones no deseadas de coadyuvantes.

5 A. Ejemplos de formulación de tipo general

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

10 b) Se obtiene un polvo humectable fácilmente dispersable en agua mezclando 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 64 partes en peso de cuarzo que contiene caolín como material inerte, 10 partes en peso de ligninsulfonato de potasio y 1 parte en peso de oleoilmetiltaurato de sodio como agente humectante y dispersante y moliendo en un molino de clavijas.

15 c) Se obtiene un concentrado para dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (RTriton® X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de punto de ebullición, por ejemplo, de aproximadamente 255 a 277EC) y moliendo en un molino de fricción de bolas hasta obtener una finura de menos de 5 micrómetros.

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

20 e) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando 75 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 10 partes en peso de ligninsulfonato 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
25 moliendo en un molino de clavijas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante pulverización de agua como líquido de granulación.

30 f) Se obtiene un granulado dispersable en agua también homogeneizando 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio, 2 partes en peso de oleoilmetiltaurato 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
35 en un molino coloidal y triturando previamente, a continuación moliendo en un molino de perlas y pulverizando la suspensión así obtenida en una torre de pulverización mediante una tobera de una sustancia y secando.

B. Ejemplos biológicos
Acción herbicida (ensayos en campo)

40 Se sembraron las semillas o trozos de rizomas de plantas dañinas típicas o estuvieron presentes en el suelo y se cultivaron en condiciones naturales al aire libre. El tratamiento con los agentes de acuerdo con la invención se realizó tras la emergencia de las plantas dañinas, por regla general en el estadio de 2 a 8 hojas, en distintas dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua calculada de 100 l/ha a 400 l/ha.

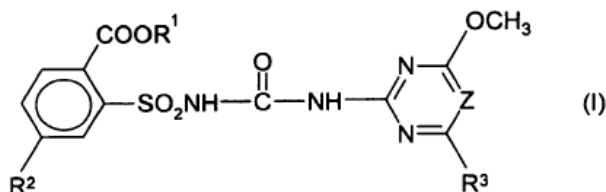
45 Después de la aplicación (aproximadamente 4 semanas después de la aplicación) se evaluó visualmente la actividad herbicida de los principios activos o mezclas de principios activos por medio de las parcelas tratadas en comparación con parcelas control no tratadas. A este respecto se detectó daño y desarrollo de todas las partes aéreas de las plantas. La evaluación se realizó según una escala porcentual (100 % de acción = todas las plantas muertas; 50 % de acción = 50 % de las plantas y partes verdes de las plantas muertas; 0 % de acción = ninguna acción reconocible = como las parcelas control). Se determinaron los valores de la evaluación de respectivamente 4
50 parcelas. Los resultados están indicados en las siguientes tablas, estando indicado entre paréntesis la acción en caso de aplicación independiente de los principios activos (A) y (B) y significando g de SA/ha gramo de sustancia activa por hectárea.

Ejemplo 3:

Principio(s) activo(s)	g de SA/ha	% de acción de <i>Veronica hederifolia</i>	% de daño de trigo
A) (A2.2) ^S	2,5	0	0
D) florasulam (B3)	4	60	0
A+D	2,5+4	65 (0+60)	0
(A2.2) S = yodosulfuron-metilo-sódico (A2.2) + sustancia protectora mefenpir-dietilo (S1-1)			

REIVINDICACIONES

1. Combinación herbicida con un contenido sinérgicamente eficaz de componentes (A) y (B), en la que
(A) significa un herbicida del grupo de los compuestos de fórmula (I) y sus sales,



5 en la que

R¹ significa alquilo (C₁-C₈), alquenilo (C₃-C₄), alquinilo (C₃-C₄) o alquilo (C₁-C₄), que está sustituido de una a cuatro veces con restos del grupo halógeno y/o alcoxilo (C₁-C₂),

R² significa I o CH₂NHSO₂CH₃,

R³ significa metilo o metoxilo y

10 Z es N o CH;

y

(B) significa (B3) florasulam.

15 2. Combinación herbicida según la reivindicación 1, en la que como componente (A) están contenidos uno o varios compuestos seleccionados del grupo mesosulfuron-metilo, mesosulfuron-metilo-sódico, yodosulfuron-metilo y yodosulfuron-metilo-sódico.

3. Combinaciones herbicidas según la reivindicación 1 o 2, que contienen adicionalmente uno o varios otros componentes del grupo que contiene principios activos agroquímicos de otro tipo, aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas.

20 4. Combinación herbicida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente una o varias sustancias protectoras.

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

6. Procedimiento según la reivindicación 5 para combatir selectivamente plantas dañinas en cultivos de plantas.

25 7. Procedimiento según la reivindicación 6 para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas monocotiledóneas.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, en el que los cultivos de plantas están modificados mediante ingeniería genética o se obtienen mediante selección de mutación.

9. Uso de la combinación herbicida definida según una de las reivindicaciones 1 a 4 para combatir plantas dañinas.