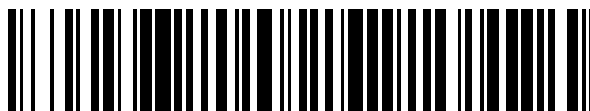


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 008**

51 Int. Cl.:

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2007 PCT/EP2007/009345**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008 WO08058622**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2007 E 07819388 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2091332**

54 Título: **Combinaciones de herbicidas que contienen amidosulfurón y un herbicida de piridina**

30 Prioridad:

13.11.2006 EP 06023578

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

20.10.2016

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MARCELES PALMA, VICTOR, JOSE;
EADIE, ALLAN y
BICKERS, UDO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 587 008 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinaciones de herbicidas que contienen amidosulfurón y un herbicida de piridina

La invención se basa en el campo técnico de los agentes fitoprotectores, que se pueden emplear contra plantas dañinas por ejemplo en cultivos de plantas y que como principios activos contienen una combinación de por lo menos dos herbicidas especiales.

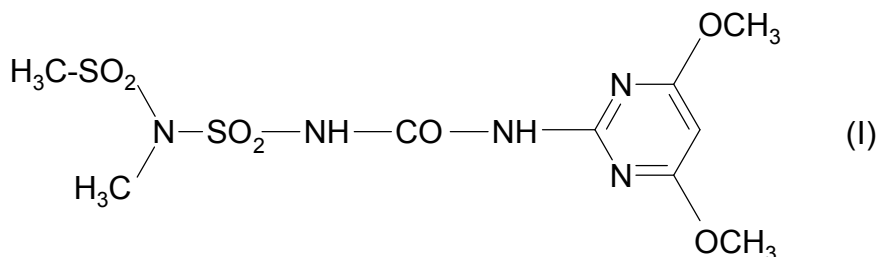
A partir del documento EP-A-131258 se conocen sulfonilureas y sus sales así como su uso como herbicidas y/o agentes reguladores del crecimiento de las plantas.

La eficacia de estos herbicidas contra plantas dañinas en los cultivos de plantas se encuentra situada en un alto nivel, pero depende en general de la cantidad de aplicación, de la respectiva forma de la formulación, de las plantas dañinas del espectro de plantas dañinas que en cada caso se tengan que combatir, así como de las circunstancias climáticas y del suelo, etc. Un criterio adicional es la duración del efecto o la velocidad de descomposición del herbicida. Han de tomarse en consideración eventualmente también modificaciones en la sensibilidad de las plantas dañinas, que pueden aparecer en el caso de un uso más largo de los herbicidas o de una manera limitada geográficamente. Las pérdidas de efecto en el caso de plantas dañinas individuales se pueden compensar sólo de una manera condicionada mediante mayores cantidades de aplicación de los herbicidas, por ejemplo puesto que con ello se empeora frecuentemente la selectividad de los herbicidas o no aparece una mejoría del efecto ni siquiera en el caso de una más alta cantidad de aplicación. Parcialmente, la selectividad en cultivos se puede mejorar mediante la adición de protectores. Generalmente subsiste, sin embargo, siempre una necesidad de métodos para conseguir el efecto herbicida con una menor cantidad de aplicación de principios activos. Una menor cantidad de aplicación no solamente reduce la cantidad necesaria para la aplicación de un principio activo, sino que por regla general reduce también la cantidad que se necesita de coadyuvantes de formulación. Ambos recursos disminuyen el gasto económico y mejoran la compatibilidad ecológica del tratamiento con herbicidas.

Una posibilidad para la mejora del perfil de aplicaciones de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios otros principios activos distintos. No obstante, en el caso del uso combinado de varios principios activos aparecen con relativa frecuencia fenómenos de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo una falta de estabilidad en una formulación conjunta, una descomposición de un principio activo o un antagonismo de los principios activos. Se desean, por el contrario, unas combinaciones de principios activos con un favorable perfil de efectos, una alta estabilidad y en lo posible un efecto reforzado sinérgicamente, que permita una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos que se han de combinar. De modo sorprendente se encontró ahora que determinados principios activos, del grupo de las sulfonilureas o sus sales en combinación con determinados herbicidas diferentes estructuralmente de las mismas, cooperan de un modo especialmente favorable, por ejemplo cuando se emplean en cultivos de plantas.

Son objeto de la invención por consiguiente combinaciones de herbicidas, que contienen unos componentes (A) y (B), significando

(A) uno o varios herbicidas de la fórmula (I) y sus sales,



y significando

(B) uno o varios herbicidas del grupo picloram y sus sales y ésteres y aminopiraldid y sus sales y ésteres. Compuestos (B) preferidos son (datos con el "common name" y una referencia, por ejemplo a partir del "The Pesticide Manual" 14ª edición, British Crop Protection Council 2006, abreviadamente "PM").

(B1) picloram, que en particular abarca también sus sales y ésteres (PM, páginas 838 - 840), por ejemplo ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-piridin-2-carboxílico (cantidad de aplicación por lo general: 20 - 300 g de PA/ha, de manera preferida 50 - 150 g de PA/ha; relación de cantidades de aplicación de A : B por lo general = 1 : 1 - 1 : 50, de manera preferida 1 : 2 - 1 : 10);

(B2) aminopiraldid, que en particular abarca también a sus sales y ésteres (PM, páginas 30 - 31), por ejemplo ácido 4-amino-3,6-dicloro-piridin-2-carboxílico (cantidad de aplicación por lo general: 10 - 200 g de PA/ha, de manera preferida 30 - 70 g de PA/ha; relación de cantidades de aplicación de A : B por lo general = 1 : 1 - 1 : 20, de manera preferida 1 : 1 - 1 : 5).

Componentes de mezcla (B) preferidos son picloram (B1.1), picloram-dimetilamonio (B1.2), picloram-isooctilo (B1.3), picloram-sodio (B1.4), picloram-potasio (B1.5), picloram-triisopropanolamonio (B1.6), picloram-trietanolamonio (= picloram-trolamina) (B1.7), picloram-triisopropilamonio (B1.8), aminopirialid (B2.1), aminopirialid-sodio (B2.2), aminopirialid-potasio (B2.3), aminopirialid-tri(2-hidroxipropil)amonio (B2.4).

- 5 Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención tienen un cierto contenido eficaz como herbicida de los componentes (A) y (B) y pueden contener otros componentes, por ejemplo principios activos agroquímicos de otro tipo y/o sustancias aditivas y/o coadyuvantes de formulación habituales en la protección de las plantas, o se pueden emplear en común con los mismos.

10 Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención presentan, en una forma de realización preferida, efectos sinérgicos. Los efectos sinérgicos se pueden observar por ejemplo en el caso de un esparcimiento en común de los principios activos (A) y (B), pero estos se pueden comprobar también con frecuencia incluso en el caso de una aplicación desfasada en el tiempo (disociación, en inglés *splitting*). Es posible también la aplicación de los herbicidas individuales o de las combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación en secuencia), por ejemplo según aplicaciones de preemergencia, seguidas por aplicaciones de postemergencia o por aplicaciones tempranas postemergencia, seguidas por aplicaciones en la postemergencia intermedias o tardías. Se prefiere en este contexto la aplicación en común, o la aplicación próxima en el tiempo, de los principios activos de la combinación de herbicidas de acuerdo con la invención.

15 Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los principios activos individuales, una más alta intensidad del efecto a igualdad de la cantidad de aplicación, el control de especies hasta ahora no abarcadas (lagunas de efecto), una prolongación del período de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y - como resultado para los usuarios - unos sistemas de combate de malezas, que son más ventajosos desde puntos de vista económicos y ecológicos.

20 La fórmula (I) mencionada, picloram y aminopirialid abarcan todos los estereoisómeros y sus mezclas, en particular también mezclas racémicas, y - siempre y cuando que sean posibles enantiómeros - el enantiómero que sea en cada caso biológicamente eficaz. Los compuestos de fórmula (I) pueden formar sales, por ejemplo aquellas en las cuales un átomo de hidrógeno está reemplazado por un catión apropiado en la agricultura. Estas sales son por ejemplo sales de metales, en particular sales de metales alcalinos o sales de metales alcalinotérreos, en particular sales de sodio y potasio, o también sales de amonio o sales con aminas orgánicas. Asimismo una formación de sales puede efectuarse mediante reacción por adición de un ácido con grupos de carácter básico, tales como por ejemplo amino y alquilamino. Ácidos apropiados para esto son ácidos inorgánicos y orgánicos fuertes, por ejemplo HCl, HBr, H₂SO₄ o HNO₃. Compuestos de la fórmula (I) y sus sales así como su preparación se describen por ejemplo en el documento EP-A-131258 y en el documento de patente de los EE.UU. US 4.718.937. Compuestos preferidos de la fórmula (I) y sus sales son 1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-3-metil-(metil)sulfamoil-urea (amidosulfurón, A1.1) y su sal de sodio (A1.2) (véanse por ejemplo el documento EP-A-131258 y PM, páginas 27-28).

25 Los principios activos mencionados de la fórmula (I) y sus sales pueden inhibir la enzima acetolactatosintasa (ALS) y por consiguiente la síntesis de proteínas en las plantas. La cantidad de aplicación de los principios activos de la fórmula (I) y de sus sales puede variar dentro de amplios intervalos, por ejemplo entre 1 g y 500 g de PA/ha (PA/ha significa "principio activo por hectárea" = referido al 100 % de principio activo). En el caso de aplicaciones con unas cantidades de aplicación de 10 g a 300 g de PA/ha de los principios activos de la fórmula (I) y sus sales, de manera preferida de los principios activos (A1.1), (A1.2), se combate según los procedimientos de preemergencia y postemergencia un espectro relativamente amplio de plantas dañinas. En el caso de las combinaciones de acuerdo con la invención las cantidades de aplicación están situadas por regla general más bajas, por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 200 g de PA/ha, de manera preferida de 1 a 120 g de PA/ha.

30 Cuando en el marco de esta descripción se utiliza la forma abreviada del nombre común de un principio activo, entonces con él están abarcados ésteres y sales e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular la forma o las formas habituales en el comercio, siempre y cuando que a partir de la conexión se establezca algo distinto. En el caso de sulfonamidas, tales como sulfonilureas, con las sales están abarcadas también las que resultan por intercambio de un átomo de hidrógeno junto al grupo sulfonamido por un catión.

35 Presentan un interés especial las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención con un contenido en los siguientes compuestos (A) + (B):

40 A1.1) + (B1.1), (A1.1) + (B1.2), (A1.1) + (B1.3), (A1.1) + (B1.4), (A1.1) + (B1.5), (A1.1) + (B1.6), (A1.1) + (B1.7), (A1.1) + (B1.8), (A1.1) + (B2.1), (A1.1) + (B2.2), (A1.1) + (B2.3), (A1.1) + (B2.4);

45 (A1.2) + (B1.1), (A1.2) + (B1.2), (A1.2) + (B1.3), (A1.2) + (B1.4), (A1.2) + (B1.5), (A1.2) + (B1.6), (A1.2) + (B1.7), (A1.2) + (B1.8), (A1.2) + (B2.1), (A1.2) + (B2.2), (A1.2) + (B2.3), (A1.2) + (B2.4).

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 contener principios activos agroquímicos con otra estructura distinta (principios activos (C)) por ejemplo del grupo los protectores, fungicidas, herbicidas, insecticidas y agentes reguladores del crecimiento de las plantas o sustancias aditivas y/o coadyuvantes de formulación habituales en la protección de las plantas o se pueden emplear en común con los mismos. Para tales combinaciones son válidas en primer término asimismo las condiciones preferentes explicadas seguidamente en particular para combinaciones de (A) + (B) de acuerdo con la invención, siempre y cuando que en las mismas estén contenidas las combinaciones de (A) + (B) de acuerdo con la invención, y en relación con la correspondiente combinación de (A) + (B). Son sustancias aditivas por ejemplo agentes fertilizantes y colorantes. Principios activos agroquímicos (C) preferidos son herbicidas y/o protectores.

Para la aplicación de la combinación de herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos de plantas puede ser conveniente, según sea el cultivo de plantas, a partir de determinadas cantidades de aplicación aplicar un protector (C), con el fin de reducir o evitar eventuales daños en la planta cultivada. Los siguientes conjuntos de compuestos son apropiados, por ejemplo, como protectores C :

- 15 a) Compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolina-3-carboxílico (S1), de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico (S1-1, mefenpir-dietilo), y compuestos afines, tal como se describen en el documento WO 91/07874 y en PM (páginas 594-595),
- 20 b) Derivados del ácido diclorofenilpirazol-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (S1-2), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(1,1-dimetil-etil)pirazol-3-carboxílico (S1-4), el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxílico (S1-5) y compuestos afines, tal como se describen en los documentos EP-A-333.131 y EP-A-269.806.
- 25 c) Compuestos del tipo de los ácidos triazol-carboxílicos (S1), de modo preferido compuestos tales como el fenclorazol, es decir el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-6) y compuestos afines (véanse los documentos EP-A-174.562 y EP-A-346.620);
- 30 d) Compuestos del tipo de los ácidos 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílicos, o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, de modo preferido compuestos tales como el éster etílico de ácido 5-(2,4-dicloro-bencil)-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-7) o el éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-8) y compuestos afines, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 91/08202, o el éster etílico de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-9, isoxadifen-etilo) o el éster n-propílico del mismo (S1-10) o el éster etílico de ácido 5-(4-fluoro-fenil)-5-fenil-2-isoxazolina-3-carboxílico (S1-11), tal como se describen en la solicitud de patente (documento WO-A-95/07897).
- 35 e) Compuestos del tipo de los ácidos 8-quinolinoxi-acéticos (S2), de modo preferido el éster (1-metil-hex-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-1, cloquintocet-mexilo, PM páginas 195-196), el éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-2), el éster 4-alil-oxi-butílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-3), el éster 1-alil-oxi-prop-2-ílico (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-4), el éster etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-5), el éster metílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-6), el éster alílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-7), el éster 2-(2-propiliden-iminooxi)-1-etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-8), el éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-9) y compuestos afines, tal como se describen en los documentos EP-A-86.750, EP-A-94.349 y EP-A-191.736 o EP-A-0.492.366.
- 40 f) Compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, de modo preferido compuestos tales como el éster dietílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, el éster dialílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, el éster metílico y etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico y compuestos afines, tal como se describen en el documento EP-A-0.582.198.
- 45 g) Principios activos del tipo de los derivados de los ácidos fenoxi-acético o -propiónico o de los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como por ejemplo (un éster de) ácido 2,4-dicloro-fenoxiacético (2,4-D), (un éster) de ácido 4-cloro-2-metil-fenoxi-propiónico (mecoprop), MCPA o (un éster de) ácido 3,6-dicloro-2-metoxi-benzoico (dicamba).
- 50 h) Principios activos del tipo de las pirimidinas, tales como "fenclorim" (PM, páginas 386-387) (= 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina),
- 55 i) Principios activos del tipo de las dicloroacetamidas, que se utilizan frecuentemente como protectores para antes del brote (protectores activos en el suelo), tales como por ejemplo "diclormid" (PM, páginas 270-271) (= N,N-dialil-2,2-dicloro-acetamida), "R-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de la empres Stauffer), "benoxacor" (PM, páginas 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),

5 "diclonon" o ABAS145138" o ALAB145138" (= (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diaza-biciclo[4.3.0]nonano de la empresa BASF) y "furlazol" o AMON 13900" (véase PM, páginas 482-483) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetil-oxazolidona)

j) Principios activos del tipo de los derivados de dicloroacetona, tales como por ejemplo
AMG 191" (CAS-Nº de Reg. 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de la empresa Nitrokemia),

10 k) Principios activos del tipo de los oxiimino - compuestos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como por ejemplo

"oxabetrinil" (PM, página 689) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino(fenil)-acetoniitrilo), que es conocido como protector y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolaclor,

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

"ciometrinil" o "CGA-43089" (PM, página 983) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)-acetoniitrilo), que es conocido como protector y agente desinfectante de semillas contra daños causados por el metolaclor,

20 l) Principios activos del tipo de los ésteres de ácidos tiazol-carboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como por ejemplo

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

25 m) Principios activos del tipo de los derivados de ácidos naftaleno-dicarboxílicos, que son conocidos como agentes desinfectantes de semillas, tales como por ejemplo

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

30 n) Principios activos del tipo de derivados de ácido cromano-acético, tales como por ejemplo
ACL 304415" (CAS-Nº de Reg. 31541-57-8) (= ácido 2-(4-carboxi-croman-4-il)-acético de la empresa American Cyanamid),

o) Principios activos, que junto a un efecto herbicida contra plantas dañinas, también presentan un efecto como protector en plantas de cultivo, tales como por ejemplo

35 "dimepiperato" o AMY-93" (PM, páginas 302-303) (= éster S-1-metil-1-fenil-etílico de ácido piperidina-1-tiocarboxílico),

"daimurón" o ASK 23" (PM, página 247) (= 1-(1-metil-1-fenil-etil)-3-p-tolil-urea),

"cumilurón" = AJC-940" (= 3-(2-cloro-fenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea, véase el documento JP-A-60087254),

40 "metoxifenona" o ANK 049" (= 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona),

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

45 Herbicidas (C) preferidos son yodosulfurón y sus sales y ésteres (C1), por ejemplo yodosulfurón-metil-sodio (C1.1), bromoxinil y sus sales y ésteres (C2), por ejemplo bromoxinil-octanoato (C2.1), bromoxinil-heptanoato (C2.2), bromoxinil-sodio (C2.3), bromoxinil-potasio (C2.4), ioxinil y sus sales y ésteres (C3), por ejemplo ioxinil-sodio (C3.1), ioxinil-octanoato (C3.2), metribuzin (C4), propoxicarbazona y sus sales y ésteres (C5), por ejemplo propoxicarbazona-sodio (C5.1), etofumesato (C6), diflufenican (C7), etoxisulfurón y sus sales y ésteres (C8), por ejemplo etoxisulfurón (C8.1).

Combinaciones de herbicidas de este tipo, especialmente preferidas, son:

50 (A1.1) + (B1.1) + (C1.1), (A1.1) + (B1.2) + (C1.1), (A1.1) + (B1.3) + (C1.1),
(A1.1) + (B1.4) + (C1.1), (A1.1) + (B1.5) + (C1.1), (A1.1) + (B1.6) + (C1.1),
(A1.1) + (B1.7) + (C1.1), (A1.1) + (B1.8) + (C1.1), (A1.1) + (B2.1) + (C1.1),
(A1.1) + (B2.2) + (C1.1), (A1.1) + (B2.3) + (C1.1), (A1.1) + (B2.4) + (C1.1);

55 (A1.2) + (B1.1) + (C1.1), (A1.2) + (B1.2) + (C1.1), (A1.2) + (B1.3) + (C1.1),
(A1.2) + (B1.4) + (C1.1), (A1.2) + (B1.5) + (C1.1), (A1.2) + (B1.6) + (C1.1),
(A1.2) + (B1.7) + (C1.1), (A1.2) + (B1.8) + (C1.1), (A1.2) + (B2.1) + (C1.1),
(A1.2) + (B2.2) + (C1.1), (A1.2) + (B2.3) + (C1.1), (A1.2) + (B2.4) + (C1.1);

(A1.1) + (B1.1) + (C2.1), (A1.1) + (B1.2) + (C2.1), (A1.1) + (B1.3) + (C2.1),
(A1.1) + (B1.4) + (C2.1), (A1.1) + (B1.5) + (C2.1), (A1.1) + (B1.6) + (C2.1),

ES 2 587 008 T3

- (A1.1) + (B1.1) + (C5.1), (A1.1) + (B1.2) + (C5.1), (A1.1) + (B1.3) + (C5.1),
 (A1.1) + (B1.4) + (C5.1), (A1.1) + (B1.5) + (C5.1), (A1.1) + (B1.6) + (C5.1),
 (A1.1) + (B1.7) + (C5.1), (A1.1) + (B1.8) + (C5.1), (A1.1) + (B2.1) + (C5.1),
 (A1.1) + (B2.2) + (C5.1), (A1.1) + (B2.3) + (C5.1), (A1.1) + (B2.4) + (C5.1);
- 5 (A1.2) + (B1.1) + (C5.1), (A1.2) + (B1.2) + (C5.1), (A1.2) + (B1.3) + (C5.1),
 (A1.2) + (B1.4) + (C5.1), (A1.2) + (B1.5) + (C5.1), (A1.2) + (B1.6) + (C5.1),
 (A1.2) + (B1.7) + (C5.1), (A1.2) + (B1.8) + (C5.1), (A1.2) + (B2.1) + (C5.1),
 (A1.2) + (B2.2) + (C5.1), (A1.2) + (B2.3) + (C5.1), (A1.2) + (B2.4) + (C5.1);
- 10 (A1.1) + (B1.1) + (C6), (A1.1) + (B1.2) + (C6), (A1.1) + (B1.3) + (C6),
 (A1.1) + (B1.4) + (C6), (A1.1) + (B1.5) + (C6), (A1.1) + (B1.6) + (C6),
 (A1.1) + (B1.7) + (C6), (A1.1) + (B1.8) + (C6), (A1.1) + (B2.1) + (C6),
 (A1.1) + (B2.2) + (C6), (A1.1) + (B2.3) + (C6), (A1.1) + (B2.4) + (C6);
- 15 (A1.2) + (B1.1) + (C6), (A1.2) + (B1.2) + (C6), (A1.2) + (B1.3) + (C6),
 (A1.2) + (B1.4) + (C6), (A1.2) + (B1.5) + (C6), (A1.2) + (B1.6) + (C6),
 (A1.2) + (B1.7) + (C6), (A1.2) + (B1.8) + (C6), (A1.2) + (B2.1) + (C6),
 (A1.2) + (B2.2) + (C6), (A1.2) + (B2.3) + (C6), (A1.2) + (B2.4) + (C6);
- 20 (A1.1) + (B1.1) + (C7), (A1.1) + (B1.2) + (C7), (A1.1) + (B1.3) + (C7),
 (A1.1) + (B1.4) + (C7), (A1.1) + (B1.5) + (C7), (A1.1) + (B1.6) + (C7),
 (A1.1) + (B1.7) + (C7), (A1.1) + (B1.8) + (C7), (A1.1) + (B2.1) + (C7),
 (A1.1) + (B2.2) + (C7), (A1.1) + (B2.3) + (C7), (A1.1) + (B2.4) + (C7);
- (A1.2) + (B1.1) + (C7), (A1.2) + (B1.2) + (C7), (A1.2) + (B1.3) + (C7),
 (A1.2) + (B1.4) + (C7), (A1.2) + (B1.5) + (C7), (A1.2) + (B1.6) + (C7),
 (A1.2) + (B1.7) + (C7), (A1.2) + (B1.8) + (C7), (A1.2) + (B2.1) + (C7),
 (A1.2) + (B2.2) + (C7), (A1.2) + (B2.3) + (C7), (A1.2) + (B2.4) + (C7);
- 25 (A1.1) + (B1.1) + (C8.1), (A1.1) + (B1.2) + (C8.1), (A1.1) + (B1.3) + (C8.1),
 (A1.1) + (B1.4) + (C8.1), (A1.1) + (B1.5) + (C8.1), (A1.1) + (B1.6) + (C8.1),
 (A1.1) + (B1.7) + (C8.1), (A1.1) + (B1.8) + (C8.1), (A1.1) + (B2.1) + (C8.1),
 (A1.1) + (B2.2) + (C8.1), (A1.1) + (B2.3) + (C8.1), (A1.1) + (B2.4) + (C8.1);
- 30 (A1.2) + (B1.1) + (C8.1), (A1.2) + (B1.2) + (C8.1), (A1.2) + (B1.3) + (C8.1),
 (A1.2) + (B1.4) + (C8.1), (A1.2) + (B1.5) + (C8.1), (A1.2) + (B1.6) + (C8.1),
 (A1.2) + (B1.7) + (C8.1), (A1.2) + (B1.8) + (C8.1), (A1.2) + (B2.1) + (C8.1),
 (A1.2) + (B2.2) + (C8.1), (A1.2) + (B2.3) + (C8.1), (A1.2) + (B2.4) + (C8.1).
- 35 En este contexto se prefieren en cada caso los intervalos de cantidades y las relaciones de cantidades de aplicación,
 que arriba se mencionan. Además de esto, cada una de las combinaciones de a 2 y de a 3 puede contener uno o
 varios protectores, en particular un protector tal como mefenpir-dietilo (S1-1), isoxadifen-etilo (S1-9), cloquintocet-
 mexilo (S2-1) y cipsosulfamida (S3-1), por ejemplo:
- 40 (A1.1) + (B1.1) + (S1-1), (A1.1) + (B1.2) + (S1-1), (A1.1) + (B1.3) + (S1-1),
 (A1.1) + (B1.4) + (S1-1), (A1.1) + (B1.5) + (S1-1), (A1.1) + (B1.6) + (S1-1),
 (A1.1) + (B1.7) + (S1-1), (A1.1) + (B1.8) + (S1-1), (A1.1) + (B2.1) + (S1-1),
 (A1.1) + (B2.2) + (S1-1), (A1.1) + (B2.3) + (S1-1), (A1.1) + (B2.4) + (S1-1);
- (A1.1) + (B1.1) + (S1-9), (A1.1) + (B1.2) + (S1-9), (A1.1) + (B1.3) + (S1-9),
 (A1.1) + (B1.4) + (S1-9), (A1.1) + (B1.5) + (S1-9), (A1.1) + (B1.6) + (S1-9),
 (A1.1) + (B1.7) + (S1-9), (A1.1) + (B1.8) + (S1-9), (A1.1) + (B2.1) + (S1-9),
 (A1.1) + (B2.2) + (S1-9), (A1.1) + (B2.3) + (S1-9), (A1.1) + (B2.4) + (S1-9);
- 45 (A1.1) + (B1.1) + (S2-1), (A1.1) + (B1.2) + (S2-1), (A1.1) + (B1.3) + (S2-1),
 (A1.1) + (B1.4) + (S2-1), (A1.1) + (B1.5) + (S2-1), (A1.1) + (B1.6) + (S2-1),
 (A1.1) + (B1.7) + (S2-1), (A1.1) + (B1.8) + (S2-1), (A1.1) + (B2.1) + (S2-1),
 (A1.1) + (B2.2) + (S2-1), (A1.1) + (B2.3) + (S2-1), (A1.1) + (B2.4) + (S2-1);
- 50 (A1.1) + (B1.1) + (S3-1), (A1.1) + (B1.2) + (S3-1), (A1.1) + (B1.3) + (S3-1),
 (A1.1) + (B1.4) + (S3-1), (A1.1) + (B1.5) + (S3-1), (A1.1) + (B1.6) + (S3-1),
 (A1.1) + (B1.7) + (S3-1), (A1.1) + (B1.8) + (S3-1), (A1.1) + (B2.1) + (S3-1),
 (A1.1) + (B2.2) + (S3-1), (A1.1) + (B2.3) + (S3-1), (A1.1) + (B2.4) + (S3-1);
- 55 (A1.2) + (B1.1) + (S1-1), (A1.2) + (B1.2) + (S1-1), (A1.2) + (B1.3) + (S1-1),
 (A1.2) + (B1.4) + (S1-1), (A1.2) + (B1.5) + (S1-1), (A1.2) + (B1.6) + (S1-1),
 (A1.2) + (B1.7) + (S1-1), (A1.2) + (B1.8) + (S1-1), (A1.2) + (B2.1) + (S1-1),

(A1.2) + (B1.5) + (S3-1) + (C1.1), (A1.2) + (B1.6) + (S3-1) + (C1.1),
 (A1.2) + (B1.7) + (S3-1) + (C1.1), (A1.2) + (B1.8) + (S3-1) + (C1.1),
 (A1.2) + (B2.1) + (S3-1) + (C1.1), (A1.2) + (B2.2) + (S3-1) + (C1.1),
 (A1.2) + (B2.3) + (S3-1) + (C1.1), (A1.2) + (B2.4) + (S3-1) + (C1.1).

- 5 Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención (= agentes herbicidas) tienen una actividad herbicida excelente contra un amplio espectro de plantas dañinas económicamente importantes. En este contexto, las sustancias se pueden esparcir según los procedimientos de antes de la siembra, de preemergencia y/o postemergencia, por ejemplo en común o por separado. Se prefiere la aplicación según el procedimiento de postemergencia o según el procedimiento de preemergencia temprano.
- 10 En detalle, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas dicotiledóneas, que se pueden combatir mediante las combinaciones de acuerdo con la invención, sin que por la mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies: *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp. wie *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. und *Viola* spp.,
 15 *Xanthium* spp., auf der annuellen Seite sowie *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en el caso de las malezas perennes, así como *Acacia* spp., *Acalypha acalopecurus*, *Ageratum conyzoides*, *Ammis majus*, *Apium leptophyllum*, *Asclepias curassavica*, *Baccharis coridifolia*, *Bauhinia* spp. , *Baltimora recta*, *Boehmeria niveam*, *Bowlesia incana*, *Cassia occidentalis*, *Carduus acanthoides*, *Cassia tora*, *Chamaecryta trichopoda*, *Cirsium vulgare*, *Cleome viscosa*, *Clidemia hirta*, *Conyza bonariensis*, *Coronopus didimus*, *Crotalaria* spp., *Eclipta alba*, *Elephantopus spicatus*,
 20 *Eupatorium squalidum*, *Euphorbia* spp. *Fumaria capriolata*, *Fumaria officinalis*, *Gamochoaeta spicata*, *Gnaphallium* spp., *Heliconia bijai*, *Hyptis suaveolens*, *Lantana camara*, *Lippia nudiflora*, *Ludwigia octovalvis*, *Malva* spp., *Melampodium* spp., *Mimosa* spp., *Mucuna pruriens*, *Nephrolepsis* spp., *Pachira odorata*, *Petiveria alleacea*, *Phitecollobium* spp , *Pisonia aculeata* , *Plantago lanceolata*, *Plantago major*, *Priva lapulacea*, *Prosopis juliflora*, *Pteridium aquilinum*, *Rauvolfia tetraphylla* , *Ricinus comunis*, *Scleria pterota*, *Senecio brasiliensis*, *Senna obtusifolia*,
 25 *Silibum marianun*, *Tecoma stans*, *Thalia geniculata* , *Vernonia* spp., *Viguiera dentata*, *Wissadula amplissima*.

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

- 30 En el caso de la aplicación de los principios activos sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de postemergencia, aparece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento, y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación, o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina de un modo muy temprano y persistente una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas de cultivo.
- 35 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se distinguen por un efecto herbicida que se inicia rápidamente y es largamente persistente. La resistencia a la lluvia de los principios activos en las combinaciones de acuerdo con la invención es por regla general favorable. Como ventaja especial pasa a ponderarse el hecho de que las dosificaciones de compuestos (A) y (B) utilizadas y eficaces en las combinaciones se pueden ajustar tan pequeñas, que su efecto sobre el suelo es óptimamente bajo. Por consiguiente, su empleo no sólo es posible por primera vez
 40 en cultivos sensibles, sino que se evitan prácticamente contaminaciones de las aguas subterráneas. Por medio de la combinación de acuerdo con la invención de herbicidas, se hace posible una reducción considerable de la necesaria cantidad a consumir de los principios activos.

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

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

- 55 Aún cuando las combinaciones de acuerdo con la invención presentan una excelente actividad herbicida frente a plantas dañinas, las plantas de cultivo son dañadas sólo insignificadamente o no son dañadas en absoluto.

Además de esto, las combinaciones de acuerdo con la invención presentan en parte sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de las plantas de cultivo. Ellos intervienen en el metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo, y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre ciertas

sustancias constitutivas de las plantas y para el facilitamiento de las cosechas, tal como por ejemplo por provocación de una desecación y de un sofocamiento del crecimiento. Además, ellos se adecuan también para la regulación y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar en tal caso a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran cometido en los casos de muchos cultivos de plantas mono- y dicotiledóneas, puesto que con ello se pueden disminuir o impedir totalmente pérdidas de cosecha durante el almacenamiento.

A causa de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, las combinaciones de acuerdo con la invención se pueden emplear también para combatir plantas dañinas en plantas de cultivo modificadas por ingeniería genética u obtenidas mediante selección por mutación. Estas plantas de cultivo se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, tales como resistencias frente a agentes herbicidas, o resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen por ejemplo al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para el almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen por ejemplo plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o con una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

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

- modificaciones por ingeniería genética de plantas de cultivo, con la finalidad de conseguir una modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo, documentos WO 92/11376, WO 92/14827 y WO 91/19806),
- plantas de cultivo transgénicas, que presentan resistencias contra otros herbicidas, por ejemplo contra sulfonilureas (documentos EP-A-0257993 y US-A-5013659),
- plantas de cultivo transgénicas, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas de Bt), que hacen que las plantas se vuelvan resistentes contra determinadas plagas (documentos EP-A-0142924, EP-A-0193259),
- plantas de cultivo transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/13972).

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

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

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

Para esto se pueden utilizar, por una parte, moléculas de ADN, que abarcan la secuencia codificadora total de un producto génico, inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes, así como también moléculas de ADN, que abarcan solamente ciertas partes de la secuencia codificadora, teniendo estas partes que ser lo suficientemente largas como para producir en las células un efecto antisentido. Es posible también el uso de secuencias de ADN, que presentan un alto grado de homología con respecto a las secuencias codificadoras de un producto génico, pero no son totalmente idénticas. En el caso de la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento arbitrario de la célula vegetal. Sin embargo, con el fin de conseguir la localización en un compartimiento determinado, por ejemplo la región codificadora se puede reunir con secuencias de ADN, que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Tales secuencias son conocidas para un experto en la especialidad (véanse por ejemplo las citas de Braun y colaboradores, *EMBO J.* 11 (1992), 3.219-3.227; Wolter y colaboradores, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 85 (1988), 846-850; Sonnewald y colaboradores, *Plant J.* 1 (1991) 95-106).

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas completas. En el caso de las plantas transgénicas, se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal arbitraria, es decir plantas tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas. De esta manera, se pueden obtener

plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas, mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

5 Es objeto de la presente invención, además, además un procedimiento para combatir una vegetación indeseada de plantas, preferiblemente en cultivos de plantas tales como cultivos de plantas monocotiledóneas o dicotiledóneas, por ejemplo cultivos pratenses, cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de modo preferido en cultivos de plantas monocotiledóneas tales como cultivos pratenses o de cereales, (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz y mijo), realizándose que se aplican uno o varios herbicidas del tipo (A) con uno o varios herbicidas del tipo (B) en común o por separado, 10 sobre las plantas dañinas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas, o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo la superficie de cultivación o la superficie pratense.

Es especialmente preferido el empleo de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos pratenses, en particular cultivos de gramíneas tales como Gras spp. (especies de) hierba perenne natural, *Brachiaria* (brizantha, ruziziensis, decumbens), *Panicum maximum*, *Cynodon plectostachyum*, *Andropogum gayanus*, 15 *Dichanthium Aristatum*, *Digitaria decumbens* (Pangola), *Panicum maximum*, *Medicago sativa* (alfalfa), *Trifolium pratense*, *Trifolium repens*, *Melilotus officinalis*, *Lotus corniculatus*, *Lotus tenuis*, *Bromus unioloides*, *Colium spp.* une, *Lolium multiflorum* o *Lolium perenne*, *Festuca arynacea*, *Dactylis glomerata*, *Phalaris bulbosa*, *Agropirum repens*.

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

20 Es objeto de la invención también el uso de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención para combatir plantas dañinas, de manera preferida en cultivos de plantas .

Las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se pueden presentar tanto como formulaciones mixtas de los componentes (A) y (B), eventualmente con otros principios activos agroquímicos, sustancias aditivas y/o habituales coadyuvantes de formulación, que luego, diluidas con agua de un modo usual, se llevan a la aplicación, o, 25 como las denominadas mezclas en depósito, se preparan por dilución en común con agua de los componentes formulados por separado o parcialmente formulados por separado..

Los componentes (A) y (B) o sus combinaciones se pueden formular de diferente manera, dependiendo de cuáles sean los parámetros biológicos y/o químico-físicos que estén preestablecidos. Como posibilidades generales de formulación entran en cuestión, por ejemplo: polvos para proyectar (WP), concentrados solubles en agua, 30 concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones atomizables, concentrados para suspensión (SC), dispersiones sobre la base de aceites o de agua tales como concentrados para suspensión en aceites (OD), suspoemulsiones, agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento, o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones ULV (de volumen ultra-bajo), 35 microcápsulas o ceras.

Los tipos individuales de formulaciones son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras de: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser, Múnich, 4ª edición de 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations" (Formulaciones plaguicidas), Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd, 40 Londres.

Los necesarios agentes coadyuvantes para formulaciones, tales como materiales inertes, agentes tensioactivos, disolventes y otros materiales aditivos, son asimismo conocidos y se describen por ejemplo en las obras de: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers" (Manual de diluyentes y vehículos para polvos finos insecticidas), 2ª edición, Darland Books, Caldwell N. J.; H.v. Olphen "Introduction to Clay Colloid Chemistry" (Introducción a la química de los coloides de arcillas), 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide" (Guía de disolventes), 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Enciclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. 45 Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otros principios activos agroquímicos, tales como otros herbicidas, fungicidas, insecticidas, así como protectores, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como una mezcla en depósito.

55 Los polvos para proyectar (polvos humectables) son formulaciones dispersables uniformemente en agua que, junto a la principio activo, aparte de una sustancia diluyente o inerte, contienen además todavía agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), por ejemplo alquil-fenoles poli(oxietilados), alcoholes grasos o aminas grasas poli(oxietilados/as), alcanos-sulfonatos o alquil-benceno-sulfonatos, una sal de

sodio de un ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido dibutilnaftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico.

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

10 Los agentes para espolvorear se obtienen mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

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

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

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

30 Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos habituales, tales como desecación por atomización, granulación en lecho fluidizado, granulación en bandejas, mezcladura con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin ningún material inerte sólido. Para la producción de granulados en bandejas, en lecho fluidizado, en extrusor y por proyección véanse por ejemplo los procedimientos expuestos en las obras "Spray-Drying Handbook" (Manual del secado por atomización), 3ª edición de 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration" (Aglomeración), Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook" (Manual del ingeniero químico de Perry), 5ª edición, McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

35 De manera preferida las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se formulan en forma de un concentrado para suspensión en aceites (OD). Los concentrados para suspensión en aceites contienen por ejemplo

- a) por lo menos uno de los herbicidas (A) y (B), en forma suspendida,
- b) uno o varios disolventes orgánicos,
- c) opcionalmente uno o varios sulfosuccinatos,
- 40 d) opcionalmente uno o varios principios activos agroquímicos diferentes de a),
- e) opcionalmente una o varias sales inorgánicas, y
- f) opcionalmente sustancias coadyuvantes y aditivas habituales.

45 Por el concepto de concentrado para suspensión en aceites (OD) se entiende un concentrado para suspensión a base de disolventes orgánicos. En este caso, uno o varios principios activos se suspenden en el disolvente orgánico, otros principios activos pueden estar disueltos en el disolvente orgánico.

50 Los principios activos herbicidas a) están contenidos en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención por lo general en unas proporciones de 0,01 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 30 % en peso, en este caso, el dato "% en peso" se refiere aquí y en toda la descripción, cuando no se define de otro modo, al peso relativo del respectivo componente, referido al peso total de la formulación. Como herbicidas a) están suspendidos preferentemente (A1.1) y (A1.2), los ácidos libres y las sales de (B1), (B2), así como de (C1), (C4), (C5), (C7), (C8) y los ácidos libres de (C2) y (C3).

Como disolventes orgánicos (componentes b) se tienen en cuenta por ejemplo:

- 1) hidrocarburos que pueden estar sin sustituir o sustituidos, por ejemplo
 - 1a) hidrocarburos aromáticos, por ejemplo

- bencenos sustituidos una vez o múltiples veces con alquilo, tales como tolueno, xilenos, mesitileno, etilbenceno o
 - naftalenos sustituidos una vez o múltiples veces con alquilo, tales como 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno o dimetil-naftaleno, u
 - 5 • otros hidrocarburos aromáticos que se derivan del benceno, tales como indano o Tetralina®. o
 - mezclas de de los mismos,
- 1b) hidrocarburos alifáticos, por ejemplo
- compuestos alifáticos lineales o ramificados, por ejemplo de la fórmula general C_nH_{2n+2} , tales como pentano, hexano, octano, 2-metil-butano o 2,2,4-trimetil-pentano, o
 - 10 • compuestos alifáticos cíclicos, eventualmente sustituidos con alquilo, tales como ciclohexano o metil-ciclopentano, o mezclas de los mismos, tales como disolventes de la serie de Exxso®D, de la serie de Isopar® o la serie de Bayol®, por ejemplo Bayol®82 (de ExxonMobil Chemicals) o de la serie de Isane®IP o de la serie de Hydroseal®G (de TotalFinaElf),
- 1c) mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como disolventes de la serie de Solvesso®, por ejemplo Solvesso®100, Solvesso®150 o Solvesso®200 (de ExxonMobil Chemicals), de la serie de Solvarex®/Solvaro® (de TotalFinaElf) o de la serie de Caromax®, por ejemplo Caromax®28 (de Petrochem Carless), o
- 1d) hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, tales como clorobenceno o cloruro de metileno, o
- 20 2) disolventes polares, por ejemplo disolventes polares apróticos, tales como éteres completos y éteres completos de ácidos alcanóicos de C_1 - C_9 , que pueden ser mono-, di- o poli-funcionales, por ejemplo los éteres y éteres con alcoholes alquílicos de C_1 - C_{18} , cetonas con pequeña tendencia a la tautomería, éteres de ácidos de fósforo, amidas, nitrilos o sulfonas, por ejemplo adipato de diisobutilo, Rhodiasolv® RPDE (de Rhodia), ciclohexanona, Jeffsol®PC (de Hunstman), γ -butirolactona, N-metil-pirrolidona, dimetil-sulfóxido, acetonitrilo,
- 25 tributil-fosfatama o de la serie de Hostarex®PO (de Clariant), o disolventes polares próticos, tales como alcoholes, aminas o ácidos carboxílicos. Los alcoholes, las aminas o los ácidos carboxílicos tienen de manera preferida de 1 a 18 átomos de C y pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, pueden contener eventualmente heteroátomos y pueden estar funcionalizados una vez o múltiples veces. Ejemplos de alcoholes son alcoholes de C_1 - C_{10} monofuncionales tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, heptanol, octanol, isooctanol o fenol, o polioles tales como glicerol o poliglicoles, obtenibles comercialmente por ejemplo como los de la serie de Exxal® (de ExxonMobil), Agrisynth®PA (de ISP), de la serie de Arcosolv® (de Lyondell Chemical) o Nacol® 6-98 (de DEA). Ejemplos de aminas son dietil-amina, hexil-amina o anilina. Ejemplos de ácidos carboxílicos son ácido adípico y monoésteres de ácido adípico.
- 3) Ésteres de ácidos grasos, por ejemplo de origen natural, por ejemplo aceites naturales tales como aceites animales o aceites vegetales, o de origen sintético, por ejemplo de la serie de Edenor®, por ejemplo Edenor®MEPa o Edenor®MESU o de la serie de Agnique®ME o de la serie de Agnique®AE (de Cognis), de la serie de Salim®ME (de Salim), de la serie de Radia®, por ejemplo Radia®30167 (de ICI), de la serie de Prilube®, por ejemplo Prilube®1530 (de Petrofina), de la serie de Stepan®C (de Stepan) o de la serie de Witconol®23 (de Witco). Los ésteres de ácidos grasos son, de manera preferida, ésteres de ácidos grasos de C_{10} - C_{22} , preferentemente de C_{12} - C_{20} . Los ésteres de ácidos grasos de C_{10} - C_{22} son por ejemplo ésteres de ácidos grasos de C_{10} - C_{22} insaturados o saturados, en particular con un número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos de C_{18} , tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.
- 45 Ejemplos de ésteres de ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos de C_{10} - C_{22} , son ésteres de glicerol y glicol con ácidos grasos, tales como ácidos grasos de C_{10} - C_{22} , o sus productos de transesterificación, por ejemplo ésteres alquílicos con ácidos grasos, tales como ésteres con ácidos grasos de C_{10} - C_{22} de alquilo de C_1 - C_{20} , tal como se pueden obtener por ejemplo por transesterificación de los antes mencionados ésteres con ácidos grasos de glicerol o glicol, tales como ésteres con ácidos grasos de C_{10} - C_{22} de alcoholes de C_1 - C_{20} (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tales como los que se describen por ejemplo en la obra Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme Stuttgart.
- 50 Como ésteres alquílicos de ácidos grasos, tales como ésteres con ácidos grasos de C_{10} - C_{22} de alquilo de C_1 - C_{20} , se prefieren los ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres butílicos, ésteres 2-etil-hexílicos y ésteres dodecílicos. Como ésteres con ácidos grasos de glicol y glicerol, tales como ésteres de ácidos grasos de C_{10} - C_{22} , son preferidos los ésteres de glicol y ésteres de glicerol uniformes o mixtos con ácidos grasos de C_{10} - C_{22} , en particular con los ácidos grasos que tienen un número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos de C_{18} tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.
- 55

Los aceites animales b) son generalmente conocidos y obtenibles comercialmente. Bajo el concepto de aceites animales en el sentido de la presente invención se entienden por ejemplo aceites de origen animal, tales como aceite de ballena, aceite de hígado de bacalao, aceite de almizcle o aceite de visón.

5 Los aceites vegetales b) son generalmente conocidos y obtenibles comercialmente. Bajo el concepto de aceites vegetales en el sentido de la presente invención, se entienden por ejemplo aceites procedentes de especies vegetales suministradoras de aceite, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular aceite de colza, entendiéndose dentro de los aceites vegetales también sus productos de esterificación, por ejemplo ésteres alquílicos, tales como un éster metílico de aceite de colza o un éster etílico de aceite de colza.

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

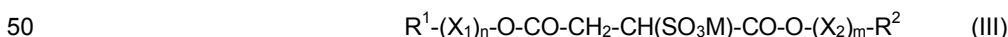
15 Ejemplos de aceites vegetales son ésteres con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ de glicerol o glicol con los ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, o ésteres con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ de alquilo de C₁-C₂₀, tal como los que se pueden obtener por ejemplo por transesterificación de los mencionados ésteres con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ de glicerol o glicol con alcoholes de C₁-C₂₀ (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tales como los que se describen por ejemplo en la obra Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme Stuttgart.

20 Los aceites vegetales pueden estar contenidos en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, por ejemplo en forma de aceites vegetales obtenibles comercialmente, en particular aceites de colza tales como un éster metílico de aceite de colza, por ejemplo Phytorob®B (de Novance, Francia), Edenor®MESU y de la serie de Agnique®ME (de Cognis, Alemania), de la serie de Radia® (de ICI), de la serie de Prilube® (de Petrofina), o un biodiésel, o en forma de sustancias aditivas para formulaciones, que contienen aceites vegetales obtenibles comercialmente, en particular las constituidas sobre la base de aceites de colza tales como el éster metílico de aceite de colza, por ejemplo Hasten® (de Victorian Chemical Company, Australia, seguidamente denominado Hasten, componente principal: un éster etílico de aceite de colza), Actirob® (de Novance, Francia, seguidamente denominado ActirobB, componente principal: un éster metílico de aceite de colza, Rako-Binol® (de Bayer AG, Alemania, seguidamente denominado Rako-Binol, componente principal: aceite de colza), Renol® (de Stefes, Alemania, seguidamente denominado Renol, componente de aceite vegetal: un éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero® (de Stefes, Alemania, seguidamente denominado Mero, componente principal: un éster metílico de aceite de colza).

35 Ejemplos de ésteres de ácidos grasos sintéticos son por ejemplo los que se derivan de ácidos grasos con un número impar de átomos de carbono, tales como ésteres de ácidos grasos de C₁₁-C₂₁. Disolventes orgánicos preferidos son hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y ésteres de ácidos grasos tales como aceites vegetales, tales como triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de C, que pueden ser tanto saturados como también insaturados, lineales o ramificados, y eventualmente pueden llevar otros grupos funcionales, tales como aceite de germen de maíz, aceite de colza, aceite de semillas de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, y sus productos de transesterificación tales como ésteres alquílicos de ácidos grasos, así como mezclas de los mismos.

40 Los disolventes pueden estar contenidos solos o en una mezcla. La proporción total de disolvente en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, está situada por lo general entre 5 y 95 % en peso, de manera preferida en el intervalo entre 20 y 80 % en peso. La proporción de disolventes polares, tales como polares apróticos, está situada por lo general por debajo de 20 % en peso, de manera preferida en el intervalo de 0 a 10 % en peso.

Los sulfosuccinatos contenidos opcionalmente en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, (componente c) pueden ser por ejemplo mono- o di-ésteres del ácido sulfosuccínico, preferiblemente los de la fórmula general (III)



en la que

R¹ significa H o un radical hidrocarburo de C₁-C₃₀ sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de C₁-C₃₀ o alquilarilo de C₇-C₃₀,
 R² significa H o un radical hidrocarburo de C₁-C₃₀ sin sustituir o sustituido, tal como alquilo de C₁-C₃₀ o alquilarilo de C₇-C₃₀, o es un catión, por ejemplo un catión de un metal, tal como un catión de un metal alcalino o alcalino-térreo, o un catión de amonio tal como un catión de NH₄, alquil-, alquilaril- o poli(arilalquil)fenil-amonio,

X^1, X^2 independientemente uno de otro, iguales o diferentes, significan una unidad espaciadora tal como una unidad de poliéter o una unidad de poliéster,
 n, m independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son cero o 1, preferiblemente son cero, y
 M es un catión, por ejemplo un catión de un metal, tal como un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo o un catión de amonio tal como un catión de NH_4 , alquil-, alquilaril- o poli(arilalquil)-fenil-amonio.

Se prefieren sulfosuccinatos de la fórmula (III), en la que R^1 y R^2 , independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son radicales alquilo de C_1 - C_{20} , preferiblemente de C_4 - C_{18} lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, tales como radicales metilo, etilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo tal como 2-etil-hexilo, decilo, tridecilo u octadecilo, o R^1 y R^2 son radicales alquilarilo de C_7 - C_{20} tales como nonilfenilo, 2,4,6-tri-sec-butilfenilo, 2,4,6-tris-(1-fenil-etil)-fenilo, alquilbencilo o un radical hidrocinaamilo,

X_1 y X_2 independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son unidades de poliéteres, tales como poli(etilenglicoles) $-(C_2H_4O)_p-$ o poli(propilenglicoles) $-(C_3H_6O)_p-$ con $p = 1$ a $p = 20$, en particular $p = 1$ a $p = 12$, o son unidades de poliésteres, tales como un poli(ácido hidroxibutírico) $-(CH[CH_3]-CH_2-COO)_q-$ o un poli(ácido láctico) $-(CH[CH_3]-COO)_q-$ con $q = 1$ a $q = 15$, en particular $q = 1$ a $q = 8$,

n, m independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son cero o 1, preferiblemente son cero, y M es un catión, por ejemplo un catión de un metal, tal como un catión de un metal alcalino o alcalinotérreo, o un catión de amonio, que puede estar sustituido con alquilo.

Sulfosuccinatos contenidos de acuerdo con la invención son, por ejemplo

a1) un sulfosuccinato esterificado una vez o dos veces con alcoholes alifáticos lineales, acíclicos o ramificados, cicloalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo, preferiblemente un sulfosuccinato de mono- o di-(metal alcalino) preferiblemente esterificado una vez o dos veces con metanol, etanol, (iso)propanol, (iso)butanol, (iso)pentanol, (iso)hexanol, ciclohexanol, (iso)heptanol, (iso)octanol (en particular: etilhexanol), (iso)nonanol, (iso)decanol, (iso)undecanol, (iso)dodecanol o (iso)tridecanol, en particular sulfosuccinato de mono- o di-sodio,

a2) un sulfosuccinato esterificado una vez o dos veces con aductos con (poli)óxidos de alquileo de alcoholes, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, preferiblemente 2 a 200 unidades de óxidos de alquileo en la parte de (poli)óxido de alquileo, preferiblemente un sulfosuccinato de mono- o di-metal alcalino esterificado una vez o dos veces con alcohol dodecílico / tetradecílico + 2,5 moles de óxido de etileno, o esterificado con alcohol i-tridecílico + 3 moles de óxido de etileno, en particular sulfosuccinato de mono- o di-sodio,

a3) la sal de di-metal alcalino, preferiblemente la sal de disodio, de anhídrido de ácido maleico, que ha reaccionado una vez con aminas o con aductos de (poli)óxidos de alquileo terminados en amino, de alcoholes, aminas, ácidos grasos, ésteres o amidas, y seguidamente se ha sulfonado, preferiblemente con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, preferiblemente con 2 a 200 unidades de alquilenoxi en la parte de (poli)óxido de alquileo, preferiblemente la sal de disodio de anhídrido de ácido maleico, que ha reaccionado una vez con amina de grasa de coco y seguidamente se ha sulfonado,

a4) la sal de di-metal alcalino, preferiblemente la sal de disodio, de anhídrido de ácido maleico que ha reaccionado una vez con amidas o con aductos con (poli)óxidos de alquileo de amidas y seguidamente se ha sulfonado, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, preferiblemente 2 a 200 unidades de alquilenoxi en la parte de (poli)óxido de alquileo, preferiblemente la sal de disodio de anhídrido de ácido maleico, que ha reaccionado una vez con oleílamida + 2 moles de óxido de etileno y seguidamente se ha sulfonado y/o

a5) la sal de tetra-metal alcalino, preferiblemente la sal de tetrasodio de sulfosuccinato de N-(1,2-dicarboxi-etil)-N-octadecilo.

Ejemplos de sulfosuccinatos de los grupos a1) a a5), obtenibles comercialmente y preferidos dentro del marco de la presente invención, se exponen a continuación:

a1) un dialquil-sulfosuccinato de sodio, por ejemplo di-alquil (de C_4 - C_{18})-sulfosuccinato de sodio tal como diisooctil-sulfosuccinato de sodio, preferiblemente di(2-etil-hexil)-sulfosuccinato de sodio, obtenibles comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (de Cytec), de las marcas Agrilan® o Lankropol® (de Akzo Nobel), de las marcas Empimin® (de Albright & Wilson), de las marcas Cropol® (de Croda), de las marcas Lutensit® (de BASF), de las marcas Triton® (de Union Carbide), de las marcas Geropon® (de Rhodia) o de las marcas Imbirol®, Madeol® o Polirol® (de Cesalpinia),

a2) un alcohol-poli(etilenglicol)-éter-sulfosuccinato de sodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Geropon® ACR (de Rhodia),

a3) un alcohol-poli(etilenglicol)-éter-semi-sulfosuccinato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (de Cytec), de las marcas Marlinat® o Sermul® (de Condea), de las marcas

Empicol® (de Albright & Wilson), de las marcas Secosol® (de Stepan), de las marcas Geropon® (de Rhodia), de las marcas Disponil® o Texapon® (de Cognis) o de las marcas Rolpon® (de Cesalpinia),

5 a4) un N-alquil-sulfosuccinamato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (de Cytec), de las marcas Rewopol® o Rewoderm® (de Rewo), de las marcas Empimin® (de Albright & Wilson), de las marcas Geropon® (de Rhodia) o de las marcas Polirol® (de Cesalpinia),

a5) un (amido de ácido graso)-poli(etilenglicol)-éter-semi-sulfosuccinato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Elfanol® o Lankropol® (de Akzo Nobel), de las marcas Rewoderm®, Rewocid® o Rewopol® (de Rewo), de las marcas Emcol® (de Witco), de las marcas Standapol® (de Cognis) o de las marcas Rolpon® (de Cesalpinia), y

10 a6) el N-(1,2-dicarboxi-etil)-N-octadecil-sulfosuccinato de tetrasodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de Aerosol 22® (de Cytec).

15 Son obtenibles comercialmente sulfosuccinatos, por ejemplo, como las series de Aerosol® (de Cytec), Agrilan® o Lankropol® (de Akzo Nobel), Empimin® (de Hunstman), Cropol® (de Croda), Lutensit® (de BASF), Triton®GR (de Union Carbide), de las series de Imbirol®/Madeol®/Polirol® (de Cesalpinia); de la serie de Geropon®AR o Geropon®SDS (de Rhodia).

Sulfosuccinatos preferidos son por ejemplo las sales de sodio, potasio y amonio de bis-(alquil)-sulfosuccinatos, conteniendo los radicales alquilo, iguales o diferentes, de 4 a 16 átomos de carbono, y son de manera preferida los radicales butilo, hexilo, octilo tal como 2-etil-hexilo o decilo, que pueden ser lineales o ramificados. Es especialmente preferido un di(alquil de C₄-C₁₀)sulfosuccinato de sodio tal como di(2-etil-hexil)sulfosuccinato de sodio.

20 Siempre y cuando que en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, estén contenidos sulfosuccinatos d), la proporción en peso de éstos es por lo general de 0,5 a 60 % en peso, en particular de 1 a 30 % en peso.

25 Como principios activos agroquímicos opcionales d) pueden estar contenidos por ejemplo los principios activos agroquímicos diferentes de los componentes a) tales como herbicidas, fungicidas, insecticidas, protectores o reguladores del crecimiento de las plantas. Los principios activos agroquímicos d) pueden presentarse en forma suspendida y/o disuelta en el disolvente orgánico. En forma disuelta se presentan en particular los ésteres de los herbicidas (B1) y (B2). De los principios activos (C) se presentan en forma disuelta en particular los ésteres de los herbicidas (C2), (C3), (C6) así como de los protectores (S1-1).

30 En el caso de las sales inorgánicas (componente e), contenidas opcionalmente en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, se trata de manera preferida de sales inorgánicas de carácter básico. Por este concepto se entienden sales, que en una solución acuosa al 1 % tienen un valor del pH > 7, preferiblemente sales de carácter débilmente básico con un valor del pH comprendido entre 7 y 11. Ejemplos de tales sales son carbonatos, hidrógeno-carbonatos, hidróxidos, óxidos, hipocloritos y sulfitos, preferiblemente carbonatos e hidrógeno-carbonatos. Como cationes, las sales inorgánicas contienen de manera preferida iones de metales, en particular iones de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, preferiblemente iones de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como los de sodio, potasio, magnesio o calcio. Sales especialmente preferidas son sales de metales alcalinos, en particular carbonatos de metales alcalinos e hidrógeno-carbonatos de metales alcalinos tales como Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃ y KHCO₃. Las sales inorgánicas pueden estar contenidas a solas o en una mezcla.

40 Siempre y cuando que en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención estén contenidas sales inorgánicas e), su proporción en peso es por lo general de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 10 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 5 % en peso.

45 Como habituales sustancias coadyuvantes y aditivas (componente f) pueden estar contenidos en los concentrados para suspensión en aceite, de acuerdo con la invención, por ejemplo todavía: agentes tensioactivos tales como emulsionantes y dispersantes, agentes espesantes y de tixotropía, agentes humectantes, anti-deriva, adhesivos, penetrantes, conservantes y protectores frente a las heladas, antioxidantes, solubilizantes, materiales de carga y relleno, de soporte y colorantes, antiespumantes, fertilizantes, inhibidores de la evaporación, así como agentes que influyen sobre el valor del pH y la viscosidad.

Como emulsionantes y dispersantes se tienen en cuenta por ejemplo emulsionantes y dispersantes no iónicos, por ejemplo:

- 50 1) alcoholes alifáticos saturados e insaturados, polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados,
- con 8 a 24 átomos de C en el radical alquilo, que se deriva de los correspondientes ácidos grasos o de productos petroquímicos, y
 - con 1 a 100, preferiblemente 2 a 50, unidades de óxido de etileno (OE), estando el grupo hidroxilo libre eventualmente alcoxilado,

- que son obtenibles comercialmente por ejemplo como las series de Genapol®X y Genapol®O (de Clariant), de la serie de Crovol®M (de Croda) o de la serie de Lutensol® (de BASF),

5 2) arilalquilfenoles polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, tal como por ejemplo un 2,4,6-tris-(1-fenil-etil)-fenol (triestirilfenol) con un grado medio de etoxilación comprendido entre 10 y 80, preferiblemente de 16 a 40, tal como por ejemplo Soprophor®BSU (de Rhodia) o HOE S 3474 (de Clariant),

3) alquilfenoles polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados con uno o varios radicales alquilo, tales como por ejemplo nonilfenol o tri-sec-butilfenol, y con un grado de etoxilación comprendido entre 2 y 40, preferiblemente de 4 a 15, tal como por ejemplo de la serie de Arkopal®N o de la serie de Sapogenat® (de Clariant),

10 4) hidroxí-ácidos grasos o glicéridos que contienen hidroxí-ácidos grasos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, tales como por ejemplo ricinina y respectivamente aceite de ricino, con un grado de etoxilación comprendido entre 10 y 80, preferiblemente de 25 a 40, tal como por ejemplo de la serie de Emulsogen®EL (de Clariant) o de la serie de Agnique®CSO (de Cognis),

15 5) ésteres de sorbitán polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, tales como por ejemplo de la serie de Aplus®309 F (de Uniquema) o de la serie de Alkamuls® (de Rhodia).

6) aminas polialcoxiladas, preferiblemente polietoxiladas, tales como por ejemplo de la serie de Genamin® (de Clariant), de la serie de Imbentin® CAM (de Kolb) o de la serie de Lutensol® FA (de BASF),

20 7) copolímeros de di- y tri-bloques por ejemplo a base de óxidos de alquileo, por ejemplo a base de óxidos de etileno y de propileno con unas masas moleculares medias comprendidas entre 200 y 10.000, preferiblemente de 1.000 a 4.000 g/mol, variando la proporción en masa del bloque polietoxilado entre 10 y 80 %, tal como por ejemplo de la serie de Genapol®PF (de Clariant), de la serie de Pluronic® (de BASF) o de la serie de Synperonic®PE (de Uniquema),

25 Emulsionantes y dispersantes no iónicos preferidos son por ejemplo alcoholes polietoxilados, triglicéridos polietoxilados, que contienen hidroxí-ácidos grasos y copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

Siempre y cuando que en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, estén contenidos emulsionantes y dispersantes no iónicos, la proporción en peso de éstos está por lo general entre 1 y 20 % en peso.

Se tienen en cuenta también emulsionantes y dispersantes iónicos, por ejemplo:

30 1) emulsionantes / dispersantes polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados (véase el componente e), que están modificados iónicamente, por ejemplo por conversión de la función hidroxilo libre, situada en un extremo del bloque de poli(óxido de etileno), en un éster sulfato o fosfato (por ejemplo como sales de metales alcalinos y alcalinotérreos), tales como por ejemplo Genapol®LRO o Dispergiemittel 3618 (de Clariant), Emulphor® (de BASF) o Crafol®AP (de Cognis),

35 2) sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos de ácidos alquilarilsulfónicos con una cadena alquilo lineal o ramificada, tal como Fenilsulfonato CA o Fenilsulfonato CAL (de Clariant), Atlox® 3377BM (de ICI), y de la serie de Empiphos®TM (de Hunstman),

40 3) Polielectrólitos, tales como lignina-sulfonatos, productos de condensación de un naftalenosulfonato y formaldehído, un poli(estireno-sulfonato) o polímeros insaturados o aromáticos (poliestirenos, polibutadienos o politerpenos) sulfonados tales como los de la serie de Tamol® (de BASF), Morwet®D425 (de Witco), de la serie de Kraftspers® (de Westvaco), y de la serie de Borrespers® (de Borregard).

Emulsionantes / dispersantes iónicos preferidos son por ejemplo sales de ácidos alquilarilsulfónicos y polielectrólitos procedentes de la policondensación de un naftalenosulfonato y formaldehído.

45 Siempre y cuando que en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, estén contenidos emulsionantes y dispersantes iónicos, la proporción en peso de éstos es por lo general de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 8 % en peso.

50 Si los emulsionantes y dispersantes no iónicos o iónicos, se emplean, además de por sus propiedades emulsionantes / dispersantes, también para aumentar la efectividad biológica, por ejemplo como agentes de penetración o adhesivos, su proporción en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, se puede elevar hasta 60 % en peso.

Como agentes espesantes y de tixotropía se tienen en cuenta por ejemplo:

- 1) silicatos naturales modificados, tales como bentonitas, hectoritas, atapulgitas, montmorillonitas, esmectitas u otros minerales de silicatos, modificadas/os químicamente, tales como Bentone® (de Elementis), Attagel® (de Engelhard), Agsorb® (de Oil-Dri Corporation) o Hectorite® (de Akzo Nobel),
- 5 2) Silicatos sintéticos, tales como silicatos de las series de Sipermat®, Aerosil® o Durosil® (de Degussa), de la serie de CAB-O-SIL® (de Cabot) o de la serie de Van Gel (de R.T. Vanderbilt),
- 3) Espesantes sobre la base de polímeros sintéticos, tales como espesantes de la serie de Thixin® o Thixatrol® (de Elementis),
- 4) Espesantes sobre la base de polímeros naturales y aceites naturales, por ejemplo de serie de Thixin® o Thixatrol® (de Elementis).

10 Agentes espesantes y de tixotropía preferidos son por ejemplo silicatos estratificados modificados, y espesantes sobre la base de polímeros sintéticos.

Siempre y cuando que en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, estén contenidos agentes espesantes y de tixotropía, la proporción en peso de éstos es por lo general de 0,1 a 5 % en peso, en particular de 0,2 a 3 % en peso.

15 Se prefieren concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, que contienen:

- a) de 0,01 a 50 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 30 % en peso, de uno o varios herbicidas (A) y (B) en forma suspendida
- b) de 5 a 95 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso, de uno o varios disolventes,
- 20 c) opcionalmente de 0,5 a 60 % en peso, preferiblemente de 1 a 30 % en peso, de uno o varios sulfosuccinatos,
- d) opcionalmente de 0,5 a 50 % en peso, preferiblemente de 3 a 20 % en peso, de uno o varios principios activos agroquímicos diferentes de a),
- e) opcionalmente de 0,01 a 20 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 10 % en peso, de una o varias sales inorgánicas,
- 25 f) opcionalmente de 1 a 20 % en peso de uno o varios emulsionantes y dispersantes no iónicos, opcionalmente de 1 a 20 % en peso de uno o varios emulsionantes y dispersantes iónicos, opcionalmente de 0,1 a 5 %, preferiblemente de 0,2 a 3 % en peso de uno o varios agentes espesantes y de tixotropía.

30 Los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, se pueden preparar por procedimientos conocidos, por ejemplo por mezcla de los componentes. Así, por ejemplo, se puede preparar una mezcla preliminar, añadiendo al disolvente orgánico b) el sulfosuccinato c) eventualmente contenido, y eventualmente otras sustancias coadyuvantes y aditivas f). Luego, los principios activos agroquímicos d) solubles, eventualmente utilizados se disuelven en la mezcla preliminar. Después de la terminación del proceso de disolución, el herbicida a) sólido y los principios activos d) insolubles, eventualmente utilizados, así como las sales inorgánicas e) se suspenden en la mezcla. La suspensión gruesa, eventualmente después de una molienda preliminar, es sometida a una molienda fina.

40 En otra variante de realización, el herbicida a) sólido, así como los componentes d), e) y f) insolubles, eventualmente utilizados, se suspenden en el disolvente orgánico b), que opcionalmente contiene un sulfosuccinato c), y se someten a una molienda. Los principios activos d) solubles, eventualmente utilizados, así como las sustancias coadyuvantes y aditivas f), que no necesitan ninguna molienda o que no son necesarias para el proceso de molienda, son añadidas después de la molienda.

45 Para la preparación de las mezclas, se pueden utilizar aparatos mezcladores corrientes, que eventualmente son atemperados. Para la molienda preliminar se pueden utilizar por ejemplo homogeneizadores a alta presión o molinos que trabajan según el principio de rotor y estator, tales como homogeneizadores Ultraturrax, por ejemplo de la empres IKA, o molinos de coloides dentados, por ejemplo de la empres Puck. Para la molienda fina se pueden utilizar por ejemplo molinos de perlas discontinuos, por ejemplo de la empres Draïs o molinos de perlas continuos, por ejemplo de la empres Bachofen. Según sean las propiedades de los componentes eventualmente tratados previamente, así como los requisitos técnicos de procesos y de seguridad, y por razones económicos, el procedimiento de preparación puede ser adaptado y eventualmente se puede prescindir de una molienda preliminar o también de una molienda fina de la suspensión.

50 Los componentes a) a f) empleados para la preparación pueden contener agua como constituyente secundario, que se vuelve a encontrar en los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención. Los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, pueden contener por lo tanto pequeñas

proporciones de agua, por lo general de 0 a 5 % en peso. De manera preferida, los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, no se someten a ningún proceso de desecación.

Para la aplicación, los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención, se pueden diluir eventualmente de un modo usual (por ejemplo mediante agua), por ejemplo para formar suspensiones, emulsiones, suspoemulsiones o soluciones, de manera preferida para formar emulsiones. Puede ser ventajoso, añadirles a los caldos para proyectar obtenidos otras principios activos agroquímicos adicionales (por ejemplo partícipes de mezclas en depósito en forma de correspondientes formulaciones) y/o sustancias coadyuvantes y aditivas habituales para la aplicación, por ejemplo aceites autoemulsionables tales como aceites vegetales o aceites de parafinas y/o agentes fertilizantes. Son objeto de la presente invención, por lo tanto, también los agentes herbicidas, constituidos sobre la base de los concentrados para suspensión en aceites, de acuerdo con la invención.

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

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

En polvos para proyectar, la concentración de principios activos es por ejemplo de aproximadamente 10 a 95 % en peso, el resto hasta 100 % en peso se compone de habituales constituyentes de formulaciones. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de principios activos puede ser por ejemplo de 5 a 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvos finos contienen por regla general de 5 a 20 % en peso de principio activo, y las soluciones atomizables contienen aproximadamente de 0,2 a 25 % en peso de principio activo. En el caso de granulados, tales como granulados dispersables, el contenido de principios activos depende en parte de si el compuesto eficaz se presenta en estado líquido o sólido y de cuáles sean los agentes coadyuvantes de granulación y los materiales de carga y relleno que se utilicen. Por regla general, el contenido, en el caso de los granulados dispersables en agua, está comprendido entre 10 y 90 % en peso. En el caso de concentrados para suspensión en aceites, la concentración de principios activos es por regla general de 0,01 hasta 50 % en peso

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

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se puede mejorar por ejemplo mediante sustancias con actividad superficial, de modo preferido mediante agentes humectantes tomados de la serie de los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos. Los éteres de poliglicoles de alcohol graso contienen de modo preferido 10 - 18 átomos de C en el radical de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de éter de poliglicol. Los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos pueden presentarse en forma no iónica, o iónica, por ejemplo en forma de sulfatos de éteres de poliglicoles y alcoholes grasos, que se utilizan por ejemplo como sales de metales alcalinos (por ejemplo sales de sodio y de potasio) o sales de amonio, o también como sales de metales alcalinotérreos tales como sales de magnesio, tales como un alcohol graso de C₁₂/C₁₄-diglicol-éter-sulfato-sodio (Genapol® LRO, de 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" [Factores que afectan a la actividad y a la selectividad herbicidas], 227 - 232 (1988). Éteres de poliglicoles y alcoholes grasos no iónicos son éteres de poliglicoles y alcoholes grasos (de C₁₀-C₁₈), de modo preferido (de C₁₀-C₁₄), que contienen por ejemplo 2 - 20, de modo preferido 3 - 15, unidades de óxido de etileno (por ejemplo éteres de alcohol isotridecílico y poliglicoles) tales como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 o Genapol® X-150 (todos de Clariant GmbH). El presente invento abarca además la combinación de compuestos de la fórmula (I), y sus sales, con los agentes humectantes precedentemente mencionados, tomados de la serie de los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos, que contienen de modo preferido 10 - 18 átomos de C en el radical de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de éter de poliglicol, y pueden presentarse en forma no iónica o iónica (por ejemplo en forma de sulfatos de éteres de poliglicoles y alcoholes grasos). Se prefieren un alcohol graso de C₁₂/C₁₄-diglicol-éter-sulfato-sodio (Genapol® LRO, Clariant GmbH) y éteres de alcohol isotridecílico y poliglicoles, con 3 - 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo de la serie de Genapol® X, tales como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 y Genapol® X-150 (todos de Clariant GmbH). Además, es conocido que los éteres de poliglicoles y alcoholes grasos, tales como éteres de poliglicoles y alcoholes grasos no iónicos o iónicos (por ejemplo sulfatos de éteres de poliglicoles y alcoholes grasos) son apropiados también como agentes coadyuvantes de la penetración y reforzadores del efecto 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).

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención se puede reforzar también mediante el uso de aceites vegetales. Por el concepto de aceites vegetales se entienden aceites procedentes de especies de plantas suministradoras de aceite, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de gérmenes de

maíz, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, en particular aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, por ejemplo ésteres alquílicos tales como el éster metílico de aceite de colza o el éster etílico de aceite de colza.

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

10 Ejemplos de ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ son los ésteres, que se obtienen por reacción de glicerol o glicol con los ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, tal como están contenidos por ejemplo en aceites procedentes de especies de plantas suministradoras de aceite, o ésteres de alquilo de C₁-C₂₀ con ácidos grasos de C₁₀-C₂₂, tal como se pueden obtener por ejemplo por transesterificación de los ésteres de ácidos grasos de C₁₀-C₂₂ y de glicerol o glicol, que antes se han mencionado, con alcoholes de C₁-C₂₀ (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describen por ejemplo en la obra Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme, Stuttgart.

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

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

- 30 Para la aplicación, las formulaciones presentes en una forma usual en el comercio se diluyen eventualmente de un modo usual, por ejemplo mediante agua. Las formulaciones en forma de polvos finos, los granulados para el suelo o para el esparcimiento, así como las soluciones atomizables, antes de la aplicación ya no se diluyen usualmente con otras sustancias inertes adicionales.

35 Los principios activos se pueden esparcir sobre las plantas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo la superficie de prados o la superficie cultivada, de modo preferido sobre las plantas y partes verdes de las plantas, y eventualmente de modo adicional sobre el suelo. Una posibilidad de la aplicación es el esparcimiento en común de los principios activos en forma de mezclas en depósito, realizándose que las formulaciones concentradas, formuladas de manera óptima, de los principios activos individuales, se mezclan en común en el depósito con agua, y el caldo para proyectar, que se ha obtenido, se esparce.

Una formulación herbicida común de los agentes de la combinación de acuerdo con la invención de principios activos (A) y (B) tiene la ventaja de la más fácil posibilidad de aplicación, puesto que las cantidades de los componentes ya se han ajustado en la relación correcta entre ellas. Además, los agentes coadyuvantes en la formulación se pueden adaptar óptimamente unos a otros.

45 A. Ejemplos de formulaciones de tipo general

- a) Se obtiene un agente para espolvorear, mezclando 10 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como material inerte, y desmenuzándolas en un molino de impactos.
- 50 b) Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclando 25 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos, 64 partes en peso de cuarzo con un contenido de caolín como material inerte, 10 partes en peso de una sal de potasio de ácido lignina-sulfónico y 1 parte en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico como agentes humectantes y dispersantes, y moliéndolas en un molino de púas.
- 55 c) Se obtiene un concentrado para dispersión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos con 6 partes en peso de un alquil-fenol-poliglicol-éter (7Triton® X 207), 3 partes en peso de un isotridecanol-poliglicol-éter (8 OE = óxido de etileno) y 71 partes en peso de un aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición por ejemplo de aproximadamente 255

hasta 277°C), y moliéndolas en un molino de bolas con fricción hasta una finura de por debajo de 5 micrómetros.

5 d) Se obtiene un concentrado emulsionable a partir de 15 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos, 75 partes en peso de ciclohexanona como disolvente y 10 partes en peso de un nonil-fenol oxietilado como emulsionante.

e) Se obtiene un granulado dispersable en agua, mezclando

10 75 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos,
10 partes en peso de una sal de calcio de ácido lignina-sulfónico,
5 partes en peso de lauril-sulfato de sodio,
3 partes en peso de un poli(alcohol vinílico) y
7 partes en peso de caolín,
moliéndolas en un molino de púas, y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante aplicación por rociado de agua como líquido de granulación.

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

20 25 partes en peso de un principio activo o de una mezcla de principios activos,
5 partes en peso de una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico,
2 partes en peso de una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico,
1 parte en peso de un poli-(alcohol vinílico),
17 partes en peso de carbonato de calcio, y
50 partes en peso de agua,
a continuación moliéndolas en un molino de perlas, y atomizando y secando la suspensión así obtenida en una torre de atomización mediante una boquilla para un sólo material.

B. Ejemplos biológicos

25 1. Efecto herbicida contra malezas (ensayos en invernadero)

30 Las semillas o los trozos de rizomas de plantas dañinas típicas se extendieron en macetas circulares de a 13 dentro de un suelo legamoso arenoso, se cubrieron con tierra y cultivaron en un invernadero en buenas condiciones de crecimiento. El tratamiento con los agentes de acuerdo con la invención se efectuó después del brote de las plantas dañinas, por regla general en el estadio de 2 a 3 hojas en diferentes dosificaciones con una cantidad de aplicación de agua que, convertida por cálculo, es de 100 a 400 l/ha.

35 Tras el uso (aproximadamente 4 semanas después de la aplicación) se valoró visualmente la actividad herbicida de los principios activos o de las mezclas de principios activos con ayuda de las plantas de las plantas tratadas en comparación con las testigos sin tratar. En tal caso se registraron el daño y el desarrollo de todas las partes de plantas situadas por encima de la tierra. La valoración se efectuó de acuerdo con una escala porcentual (efecto de 100% = todas las plantas han muerto; efecto de 50 % = ha muerto un 50% de las plantas y de las partes verdes de las plantas; efecto de 0 % = no hay ningún efecto reconocible).

Los resultados se indican en las siguientes tablas, estando indicado entre paréntesis el efecto en el caso de una aplicación independiente de los principios activos (A) y (B).

Tabla 1:

Principio(s) activo(s)	Cantidad de aplicación g de pa/ha	Veronica persica % del efecto	Lamium amplexicaule % del efecto
A) amidosulfurón	20	20	18
B) picloram	60	62	75
A)+B)	20 + 60	100 (20 + 62)	100 (18 + 75)

40 2. Efecto herbicida contra una vegetación arbustiva leñosa (ensayos en invernadero)

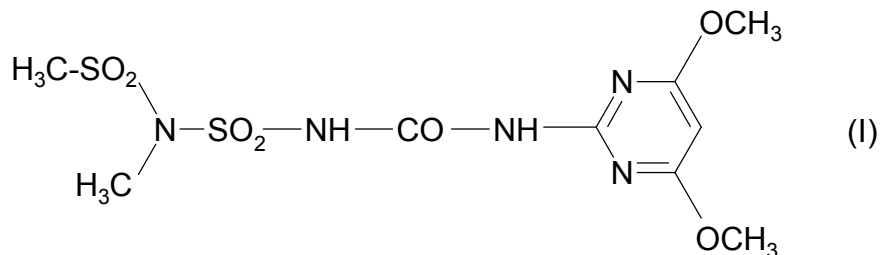
La cultivación de las plantas se efectuó hasta llegar al estadio de 5 a 6 hojas. La aplicación de los herbicidas y la evaluación de los ensayos se efectuaron tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Tabla 2:

Principio(s) activo(s)	Cantidad de aplicación g de pa/ha	Acacia farnesiana % del efecto	Mimosa pigra % del efecto
A) amidosulfurón	40	43	20
B) aminopiraldid	60	55	73
A)+B)	40 + 60	100 (43 + 55)	100 (20 + 73)

REIVINDICACIONES

1. Combinación de herbicidas, que contiene unos componentes (A) y (B), significando
(A) uno o varios herbicidas del grupo de los compuestos de la fórmula (I) y sus sales,



- 5 y significando
(B) uno o varios herbicidas seleccionados del grupo
picloram y sus sales y ésteres,
aminopirialid y sus sales y ésteres.
- 10 2. Combinación de herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como componente (A) están contenidos uno o varios herbicidas seleccionados del grupo de amidosulfurón y amidosulfurón-sodio.
3. Combinación de herbicidas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, que contiene adicionalmente uno o varios componentes adicionales del grupo que contiene principios activos agroquímicos de otro tipo, aditivos y coadyuvantes de formulación habituales en la protección de las plantas.
- 15 4. Combinación de herbicidas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente uno o varios herbicidas y/o protectores selectivos diferentes de los componentes (A) y (B).
5. Combinación de herbicidas de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene adicionalmente uno o varios principios activos del grupo de yodosulfurón y sus sales y ésteres, mefenpir y sus sales y ésteres, bromoxinil y sus sales y ésteres, ioxinil y sus sales y ésteres, metribuzin, propoxicarbazona y sus sales y ésteres, etofumesato, diflufenican y etoxisulfurón y sus sales y ésteres.
- 20 6. Procedimiento para combatir plantas dañinas, en el que los componentes de la combinación de herbicidas, definida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, se aplican en común o por separado sobre las plantas, las partes de las plantas, las semillas de las plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 para combatir de manera selectiva plantas dañinas en cultivos de plantas.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas monocotiledóneas.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que los cultivos de plantas han sido modificados por ingeniería genética o se han obtenido mediante selección por mutación.
- 30 10. Uso de la combinación de herbicidas, definida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, para combatir plantas dañinas.