

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 314**

51 Int. Cl.:

A01N 37/02 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 47/38 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2014** **PCT/EP2014/064503**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015** **WO15004086**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2014** **E 14735982 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018** **EP 3019010**

54 Título: **Combinación herbicida con ácido pelargónico y determinados inhibidores de ALS**

30 Prioridad:

12.07.2013 EP 13176240

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2018

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

KILIAN, MICHAEL y
MARIENHAGEN, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 684 314 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

Combinación herbicida con ácido pelargónico y determinados inhibidores de ALS

La presente invención se refiere al campo técnico de los agentes fitoprotectores, que pueden ser empleados contra vegetación no deseada, por ejemplo, en la postemergencia en las plantas de cultivo sembradas y/o plantadas, en las plantaciones de frutales (cultivos de plantación), en áreas no cultivadas (por ejemplo, plazas de áreas residenciales o industriales, vías de ferrocarril) y en céspedes. Además de la aplicación única, también son posibles aplicaciones secuenciales.

La presente invención se refiere a una combinación herbicida que contiene al menos dos herbicidas y a su aplicación para combatir la vegetación no deseada, en particular una combinación herbicida que contiene al menos ácido pelargónico y al menos un inhibidor de ALS seleccionado del grupo de yodosulfuron-metilo, foramsulfuron, mesosulfuron-metilo, amidosulfuron, etoxisulfuron y tiencarbazona-metilo.

Se conocen del estado de la técnica ácidos grasos activos como herbicidas (por ejemplo documento WO91/05472).

Un compuesto de la clase de sustancias de los inhibidores de ALS inhibe la enzima acetolactato sintasa (ALS), que es responsable de la biosíntesis de los aminoácidos ramificados, tales como L-valina, L-leucina y L-iso-leucina. Por lo tanto, esta clase de sustancias, además de otras clases de sustancias, está, según su mecanismo de acción, asignada al grupo de los inhibidores de ALS (acetolactato sintasa) (véase en cuanto a esto también <http://www.hracglobal.com/Portals/5/maoposter.pdf>). Los inhibidores de ALS incluyen, por ejemplo, las sulfonilureas (véase también, por ejemplo, "The Pesticide Manual" 15ª edición, British Crop Protection Council 2011). Estos herbicidas se aplican en particular, frecuentemente, en campos cultivados con soja y cereales. La absorción de estos herbicidas es a través de las raíces y las hojas.

La actividad herbicida de tales herbicidas contra plantas dañinas (malezas de hoja ancha, pastos de maleza, ciperáceas; juntas de aquí en adelante también se denominan "maleza") ya está en un nivel alto, pero en general depende de la dosis de aplicación, la forma de preparación respectiva, las respectivas plantas dañinas que van a ser combatidas o el espectro de plantas dañinas, las condiciones climáticas y de suelo, etc. Criterios adicionales en este contexto son la duración de la acción o la tasa de descomposición del herbicida, la compatibilidad general con la planta de cultivo y la velocidad de la acción (eficacia más rápida), el espectro de actividad y el comportamiento hacia los cultivos seguidores (problemas de replantación) o la flexibilidad general de aplicación (lucha contra las malezas en sus diversos estadios de crecimiento). Dado el caso, también deben ser tenidos en cuenta los cambios en la susceptibilidad de las plantas dañinas, que pueden ocurrir en el uso prolongado de los herbicidas o en regiones geográficas limitadas (control de especies de malezas tolerantes o resistentes). La compensación de las pérdidas en acción en el caso de plantas individuales mediante el incremento de las dosis de aplicación de los herbicidas solamente es posible hasta cierto grado, por ejemplo debido a que con ello se reduce la selectividad de los herbicidas o porque la acción no mejora, incluso cuando se aplican dosis de aplicación más altas.

Así, hay frecuentemente una necesidad de una actividad sinérgica dirigida contra especies específicas de malezas, control de malezas con una mejor selectividad global, cantidades generalmente menores de principios activos usados para resultados de control igualmente buenos y para un aporte reducido de principio activo al medio ambiente para evitar, por ejemplo, efectos de lixiviación y de arrastre. También hay una **necesidad** de desarrollo de aplicaciones de una etapa para evitar aplicaciones múltiples de trabajo intensivo, y también de desarrollo de sistemas para controlar la velocidad de acción, donde, además de un control rápido inicial de las malezas, también se ajusta un combate lento de acción residual.

Una posible solución a los problemas mencionados anteriormente puede ser proveer combinaciones de herbicidas, es decir la mezcla de varios herbicidas y/u otros componentes del grupo de los principios activos agroquímicos de un tipo diferente y de coadyuvantes de formulación y aditivos habituales en la fitoprotección, que contribuyen a las propiedades adicionales deseadas. Sin embargo, en el uso combinado de varios principios activos hay con frecuencia fenómenos de incompatibilidad química, física o biológica, por ejemplo la falta de estabilidad en una formulación conjunta, descomposición de un principio activo o antagonismo en la actividad biológica de los principios activos. Por estas razones, las combinaciones potencialmente adecuadas tienen que ser seleccionadas de forma específica y probarse experimentalmente en cuanto a su idoneidad, no siendo posible descartar con seguridad a priori resultados negativos o positivos.

El documento EP0494386A1 describe la combinación de un ácido graso C₇-C₂₀ con un herbicida. Como principios activos herbicidas se menciona una serie de posibles candidatos, entre otras cosas también sulfonilureas tales como clorimuron y bensulfuron (véase la página 3).

El documento US6.503.869B1 se refiere a la mejora de composiciones herbicidas mediante la adición de sal de amonio de un ácido graso C₇-C₁₁.

Era el objetivo de la presente invención poner a disposición agentes fitoprotectores alternativos o mejorados con respecto al estado de la técnica.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que este objetivo se puede lograr mediante la combinación de ácido pelargónico y al menos un inhibidor de ALS seleccionado del grupo de yodosulfuron-metilo, foramsulfuron, mesosulfuron-metilo, amidosulfuron, etoxisulfuron y tiencarbazona-metilo, que interactúan de una manera particularmente favorable; por ejemplo, cuando se emplean para combatir la vegetación no deseada en plantas de cultivo sembradas y/o plantadas, prados/césped, en las plantaciones frutales (cultivos de plantaciones) o en áreas no cultivadas (por ejemplo, plazas de áreas residenciales o industriales, vías de ferrocarril. Sorprendentemente, la actividad de las combinaciones de acuerdo con la invención de dos principios activos, cuando se usan contra las malezas, es mayor que las actividades de los componentes individuales. Por lo tanto, existe un verdadero efecto sinérgico que no se podría haber predicho, y no solo una complementación de acción (efecto aditivo).

- 10 El ácido pelargónico (ácido nonanoico) es un ácido carboxílico o graso saturado, que se deriva del alcano n-nonano. Es un ácido alcanoico líquido en condiciones estándar, que tiene actividad herbicida. Preferentemente, el ácido pelargónico se emplea de acuerdo con la invención de forma no saponificada.

- 15 Los inhibidores de ALS empleados de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo de yodosulfuron-metilo (nombre IUPAC: 4-yodo-2-[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)carbamoilsulfamoil]benzoato, sal de sodio), foramsulfuron (nombre IUPAC: 1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-3-(2-dimetilcarbamoil-5-formamidofenilsulfonil)urea, mesosulfuron-metilo (nombre IUPAC: 2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-ilcarbamoil)sulfamoil]-a-(metanosulfonamido)-p-toluenato de metilo, amidosulfuron (IUPAC: 3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-1-(N-metil-N-metilsulfonil-aminosulfonil)urea), etoxisulfuron (nombre IUPAC: 2-etoxifenil[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)carbamoil]sulfamato) y tiencarbazona metilo (nombre IUPAC: 4-[(4,5-dihidro-3-metoxi-4-metil-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-il) carbonilsulfamoil]-5-metiltiofeno-3-carboxilato) de metilo.

Se da preferencia particular al uso de yodosulfuron-metilo (especialmente la sal de sodio) y/o foramsulfuron y especialmente a la utilización de yodosulfuron-metilo (especialmente la sal de sodio) y foramsulfuron juntos. La invención también comprende combinaciones de inhibidores de ALS y especialmente de dos o más sulfonilureas que tienen espectros de actividad complementaria.

- 25 De aquí en adelante, los términos "herbicida(s)", "herbicida(s) individual(es)", "compuesto(s)" o "principio(s) activo(s)" también se usan como sinónimos para el término "componente(s)" en su contexto.

Adicionalmente, la combinación herbicida de acuerdo con la invención puede contener componentes adicionales: por ejemplo principios activos agroquímicos de un tipo diferente y/o los coadyuvantes de formulación y/o aditivos habituales en la fitoprotección, o puede ser usada junto con estos. De aquí en adelante, el uso del término "combinación(es) herbicida(s)" o "combinación(es)" comprende también los "agentes herbicidas" formados de esta manera.

- 35 En una forma de realización preferida, la combinación herbicida de acuerdo con la invención contiene al menos ácido pelargónico y al menos uno de los inhibidores de ALS que se han mencionado anteriormente en un contenido efectivo y/o presenta actividades sinérgicas. Las actividades sinérgicas se pueden observar, por ejemplo, en el caso de la aplicación conjunta, por ejemplo como una formulación lista para el uso, coformulación o como una mezcla en tanque, sin embargo, también se pueden constatar en caso de aplicación desplazada en el tiempo (aplicación dividida, división) (empacados, por ejemplo, como paquete combinado o monodosis). También es posible aplicar los herbicidas o la combinación herbicida en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo, tras aplicaciones en postemergencia o tras aplicaciones de postemergencia tempranas, seguido de aplicaciones de postemergencia media o tardía. Aquí, se prefiere la aplicación conjunta de la combinación herbicida de acuerdo con la invención. Las sustancias que atraen a los protones (ácidos grasos, entre otros) desestabilizan las sulfonilureas. Esto significa que las sulfonilureas y los ácidos grasos no pueden, o solamente con grandes dificultades, ser formulados juntos como una formulación única, lo que plantea ciertas exigencias en relación con el envase del agente fitoprotector. Si el ácido graso y la sulfonilurea se deben distribuir, al igual que en las pruebas, como mezcla en tanque, tiene que asegurarse de que el caldo de pulverización se aplique con relativa rapidez después de la preparación.

- 45 Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las dosis de aplicación de los herbicidas individuales, una mayor y/o más larga eficacia a la misma dosis de aplicación, el control de las especies que todavía no estaban abarcadas (brechas), el control de las especies que son tolerantes o resistentes a herbicidas individuales o para una serie de herbicidas, una extensión del período de aplicación y/o una reducción en el número de aplicaciones individuales requeridas y, como resultado para el usuario, sistemas para combatir malezas que son más ventajosos económica y ecológicamente.

- 55 En la combinación herbicida de acuerdo con la invención, la dosis de aplicación de ácido pelargónico puede variar dentro de un amplio intervalo; por ejemplo, la dosis de aplicación debe ser de al menos 2500 g de SA/ha (de aquí en adelante, SA/ha significa "sustancia activa por hectárea" = basado en el 100 % de principio activo), pero preferentemente entre 2500 y 30000 g de SA/ha, más preferentemente entre 10000 y 30000 g de SA/ha y con la mayor preferencia entre 20000 - 30000 g de SA/ha.

En la combinación herbicida de acuerdo con la invención, la dosis de aplicación del inhibidor de ALS con actividad como herbicida que se ha mencionado anteriormente puede variar dentro de un amplio intervalo, por ejemplo, entre

1 g y 200 g de SA/ha, combatiéndose un espectro relativamente amplio de plantas nocivas.

Si se usa foramsulfuron, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 15 – 60 g de SA/ha e incluso más preferentemente entre 30 - 60 y particularmente de manera preferible entre 30 - 45 g de SA/ha.

5 Si se usa yodosulfuron-metilo, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 1 y 10 g de SA/ha e incluso más preferentemente entre 1 - 5 g de SA/ha.

Si se usa mesosulfuron-metilo, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 7,5 y 30 g de SA/ha.

Si se usa tiencarbazon-metilo, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 10 y 30 g de SA/ha.

Si se usa amidosulfuron, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 30 y 60 g de SA/ha.

Si se usa etoxisulfuron, la dosis de aplicación está preferentemente en un intervalo de 60 y 200 g de SA/ha.

10 Se pueden encontrar intervalos de relaciones adecuadas de cantidades del ácido pelargónico y del inhibidor de ALS con actividad como herbicida, por ejemplo, al observar las dosis de aplicación mencionadas para los compuestos individuales. En la combinación de acuerdo con la invención, las dosis de aplicación generalmente pueden ser reducidas. Relaciones de mezcla preferidas del ácido pelargónico (denominado de aquí en adelante como componente "A" o simplemente como "A") y el inhibidor de ALS con actividad como herbicida (denominado de aquí en adelante como componente "B" o simplemente como "B") que se ha mencionado anteriormente se caracterizan por las siguientes relaciones en peso:

15 la relación en peso (A) : (B) de los componentes (A) y (B) está generalmente en el intervalo de 30000 : 1 a 12,5:1, preferentemente 30000: 1 a 50:1.

20 Las siguientes relaciones en peso se aplican a las combinaciones preferidas de ácido pelargónico más inhibidor de ALS.

Quando se usan ácido pelargónico y foramsulfuron, la relación en peso está preferentemente en el intervalo de 2000:1 a 167:1 e incluso más preferentemente en el intervalo de 1000:1 a 333:1 y particularmente de manera preferible en el intervalo de 1000:1 a 444:1.

25 Quando se usan ácido pelargónico y yodosulfuron-metilo, la relación en peso está preferentemente en un intervalo de 30000:1 a 1000:1 e incluso más preferentemente en el intervalo de 30000:1 a 4000:1.

Quando se usan ácido pelargónico y mesosulfuron-metilo, la relación en peso está preferentemente en un intervalo de 4000:1 a 333:1.

Quando se usan ácido pelargónico y tiencarbazon-metilo, la relación en peso está preferentemente en un intervalo de 3000:1 a 333:1.

30 Quando se usan ácido pelargónico y amidosulfuron, la relación en peso está preferentemente en un intervalo de 1000:1 a 167:1.

Quando se usan ácido pelargónico y etoxisulfuron, la relación en peso está preferentemente en un intervalo de 500:1 a 50:1.

35 Se da preferencia a combinaciones de herbicidas que, además de la combinación de acuerdo con la invención, también contienen uno o más principios activos agroquímicos, los cuales también presentan la función de un herbicida selectivo. Se da preferencia particular al uso de la combinación de ácido pelargónico así como de al menos dos de los inhibidores de ALS que se han mencionado anteriormente, con preferencia de foramsulfuron y yodosulfuron-metilo al mismo tiempo.

40 En la combinación particularmente preferida de ácido pelargónico con foramsulfuron y yodosulfuron-metilo (especialmente la sal de sodio), 15-60 partes en peso del principio activo foramsulfuron y 2500 - 30000 (preferentemente 10000 - 30000, particularmente de manera preferible 10000-15000) partes en peso de ácido pelargónico están presentes por 1 (una) parte en peso de yodosulfuron-metilo. Sorprendentemente, también se ha encontrado en particular que incluso pequeñas cantidades del ácido pelargónico (10000 g-15 000 g de SA/ha), junto con foramsulfuron y yodosulfuron-metilo tienen efectos sinérgicos.

45 La combinación herbicida de acuerdo con la invención puede contener adicionalmente, como otros componentes adicionales, diversos principios activos agroquímicos, por ejemplo del grupo de los protectores, fungicidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, repelentes de aves, mejoradores de la estructura del suelo, nutrientes de plantas (fertilizantes) y herbicidas y reguladores del crecimiento de las plantas los cuales difieren estructuralmente de los compuestos activos como herbicidas empleados de acuerdo con la invención, o del grupo de los coadyuvantes de formulación y aditivos habituales en la fitoprotección.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención tienen muy buenas propiedades herbicidas y se pueden usar para combatir malezas. Aquí, se entiende que malezas significa todas las plantas que crecen en sitios donde no son deseadas.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se pueden usar, por ejemplo, en las siguientes plantas:

- Malezas dicotiledóneas de los géneros: Cassia, Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Sphenoclea, Taraxacum, Plantago, Epilobium, Rubus, Achillea, Rumex, Lotus, Bellis.

- Malezas monocotiledóneas de los géneros: Echinochloa, Eriochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

- Musgos y algas

Si los principios activos se aplican en el procedimiento de postemergencia a las partes verdes de las plantas, del mismo modo el crecimiento se detiene drásticamente muy poco tiempo después del tratamiento, y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento del momento de aplicación, o mueren totalmente después de un cierto tiempo, por lo que de esta manera la infestación de malezas es eliminada de manera muy temprana y sostenida.

Preferentemente, las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención pueden ser usados como herbicidas totales para combatir las malezas, por ejemplo, en particular en áreas no cultivadas, tales como caminos, plazas y también bajo los árboles y arbustos, vías férreas, etc. Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se distinguen por una acción que tiene un inicio particularmente rápido y dura mucho tiempo.

La combinación herbicida de acuerdo con la invención se puede preparar mediante procedimientos conocidos, por ejemplo como formulaciones mezcladas de los componentes individuales, si es apropiado con principios activos adicionales, aditivos y/o coadyuvantes habituales de formulación, que se usan entonces de forma diluida con agua de manera habitual, o como las denominadas mezclas en tanque por dilución conjunta de los componentes formulados por separado, o formulados parcialmente por separado, con agua. También es posible el uso desplazado en el tiempo (aplicación dividida, división) de los componentes individuales formulados por separado o formulados parcialmente por separado. También es posible usar los herbicidas o la combinación de herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo, en postemergencia o tras aplicaciones tempranas de postemergencia seguido de aplicaciones de postemergencia media o tardía. Se da preferencia a este respecto a la utilización conjunta de los principios activos de la combinación respectiva.

Las sustancias que atraen a los protones (ácidos grasos, entre otros) desestabilizan las sulfonilureas. Esto significa que las sulfonilureas y los ácidos grasos no pueden, o solamente con grandes dificultades, ser formulados juntos como una formulación única, lo que plantea ciertas exigencias al envase del agente fitoprotector. Si el ácido graso y la sulfonilurea se deben distribuir, al igual que en las pruebas, como mezcla en tanque, tiene que asegurarse de que el caldo de pulverización se aplique con relativa rapidez después de la preparación. Una variante preferida de la invención se refiere a procedimientos para combatir las malezas, donde el componente (A) y el componente (B) de la combinación herbicida de acuerdo con la invención no se mezclan hasta poco antes de la aplicación sobre las malezas y/o su hábitat. De acuerdo con la invención, "poco antes de la aplicación" significa que el componente (A) y el componente (B) se mezclan preferentemente menos de 6 horas, más preferentemente menos de 3 horas e incluso más preferentemente menos de 1 hora antes de la aplicación sobre las malezas y/o su hábitat.

Aparte de eso, el ácido pelargónico y el al menos un inhibidor de ALS empleado de acuerdo con la invención se pueden convertir de manera conjunta o por separado en formulaciones habituales, tales como soluciones, emulsiones, suspensiones, polvos, espumas, pastas, granulados, aerosoles, materiales naturales y sintéticos impregnados con el principio activo, microencapsulaciones en materiales poliméricos. Las formulaciones pueden contener los coadyuvantes y aditivos habituales.

Estas formulaciones son producidas de una manera conocida, por ejemplo mezclando los principios activos con diluyentes, esto es disolventes líquidos, gases licuados presurizados y/o vehículos sólidos, opcionalmente con el uso de agentes con actividad superficial, esto es emulsionantes y/o dispersantes y/o formadores de espuma.

Si el diluyente usado es agua, también es posible usar, por ejemplo, disolventes orgánicos como disolventes auxiliares. Como disolventes líquidos se consideran esencialmente: compuestos aromáticos, tales como xileno, tolueno, alquilnaftalenos, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados, tales como clorobencenos, cloroetilenos o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, tales como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes tales como butanol o glicol y los éteres y

ésteres de los mismos, cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona, disolventes fuertemente polares tales como dimetilformamida o dimetil sulfóxido, y agua.

Como vehículos sólidos se consideran: por ejemplo sales de amonio y minerales naturales en polvo, tales como caolines, alúmina, talco, creta, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierra de diatomeas, y minerales sintéticos en polvo, tal como sílice muy dispersa, óxido de aluminio y silicatos; como vehículos sólidos para granulados se consideran: por ejemplo minerales naturales triturados y fraccionados, tales como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita y granulados sintéticos de polvos inorgánicos y orgánicos y granulados de material orgánico, tal como serrín, cáscaras de coco, mazorcas de maíz y tallos de tabaco; como emulsionantes y/o formadores de espuma se consideran: por ejemplo, emulsionantes no iónicos y aniónicos, tales como ésteres de ácidos grasos de polioxietileno, éteres de alcoholes grasos de polioxietileno, por ejemplo, alquilaril poliglicoléter, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de arilo e hidrolizados de proteínas; como dispersantes se consideran: por ejemplo, licores residuales de lignosulfito y metilcelulosa.

En las formulaciones es posible usar aglutinantes tales como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos, en forma de polvos, gránulos o látex, tales como goma arábiga, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), así como fosfolípidos naturales, tales como cefalinas y lecitinas y fosfolípidos sintéticos. Aditivos adicionales pueden ser aceites minerales y vegetales.

Es posible usar colorantes tales como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de Prusia, y colorantes orgánicos, tales como colorantes de alizarina, azoicos y de ftalocianina de metal y oligonutrientes, tales como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

En general, las formulaciones contienen entre 0,1 y 95 % en peso (% en p) de principio activo, preferentemente entre 0,2 y 90 % en peso.

La combinación herbicida de acuerdo con la invención se puede usar como tal, en forma de sus formulaciones o de las formas de aplicación preparadas de las mismas mediante diluciones adicionales, tales como soluciones, suspensiones, emulsiones, polvos, pastas y granulados listos para el uso. La aplicación se lleva a cabo de una manera habitual, por ejemplo mediante riego, aspersión, atomización, esparcimiento.

Las combinaciones de principios activos de acuerdo con la invención se aplican generalmente en forma de formulaciones terminadas. Sin embargo, los principios activos contenidos en las combinaciones de principios activos pueden, como formulaciones individuales, también ser mezclados durante el uso, esto es, ser aplicados en forma de mezclas en tanque.

La buena acción herbicida de las nuevas combinaciones de principios activos puede verse por los ejemplos que siguen. Mientras que los principios activos individuales muestran debilidades en su acción herbicida, las combinaciones muestran una muy buena acción sobre las malezas que excede una simple suma de las acciones.

Un efecto sinérgico en herbicidas está siempre presente cuando la acción herbicida de la combinación de principios activos excede la acción de los principios activos cuando se aplican individualmente.

La actividad esperada de una combinación dada de dos o tres herbicidas puede calcularse de la siguiente manera (cf. COLBY, S. R.: "Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15, páginas 20 – 22, 1967): Si

X = % de daño por el herbicida (A) a una dosis de aplicación de $\underline{m}$ g/ha,
 Y = % de daño por el herbicida (B) a una dosis de aplicación de $\underline{n}$ g/ha,
 Z = % de daño por el herbicida (C) a una dosis de aplicación de $\underline{r}$ kg/ha,
 E1 = el daño esperado por los herbicidas (A) y (B) a las dosis de aplicación de $\underline{m}$ y $\underline{n}$ kg/ha y
 E2 = el daño esperado por los herbicidas (A) y (B) y (C) a las dosis de aplicación de $\underline{m}$ y $\underline{n}$ y $\underline{r}$ kg/ha,

entonces para una combinación:

$$E1 = X + Y - \frac{X \times Y}{100}$$

y para una combinación de 3 principios activos:

$$E2 = X + Y + Z - \frac{(X \times Y \cdot X \times Z \cdot Y \times Z)}{100} + \frac{X \times Y \times Z}{10000}$$

Si el daño real excede el calculado, la actividad de la combinación es superaditiva, esto es, muestra un efecto sinérgico. En este caso, el daño realmente observado debe exceder los valores calculados usando las fórmulas anteriores para los daños esperados E1 y E2.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos de uso:

Se usan las siguientes formulaciones de los principios activos involucrados:

- 5 - ácido pelargónico 186,7 EC (concentrado emulsionable) formulación comercial Bayer Garten 3 Stunden Bio-Unkrautfrei autorizado, entre otros, en Alemania - titular de la autorización W. Neudorff GmbH KG
- foramsulfuron 50 WG (gránulos dispersables en agua) formulación de gránulos estándar sin adyuvantes
- yodosulfuron-metilo 10 WG (gránulos dispersables en agua)
(formulación comercial Destiny, autorizado, entre otros, en Australia – Bayer CropScience)
- mesosulfuron-metilo 75 WG (gránulos dispersables en agua) formulación de gránulos estándar sin adyuvantes
- 10 - tiencarbazon-metilo 70 WG (gránulos dispersables en agua) formulación de gránulos estándar sin adyuvantes
- amidosulfuron 75 WG (gránulos dispersables en agua)
(formulación comercial Hoestar, autorizado, entre otros, en Alemania - Bayer CropScience)
- etoxisulfuron 60 WG (gránulos dispersables en agua)
(formulación comercial SunRice, autorizado, entre otros, en Italia - Bayer CropScience)

- 15 Las concentraciones de principios activos requeridas para las pruebas se preparan por dilución con agua. Las combinaciones de principios activos ensayadas se mezclaron poco antes de su examen biológico.

Prueba de postemergencia

- 20 Plantas de prueba, de una altura de 5 a 15 cm, son pulverizadas con la preparación de principio activo de tal manera que las cantidades particulares de principio activo deseadas se aplican por unidad de área. La concentración del caldo de pulverización se escoge de tal manera que las cantidades particulares de principio activo deseadas se aplican en 1000 l de agua/ha. Después de 48 días, el grado de daño a las plantas es clasificado en % de daño en comparación con el desarrollo del control no tratado. En el caso de todas las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención, para la mayoría de las plantas de prueba se observan acciones sinérgicas (véanse las Tablas 1 a 18).

25

Tabla 1:

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	0	13,3	13	81,7
<i>Festuca ovina</i>	0	58,3	58	91,7
<i>Plantago major</i>	0	33,3	33	53,3
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	75	77	91,7
<i>Poa annua</i>	0	73,3	73	81,7
<i>Trifolium repens</i>	0	60	60	60

Tabla 1: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y foramsulfuron.

Tabla 2:

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	0	0	0	65
<i>Festuca ovina</i>	0	6,7	7	70
<i>Plantago major</i>	0	0	0	26,7
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	45	49	78,3
<i>Poa annua</i>	0	18,3	18	45

(continuación)

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Trifolium repens</i>	0	18,3	18	35

Tabla 2: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y foramsulfuron

Tabla 3:

Maleza	Ácido pelargónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	20	13,3	31	83,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	58,3	61	98
<i>Plantago major</i>	13,3	33,3	42	60
<i>Taraxacum officinale</i>	20,3	75	80	98
<i>Poa annua</i>	0	73,3	73	90
<i>Trifolium repens</i>	3,3	60	61	65

5

Tabla 3: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y foramsulfuron

Tabla 4:

Maleza	Ácido pelargónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	20	0	20	68,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	6,7	13	81,7
<i>Plantago major</i>	13,3	0	13	35
<i>Taraxacum officinale</i>	20	45	56	89,3
<i>Poa annua</i>	0	18,3	18	31,7
<i>Trifolium repens</i>	3,3	18,3	21	33,3

Tabla 4: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y foramsulfuron

Tabla 5:

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	0	40	40	91
<i>Festuca ovina</i>	0	6,7	7	23,3
<i>Plantago major</i>	0	53,3	53	83,3
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	85	86	97
<i>Poa annua</i>	0	0	0	10
<i>Trifolium repens</i>	0	80	80	90

Tabla 5: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y yodosulfuron-metilo

10

Tabla 6:

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	0	0	0	43,3
<i>Festuca ovina</i>	0	0	0	13,3
<i>Plantago major</i>	0	0	0	26,7
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	18,3	24	66,7
<i>Poa annua</i>	0	0	0	0
<i>Trifolium repens</i>	0	18,3	18	0

Tabla 6: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y yodosulfuron-metilo

Tabla 7:

Maleza	Ácido pelargónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	20	40	52	91,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	6,7	13	68,3
<i>Plantago major</i>	13,3	53,3	60	86,7
<i>Taraxacum officinale</i>	20	85	88	98
<i>Poa annua</i>	0	0	0	28,3
<i>Trifolium repens</i>	3,3	80	81	94,3

5

Tabla 7: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y yodosulfuron-metilo

Tabla 8:

Maleza	Ácido pelargónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium</i>	20	0	20	58,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	0	7	23,3
<i>Plantago major</i>	13,3	0	13	35
<i>Taraxacum officinale</i>	20	18,3	35	71,7
<i>Poa annua</i>	0	0	0	3,3
<i>Trifolium repens</i>	3,3	18,3	21	36,7

Tabla 8: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelargónico y yodosulfuron-metilo

10

Tabla 9:

Maleza	Ácido pelargónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron- metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	0	13,3	40	48	98,3

(continuación)

Maleza	Ácido pelagónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Festuca ovina</i>	0	58,3	6,7	61	97
<i>Plantago major</i>	0	33,3	53,3	69	78,3
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	75	85	97	98
<i>Poa annua</i>	0	73,3	0	73	98,3
<i>Trifolium repens</i>	0	60	80	92	95

Tabla 9: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

5

Tabla 10:

Maleza	Ácido pelagónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	0	0	0	0	66,7
<i>Festuca ovina</i>	0	6,7	0	7	68,3
<i>Plantago major</i>	0	0	0	0	41,7
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	45	18,3	58	85
<i>Poa annua</i>	0	18,3	0	18	56,7
<i>Trifolium repens</i>	0	18,3	18,3	33	53,3

Tabla 10: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

Tabla 11:

Maleza	Ácido pelagónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	0	0	40	40	95,7
<i>Festuca ovina</i>	0	6,7	6,7	13	85
<i>Plantago major</i>	0	0	53,3	53	81,7
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	45	85	92	98,7
<i>Poa annua</i>	0	18,3	0	18	78,3
<i>Trifolium repens</i>	0	18,3	80	84	95,3

10

Tabla 11: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

Tabla 12:

Maleza	Ácido pelagónico 10000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	0	13,3	0	13	78,3
<i>Festuca ovina</i>	0	58,3	0	58	90
<i>Plantago major</i>	0	33,3	0	33	56,7
<i>Taraxacum officinale</i>	6,7	75	18,3	81	95
<i>Poa annua</i>	0	73,3	0	73	92,3
<i>Trifolium repens</i>	0	60	18,3	67	68,3

Tabla 12: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo.

5

Tabla 13:

Maleza	Ácido pelagónico 20000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 45 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1,25 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	10	13	0	22	78
<i>Festuca ovina</i>	0	53	0	53	98
<i>Plantago major</i>	0	23	3	26	50
<i>Taraxacum officinale</i>	7	70	18	77	98
<i>Poa annua</i>	0	48	0	48	93
<i>Trifolium repens</i>	0	53	32	68	68

Tabla 13: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo.

Tabla 14:

Maleza	Ácido pelagónico 20000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 2,5 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	10	13	10	30	89
<i>Festuca ovina</i>	0	58	0	58	98
<i>Plantago major</i>	0	33	30	53	55
<i>Taraxacum officinale</i>	7	75	42	86	97
<i>Poa annua</i>	0	73	0	73	93
<i>Trifolium repens</i>	0	60	45	78	78

Tabla 14: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

10

Tabla 15:

Maleza	Ácido pelagónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	20	13,3	40	58	97,7
<i>Festuca ovina</i>	6,7	58,3	6,7	64	97,7
<i>Plantago major</i>	13,3	33,3	53,3	73	88,3
<i>Taraxacum officinale</i>	20	75	85	97	98
<i>Poa annua</i>	0	73,3	0	73	85
<i>Trifolium repens</i>	3,3	60	80	92	92,3

Tabla 15: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo.

5

Tabla 16:

Maleza	Ácido pelagónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	20	0	0	20	83,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	6,7	0	13	78,3
<i>Plantago major</i>	13,3	0	0	13	41,7
<i>Taraxacum officinale</i>	20	45	18,3	64	96
<i>Poa annua</i>	0	18,3	0	18	38,3
<i>Trifolium repens</i>	3,3	18,3	18,3	35	53,3

Tabla 16: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

Tabla 17:

Maleza	Ácido pelagónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 15 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 10 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	20	0	40	52	93,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	6,7	6,7	19	91,7
<i>Plantago major</i>	13,3	0	53,3	60	75
<i>Taraxacum officinale</i>	20	45	85	93	98,7
<i>Poa annua</i>	0	18,3	0	18	73,3
<i>Trifolium repens</i>	3,3	18,3	80	84	93,3

Tabla 17: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo

10

Tabla 18:

Maleza	Ácido pelagónico 30000 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Foramsulfuron 60 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Yodosulfuron-metilo 1 g de principio activo/ha; efecto herbicida [%]	Efecto herbicida [%] calculado de acuerdo con Colby	Efecto herbicida ensayado [%]
<i>Chenopodium album</i>	20	13,3	0	31	88,3
<i>Festuca ovina</i>	6,7	58,3	0	61	98,3
<i>Plantago major</i>	13,3	33,3	0	42	63,3
<i>Taraxacum officinale</i>	20	75	18,3	84	98,7
<i>Poa annua</i>	0	73,3	0	73	92,3
<i>Trifolium repens</i>	3,3	60	18,3	68	75

Tabla 18: combinación herbicida de acuerdo con la invención que consiste en ácido pelagónico y foramsulfuron y yodosulfuron-metilo.

REIVINDICACIONES

1. Combinación herbicida que contiene como componente (A) ácido pelargónico y
- 5 como componente (B) al menos un inhibidor de ALS seleccionado del grupo de yodosulfuron-metilo, foramsulfuron, mesosulfuron-metilo, amidosulfuron, etoxisulfuron y tiencarbazona-metilo.
2. Combinación herbicida de acuerdo con la reivindicación 1, encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) en el intervalo de 30000:1 a 12,5:1.
3. Combinación herbicida de acuerdo con la reivindicación 2, usándose como componente (B) foramsulfuron y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 2000:1 a 167:1, o
- 10 usándose como componente (B) yodosulfuron-metilo y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 30000:1 a 1000:1, o usándose como componente (B) mesosulfuron-metilo y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 4000:1 a 333:1, o
- 15 usándose como componente (B) tiencarbazona-metilo y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 3000:1 a 333:1, o usándose como componente (B) amidosulfuron y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 1000:1 a 167:1 o
- 20 usándose como componente (B) etoxisulfuron y encontrándose la relación en peso de los componentes (A) y (B) entonces en un intervalo de 500:1 a 50:1.
4. Combinación herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, usándose, además del componente (A), al menos dos inhibidores diferentes de ALS como componente (B).
5. Combinación herbicida de acuerdo con la reivindicación 4, estando seleccionados los inhibidores de ALS del grupo de yodosulfuron-metilo y foramsulfuron.
- 25 6. Combinación herbicida de acuerdo con la reivindicación 5, conteniendo la combinación herbicida, aparte del componente (A), yodosulfuron-metilo y foramsulfuron.
7. Combinación herbicida de acuerdo con la reivindicación 6, estando presentes 15-60 partes en peso de foramsulfuron y 2500 - 30000 partes en peso de ácido pelargónico por parte en peso de yodosulfuron-metilo.
8. Combinación herbicida de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que contiene una cantidad efectiva de componentes (A) y (B) y/o adicionalmente uno o más componentes adicionales del grupo de los principios activos agroquímicos de un tipo diferente, coadyuvantes de formulación y aditivos habituales en la fitoprotección.
- 30 9. Procedimiento para combatir las malezas, **caracterizado porque** las combinaciones herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 se aplican a las malezas y/o su hábitat.
- 35 10. Procedimiento para combatir las malezas de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el componente (A) y el componente (B) de la combinación herbicida no se mezclan hasta poco antes de la aplicación a las malezas y/o su hábitat.
11. Uso de combinaciones herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para combatir las malezas.