



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 247 139**

⑤① Int. Cl. 7: **A01N 25/28**, A01N 43/76
A01N 43/80, A01N 43/56
A01N 57/20, A01N 47/36
// (A01N 43/76, A01N 47:36
A01N 43:56, A01N 39:04)
A01N 37:34
(A01N 57/20, A01N 43:90
A01N 43:80)
A01N 41:10
(A01N 47/36, A01N 43:80
A01N 43:76, A01N 43:70
A01N 43:56)
A01N 37:34

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01945090 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación : **05.05.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1282353**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **12.02.2003**

⑤④ Título: **Combinaciones de agentes fitoprotectores con materiales de soporte orgánicos o inorgánicos.**

③⑩ Prioridad: **11.05.2000 DE 100 22 989**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2006

⑦③ Titular/es: **Bayer CropScience GmbH**
Bruningstrasse 50
65929 Frankfurt/Main, DE

⑦② Inventor/es: **Krause, Hans-Peter;**
Schnabel, Gerhard;
Frisch, Gerhard;
Würtz, Jochen;
Bickers, Udo;
Hacker, Erwin;
Auler, Thomas;
Melendez, Alvaro y
Haase, Detlev

⑦④ Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 agentes fitoprotectores con materiales de soporte orgánicos o inorgánicos.

5 El presente invento se refiere a combinaciones de sustancias activas fitoprotectoras con materiales de soporte orgánicos o inorgánicos, que hacen posible una entrega controlada (en inglés "controlled release") de una sustancia activa. Las combinaciones están en situación de evitar antagonismos y proporcionan resultados especialmente buenos en el caso de herbicidas, en particular en el caso de mezclas de herbicidas con agentes reguladores del crecimiento y antídotos.

10 Es conocido, que en el caso de la aplicación de diferentes productos agroquímicos, por ejemplo herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, antídotos o fertilizantes, pueden aparecer diversos problemas de aplicación, por ejemplo un efecto reducido a causa de interacciones antagonistas entre dos o más sustancias activas. Es conocido además que estos fenómenos se pueden observar frecuentemente en el caso de la denominada
15 aplicación sobre las hojas (foliar), y en este contexto de nuevo en particular en el caso de herbicidas o también de una mezcla de herbicidas con antídotos y/o reguladores del crecimiento.

Con el fin de evitar esto, en el caso de un efecto antagonista reducido se recomendaron por ejemplo una denominada aplicación disociada (en inglés splitt) y respectivamente una sobredosificación de la sustancia activa antagonizada.
20 Estos modos de proceder, sin embargo, son poco atractivos y antieconómicos por diferentes razones. En el caso de la aplicación disociada, la formulación de sustancias activas se debe aplicar por lo menos dos veces, esto es con intensa dedicación de tiempo y trabajo. En el caso de una sobredosificación de una sustancia activa resultan unos costos suplementarios.

25 El documento de patente de los EE.UU. 5.428.000 divulga composiciones de sustancias activas, que tienen un herbicida para una maleza de hoja ancha y un herbicida para una maleza de hoja estrecha. En tal caso, el herbicida es de carga neutra para una maleza de hoja estrecha, por el contrario el herbicida para una maleza de hoja ancha es de naturaleza aniónica y se presenta en combinación con un polímero hidrófilo, que es un copolímero que se ha formado a partir de un compuesto que contiene amonio y de un compuesto que no contiene amonio.

30 El compuesto que contiene amonio se deriva en este caso, por lo general, de heterociclos nitrogenados aromáticos y no aromáticos, derivados de amonio del ácido acrílico y compuestos de bencilamonio. Los polímeros hidrófilos, que se utilizan, son exclusivamente copolímeros del tipo precedentemente expuesto. Como herbicidas para una maleza de hoja estrecha se utilizan setoxidima, aloxidima, fluazifop, quizalofop o fenoxaprop, y para una maleza de hoja ancha se describe la utilización de bentazona, imazaquin, acifluorfen, fomesafeno, clorimurón, imazetapir, tifensulfurón y 2,4-D.
35

A partir del documento de patente alemana DE-198.33.066 se describen dispersiones acuosas de polímeros con una funcionalidad catiónica, y polvos redispersables obtenibles a partir de las dispersiones, así como su utilización,
40 entre otras finalidades, para la liberación retardada de sustancias activas de todo tipo.

A partir del documento de solicitud de patente europea EP 0.619.073 A2 se conocen combinaciones de glifosato con alacloro encapsulado, siendo reducido el antagonismo mediante la adición de pirofosfato de tetrapotasio.

45 A partir del documento EP 0.498.332 A1 se conocen granulados emulsionables en agua de agentes fitoprotectores, que contienen una sustancia activa plaguicida y un material formador de envoltura y estructura, por lo menos parcialmente soluble en agua.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 90/08468 se conocen formulaciones de agentes
50 fitoprotectores sobre la base de agua, que contienen una sustancia activa con actividad biológica encapsulada y otra sin encapsular.

A partir del documento EP 0.084.253 A1 se conocen combinaciones de herbicidas del tipo de pirrolidona con determinados antídotos. El herbicida del tipo de pirrolidona puede ser encapsulado, lo cual sin embargo no conduce a
55 ninguna reducción del antagonismo.

A partir del documento WO 96/26719 se conocen composiciones de sustancias activas con actividad biológica y de productos reticulados de polisacáridos solubles en agua, para la liberación prolongada de sustancias activas.

60 La misión del presente invento es poner a disposición formulaciones de sustancias activas fitoprotectoras, con las que se puedan evitar aplicaciones disociadas y una sobredosificación, y se puedan reprimir interacciones antagonistas.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante la utilización de una combinación con liberación controlada a base de una sustancia activa agroquímica, en particular de un herbicida, y de un soporte que rodea a
65 la sustancia activa, para la represión de interacciones antagonistas, en una mezcla a base de la sustancia activa rodeada con el material de soporte y por lo menos de otra sustancia activa agroquímica, siendo por lo menos una de las sustancias activas agroquímicas un herbicida seleccionado entre el conjunto que consiste en inhibidores de ALS, tales como p.ej. sulfonilureas, hidroxibenzonitrilos, preferiblemente bromoxinilo e ioxinilo, bentazona, ácidos arilo-

ES 2 247 139 T3

xialquilcarboxílicos, preferiblemente MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, ácidos (hetero)-arilariloxi-ariloxialquilcarboxílicos, preferiblemente fenoxaprop-p-etilo, diclofop, clodinafop-propargilo, fluazifop, inhibidores de HPPDO, preferiblemente mesotriona o sulfotriona, triazinas, oximas de ciclohexanodiona, preferiblemente setoxidima, cletodima o trialkoxidima, y por lo menos una de ellas es un antídoto.

5

Se encontró que se pueden evitar problemas, tales como un efecto reducido provocado por el antagonismo, mediante una combinación de determinados materiales de soporte orgánicos o inorgánicos con una o varias sustancias activas agroquímicas.

10 Un objeto adicional del presente invento es la aplicación de la combinación conforme al invento para la represión de organismos dañinos indeseados, en particular de malas hierbas y malezas indeseadas.

15 En la combinación de un soporte y una sustancia activa conforme al invento, la sustancia activa agroquímica se incorpora en materiales de soporte apropiados, que son de procedencia orgánica o inorgánica. Estos materiales de soporte rodean a las sustancias activas de tal manera que éstas no pueden salir directamente dentro del medio ambiente. Las sustancias activas están separadas físicamente con respecto del entorno y de la (o las) otra(s) sustancia(s) activa(s). Tan sólo mediante determinados mecanismos, por ejemplo una descomposición del material de soporte, un desconchamiento del soporte que rodea a la sustancia activa, o una difusión hacia fuera, se efectúa la liberación de la sustancia activa.

20

La sustancia activa agroquímica incorporada total o parcialmente en los soportes puede ser una sustancia activa, que puede tener un efecto antagonista en una mezcla prevista de sustancias activas. También pueden ser incorporadas en un soporte en tal caso dos o más sustancias activas en una mezcla de sustancias activas.

25 La incorporación de sustancias activas en materiales de soporte para la puesta a disposición de formulaciones, que hacen posible una liberación controlada, es conocida en principio y se puede tomar de la bibliografía especializada. Por ejemplo, se encuentran en la cita de C. L. Foy, D. W. Pritchard, "Pestizide Formulation and Technology" [Formulación de plaguicidas y tecnología], CRC Press, 1996, páginas 273 y siguientes, y la bibliografía allí mencionada, y en la cita de D.A. Knowles, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations" [Química y tecnología de formulaciones agroquímicas], Kluwer Academic Press, 1998, páginas 132 y siguientes y en la bibliografía allí citada.

30

35 Los materiales de soporte, que rodean o envuelven a las sustancias activas, se escogen en este caso de manera tal que sean sólidos en un apropiado intervalo de temperaturas, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0-50°C. Por el concepto de materiales sólidos se entienden en este contexto los materiales que son duros, elásticos a modo de ceras, amorfos o cristalinos, pero no se presentan, o todavía no se presentan, en el estado de agregación líquido. Los materiales de soporte pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica y de procedencia sintética o natural.

35

Una posibilidad para la incorporación de las sustancias activas agroquímicas en apropiados materiales de soporte es, por ejemplo, la microencapsulación. Estas microcápsulas pueden consistir en materiales poliméricos de procedencia sintética y/o natural. Ejemplos de apropiados materiales comprenden poliureas, poliuretanos, poliamidas, resinas de melamina, gelatinas, ceras y almidones.

40

45 Microcápsulas a base de algunos de estos materiales se pueden producir, por ejemplo, de acuerdo con el método de la policondensación interfacial (en inglés "interfacial polycondensation"). A través de la cantidad de monómeros, de la cantidad de sustancias activas, de las cantidades de agua y disolventes, así como de los parámetros del proceso, se pueden controlar bien el tamaño de partículas y el espesor de pared, y por consiguiente también las velocidades de liberación.

45

50 En el caso de microcápsulas a base de poliuretanos o poliureas, el modo más habitual para la constitución de la mencionada pared de cápsulas en torno a la sustancia activa que se ha de envolver, consiste en una polimerización interfacial en presencia de emulsiones del tipo de aceite en agua, conteniendo la fase orgánica, junto a la sustancia activa, un prepolímero soluble en aceites, con grupos de isocianatos libres.

50

55 Como prepolímero son apropiados los usuales isocianatos conocidos por un experto en la especialidad, p.ej. a base de 2,4-toluileno-diisocianato, 2,6-toluileno-diisocianato, 4,4'-metileno-di(fenil-isocianato) y hexametileno-diisocianato.

55

La polimerización, es decir la formación de la envoltura de las microcápsulas, se lleva a cabo generalmente de acuerdo con los usuales métodos, conocidos por un experto en la especialidad.

60 El material que forma las cápsulas, a partir del que están constituidas las envolturas de las microcápsulas, se obtiene preferiblemente partiendo de prepolímeros solubles en agua, que contienen grupos de isocianatos, en cuyos casos se trata de un conjunto de productos mixtos técnicos, que consisten en cada caso en poliisocianatos a base de condensados de anilina y formaldehído. Estos productos mixtos técnicos se diferencian unos de otros en el grado de condensación y eventualmente en modificaciones químicas. Magnitudes características importantes son, para los usuarios, la viscosidad y el contenido de grupos de isocianatos libres. Típicos productos comerciales son en este contexto las marcas Desmodur® (de Bayer AG) y las marcas Voranate® (de Dow Chemical). Se prefiere para el invento que la proporción empleada de un prepolímero con grupos de isocianatos sea $\leq 5\%$ en peso, referida a la formulación total; se prefieren de 0,5 - 5% en peso, en particular 1 - 2% en peso.

65

ES 2 247 139 T3

El material formador de cápsulas se forma por endurecimiento del prepolímero de isocianato, ya sea en presencia de agua a 0-95°C, preferiblemente 20-65°C, o bien, preferiblemente, con la cantidad necesaria de una di- o poli-amina.

5 Para el caso de que las microcápsulas se formen mediando inclusión de di- o poli-aminas, entran en consideración como tales por ejemplo alquilen-diaminas, dialquilen-triaminas y trialquilen-tetraaminas, cuyas unidades de cadenas de carbonos contienen entre 2 y 8 átomos de carbono. Se prefiere la hexameten-diamina. En tal caso, se pueden emplear o bien unas cantidades, que se encuentran en una relación estequiométrica con respecto a la cantidad utilizada del prepolímero de isocianato, o preferiblemente en un exceso hasta de tres veces, en particular en un exceso hasta de dos veces.

10 En la bibliografía se encuentran otros métodos para la preparación de microcápsulas a partir de poliuretanos o de una poliurea, que asimismo se adecuan para la producción de las microcápsulas conformes al invento. Éstos se exponen seguidamente.

15 En el documento de patente de los EE.UU. US-A-3.577.515 se describe cómo, después de la adición de poliaminas solubles en agua, se endurece la superficie de las gotas en tales emulsiones como consecuencia de la reacción por adición con los prepolímeros que contienen grupos de isocianatos. En tal caso resulta una envoltura externa a base de una poliurea.

20 A partir del documento US-A-4.140.516 es conocido que también sin aminas externas, solubles en agua, se pueden obtener microcápsulas con una película exterior del tipo de una poliurea, permitiendo en la emulsión una hidrólisis parcial del prepolímero portador de funciones de isocianatos. En tal caso, una parte de los grupos amino se reconstruye a partir de los grupos de isocianatos y se produce, mediante una reacción de poliadición interna con subsiguiente endurecimiento, asimismo la deseada envoltura de cápsulas. Se describe la utilización de tolúilen-diisocianato y hexameten-diisocianato.

25 Se describen el metilen-difenil-diisocianato y sus homólogos superiores. En el caso de que se tenga que endurecer con una poliamina externa, ésta procede en la mayor parte de los casos del conjunto formado por etilen-diamina, propilen-diamina, hexameten-diamina, dietilen-triamina y tetraetilen-pentaamina.

30 El documento de solicitud de patente alemana DE-A-2.757.017 divulga microcápsulas estructuradas internamente, cuyo material de pared tiene la naturaleza de un polímero mixto, que se ha reticulado mediante restos o motivos de urea y uretano. En el interior de las cápsulas se encuentra la sustancia activa disuelta en un disolvente orgánico. Típicamente, en este caso para la constitución de la pared de las cápsulas se necesita 10% de un prepolímero, referido a la formulación total.

35 El mismo prepolímero se emplea también de acuerdo con el documento de solicitud de patente internacional WO-A-96/09760 para la encapsulación, p.ej., de endosulfano.

40 El documento WO-A-95/23506 divulga microcápsulas de una poliurea, cargadas con endosulfano, en las cuales la sustancia activa se presenta como una masa fundida enfriada. Como prepolímero se describe una mezcla de metilen-difenil-diisocianato y sus homólogos superiores, la cantidad empleada del prepolímero está por encima de 6%, referida a la formulación total. Éste se endurece con una mezcla de poliaminas.

45 El contenido de las patentes y solicitudes de patentes arriba señaladas, en lo que se refiere a los materiales para la pared de las microcápsulas y el procedimiento de preparación, es un componente importante e integral del presente invento y se incluye por su referencia en la presente solicitud.

50 Una posibilidad adicional de la encapsulación se encuentra en la formación de cápsulas, p.ej., a partir de una mezcla de melamina y formaldehído o de urea y formaldehído.

55 Para esto, se disponen previamente en agua melamina o bien los prepolímeros de isocianatos antes mencionados, y se mezclan con la sustancia activa insoluble en agua. Ésta se había dispersado previamente o se había disuelto y emulsionado en un disolvente insoluble en agua. Mediante ajuste de un valor ácido del pH, de aproximadamente 3-4, preferiblemente de alrededor de 3-5, y por agitación durante varias horas a una temperatura elevada comprendida entre 30 y 60°C, preferiblemente de 50°C, la pared de las cápsulas se forma por policondensación. Ejemplos de esto se describen en los documentos US 4.157.983 y US 3.594.328, cuyo contenido en lo referente a la producción de las cápsulas está incluido por su referencia en la presente solicitud.

60 Otro apropiado método para la microencapsulación de las sustancias activas agroquímicas lo constituye también la coacervación. Para esto, la sustancia activa agroquímica insoluble en agua se dispersa en agua y se mezcla con un polímero aniónico, soluble en agua, así como con un material catiónico. Las microcápsulas, que resultan por la denominada coacervación, con el polímero originalmente soluble en agua como material de pared, son insolubles en agua. En la última etapa, la cápsula se endurece entonces mediante una reacción de condensación con aldehídos. Por ejemplo, se adecua para esto la combinación de una mezcla de gelatina y goma arábiga (1:1) y de formaldehído. El procedimiento de la microencapsulación por coacervación es conocido para un experto en la especialidad. Detalladamente, el método ha sido descrito por ejemplo por J.A.. Bahan "Microencapsulation using Coacervation / Phase

ES 2 247 139 T3

Separation Techniques, Controlled Released Technology: Methods Theory and Application” [Microencapsulación utilizando técnicas de coacervación y separación de fases, tecnología de liberación controlada: métodos, teoría y aplicación], volumen 2, Kydoniens A.F., coordinador de edición CRC Press, Inc., Boca Raton, FL. 1980, capítulo 4.

5 Finalmente, para la microencapsulación, por ejemplo la sustancia activa y el polímero, que forma la pared de las cápsulas, se pueden emulsionar en agua con un agente tensioactivo apropiado. En tal caso, el polímero y las sustancias activas no se pueden disolver uno en otras. A continuación, el disolvente se evapora mediando agitación. Al eliminar el agua, el polímero forma una capa en torno a la superficie de la gota emulsionada.

10 Otro apropiado material para la producción de microcápsulas es una cera. Para esto, o bien se disuelven en agua ceras autoemulsionables mediando cizalladura en caliente, o se transforman en una emulsión mediante la adición de agentes tensioactivos y la aportación de calor mediando cizalladura. Las sustancias activas agroquímicas lipófilas se disuelven en la cera fundida y emulsionada. Las gotas se solidifican durante el enfriamiento y de esta manera forman la dispersión de cera.

15 Alternativamente, se pueden producir dispersiones de ceras, dispersando en agua o en un aceite granulados extrudidos de una sustancia activa y una cera, y moliéndolos finamente, p.ej. para dar unos tamaños de partículas de < 20 μm .

20 Como ceras se adecuan p.ej. PEG 6.000 en mezcla con ceras no hidrófilas, Synchronwachs HGLC1, Mostermont[®] CAV2, Hoechst-Wachs OP3, o combinaciones de estas ceras.

Una dispersión acuosa de las partículas (microcápsulas o partículas de ceras) se puede obtener de manera análoga a las recetas para una formulación del tipo CS (suspensión de cápsulas).

25 Las microcápsulas obtenidas de acuerdo con los métodos antes descritos, se pueden incorporar en diferentes formulaciones, mencionadas más adelante en el texto. En tal caso se pueden incorporar en la formulación también otras sustancias activas, por ejemplo sustancias activas solubles en agua en la fase acuosa de la dispersión de cápsulas, o por ejemplo sustancias activas en formulaciones del tipo WG.

30 Después de haberse efectuado la microencapsulación, las cápsulas se pueden liberar del disolvente y se pueden secar con los métodos usuales, por ejemplo mediante desecación por atomización.

35 Las cápsulas se pueden almacenar y expedir en tal estado, y antes de la aplicación sobre el correspondiente cultivo se formulan con otras eventuales sustancias activas, adyuvantes y las sustancias aditivas usuales.

La dispersión obtenida después del endurecimiento de las cápsulas, se puede utilizar sin embargo también para la preparación de apropiadas formulaciones agroquímicas, que contienen los otros componentes adicionales antes mencionados, sin que las cápsulas sean aisladas a partir de las dispersiones.

40 En estas dispersiones de microcápsulas se pueden emplear disolventes orgánicos o sus mezclas tomadas entre el conjunto de las N-alquil-amidas de ácidos grasos, N-alquil-lactamas, ésteres de ácidos grasos, ciclohexanonas, isoforonas, ésteres de ácido ftálico e hidrocarburos aromáticos, siendo especialmente apropiados ciertos derivados de naftaleno sustituidos con alquilo inferior.

45 Disolventes obtenibles en el comercio, apropiados conforme al invento, son por ejemplo Solvesso[®] 200, Solvesso[®] 150 y Solvesso[®] 100 (1), acetato de butil-diglicol, Shellsol[®] RA (2), Acetrel[®] 400 (3), Agsolex[®] 8 (4), Agsolex[®] 12 (5), Norpar[®] 13 (6), Norpar[®] 15 (7), Isopar[®] V (8), Exsol[®] D 100 (9), Shellsol[®] K (10) y Shellsol[®] R (11), que se componen de la siguiente manera:

- 50
- (1) Mezcla de compuestos aromáticos; fabricante: Exxon.
 - (2) Mezclas de bencenos alquilados, intervalo de ebullición 183-312°C, fabricante: Shell.

55

 - (3) Mezcla de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición, intervalo de ebullición: 332-355°C, fabricante: Exxon.
 - (4) N-octil-pirrolidona, punto de ebullición (a 0,3 mm de Hg) 100°C, fabricante: GAF

60

 - (5) N-dodecil-pirrolidona, punto de ebullición (a 0,3 mm de Hg) 145°C, fabricante: GAF.
 - (6) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 228-243°C, fabricante: Exxon
 - (7) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 252-272°C, fabricante: Exxon

65

 - (8) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 278-305°C, fabricante: Exxon
 - (9) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 233-263°C, fabricante: Exxon

ES 2 247 139 T3

(10) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 192-254°C, fabricante: Shell

(11) Hidrocarburos alifáticos, intervalo de ebullición: 203-267°C, fabricante: Shell

5 También se adecuan mezclas de estos disolventes entre ellos. En particular, se pueden utilizar bien acetato de butil-diglicol, Acetrel[®] 400, Agsolex[®] 8 y Agsolex[®]. 12 Se prefiere especialmente el Solvesso[®] 200.

10 En la fase acuosa de las dispersiones conformes al invento están contenidas ciertas sustancias auxiliares para formulaciones, activas superficialmente, seleccionadas entre el conjunto de los emulsionantes y los dispersantes. Éstas proceden de un conjunto, que comprende p.ej. las familias de sustancias de los poli(alcoholes vinílicos), los poli(óxidos de alquilenos), los productos de condensación de formaldehído con ácidos naftaleno-sulfónicos y/o fenoles, los poliacrilatos, los copolímeros de anhídrido de ácido maleico con alquilen-alquil-éteres, los lignina-sulfonatos y las poli(vinil-pirrolidonas). Estas sustancias se emplean en unas proporciones de 0,2 a 10% en peso, preferiblemente de 0,5 a 4% en peso, en cada caso referidas a la dispersión total.

15 En los casos de los poli(óxidos de alquilenos) se prefieren los copolímeros de bloques, cuyo centro de molécula está formado por un bloque de poli(óxido de propileno) y la periferia de la molécula está formada, por el contrario, por bloques de poli(óxido de etileno). Se prefieren en este contexto especialmente unas sustancias, en las que el bloque de poli(óxido de propileno) tiene una masa molecular de 2.000 - 3.000 y los bloques de poli(óxido de etileno) constituyen una proporción de 60 a 80% en la masa molecular total. Una sustancia de este tipo es vendida p.ej. por la entidad BASF Wyandotte bajo la denominación Pluronic[®] F87.

20 Otros agentes dispersantes apropiados son ligninasulfonato de calcio, ligninasulfonato de sodio altamente ennoblecido (p.ej. Vanisperse[®] CB de la entidad Borregaard), los agentes dispersantes Dispergiemittel S y Dispergiemittel SS de la entidad Clariant GmbH, una sal de sodio de un producto de condensación de ácido naftaleno-sulfónico y formaldehído (p.ej. Morwet[®] D 425 de la entidad Witco o Tamol[®] NN 8906 de la entidad BASF), un policarboxilato de sodio (p.ej. Sopropan[®] T 36 de la entidad Rhodia GmbH).

25 Los apropiados poli(alcoholes vinílicos) se preparan mediante saponificación parcial de un poli(acetato de vinilo). Ellos tienen un grado de hidrólisis de 72 a 99% en moles y una viscosidad de 2 a 18 cP (medida en una solución acuosa al 4% a 20°C, correspondientemente a la norma DIN 53.015). Preferiblemente, se utilizan poli(alcoholes vinílicos) parcialmente saponificados con un grado de hidrólisis de 83 a 88% en moles y una baja viscosidad, en particular de 3 a 5 cP.

30 La fase acuosa de las dispersiones contiene eventualmente por lo menos otro agente auxiliar de formulación, seleccionado entre la serie de los agentes humectantes, los agentes protectores contra las heladas, los agentes de espesamiento, los agentes conservantes y los componentes que aumentan la densidad.

35 Como agentes humectantes entran en cuestión, por ejemplo, representantes de los conjuntos de sustancias formados por los ácidos naftaleno-sulfónicos alquilados, las N-(acil graso)-N-alquil-auridas, las (acil graso amido)-alquil-betaínas, los alquil-poliglicósidos, los alfa-olefina-sulfonatos, los alquil-benceno-sulfonatos, los ésteres del ácido fosuccínico, los compuestos etoxilados de (oligo)alquilfenoles, los compuestos etoxilados de alcoholes grasos (C₈-C₂₂) y los (alquil graso)-sulfatos (eventualmente modificados por grupos alquilenoxi). La proporción se encuentra situada en este caso entre 0 y 5% en peso, preferiblemente entre 0 y 2% en peso, referida a la formulación total.

40 Apropriados productos comerciales son por ejemplo Darvan[®] N° 3, Vanisperse[®] CB, Hoe S1728 (de Clariant GmbH), Luviskol[®] K 30, Reserve C, Forianit[®] P, Sokalan[®]. CP 10, Maranil A, Genapol[®] PF 40, Genapol[®] LRO, Genapol[®]-T, Genapol[®]-X, Genapol[®]-O, tributil-fenol-poliglicol-éteres, tales como las marcas Sapogenat T (de Clariant GmbH), nonilfenol-poliglicol-éteres, tales como las marcas Arkopal[®] N (de Clariant GmbH) o derivados de triestiril-fenol-poliglicol-éteres.

45 Como agentes de conservación se pueden añadir a las dispersiones acuosas los siguientes agentes: formaldehído o derivados de hexahidro-triazina, tales como p.ej. Mergal[®] KM 200 de la entidad Riedel de Haen o Cobate[®] C de la entidad Rhone Poulenc, derivados de isotiazolinona, tales como p.ej. Mergal[®] K9N de la entidad Riedel de Haen o Kathon[®] CG de la entidad Rohm und Haas, 1,2-benzisotiazolin-2-onas, tales como p.ej. Nipacide[®] BIT 20 de la entidad Nipa Laboratorien GmbH, o Mergal[®] K10 de la entidad Riedel de Haen, o 5-bromo-5-nitro-1,3-dioxano (Bronidox[®] LK de la entidad Henkel). La proporción de estos agentes conservantes es como máximo de 2% en peso, referida a la formulación total.

50 Apropriados agentes protectores contra las heladas son, por ejemplo, alcoholes uni- o pluri-valentes, éteres de glicoles o urea, en particular cloruro de calcio, glicerol, isopropanol, monometil-éter de propilenglicol, monometil-éter de di- o tri-propilenglicol, o ciclohexanol. La proporción de estos agentes protectores contra las heladas es como máximo de 20% en peso, referida a la dispersión total.

55 Los agentes espesantes pueden ser de naturaleza inorgánica u orgánica; también se pueden combinar. Son apropiados p.ej. los constituidos sobre la base de silicato de aluminio, xantano, metilcelulosa, polisacáridos, silicatos de metales alcalino-térreos, gelatinas y poli(alcoholes vinílicos), tales como por ejemplo Bentone[®] EW, Vegum[®], Rodopol[®]

ES 2 247 139 T3

23 o Kelzan® S. Su proporción es de 0,3% en peso, preferiblemente de 0 - 0,5% en peso, referida a la dispersión total.

El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de las dispersiones de microcápsulas conformes al invento, el cual está caracterizado porque, en primer lugar, se prepara una emulsión previa espesa a base de una fase orgánica y una fase acuosa (sin ninguna diamina), y se somete a ésta a continuación a fuerzas de cizalladura, añadiéndola preferiblemente a través de un órgano mezclador que trabaja en régimen continuo, por ejemplo un mezclador estático, un molino dentado de coloides o un aparato similar. Tan sólo mediante esta etapa resulta el necesario carácter de fina división de las gotitas de aceite emulsionadas, que se necesita para la posterior formación de las microcápsulas. Al final, eventualmente después de haber añadido una diamina, se endurece por una reacción de polimerización en el volumen total de sustancias. Alternativamente, se prescinde de la adición de la poliamina soluble en agua, y la emulsión acabada se agita a lo largo de un determinado periodo de tiempo a una temperatura apropiada, por ejemplo durante 6 h a 70°C.

En lugar de la microencapsulación, para la preparación de una combinación de liberación controlada (del inglés controlled release) es posible también incorporar la sustancia activa en una matriz orgánica, tal como por ejemplo de una cera. También se pueden utilizar matrices inorgánicas, por ejemplo de silicatos, alumosilicatos u óxidos de aluminio, o bien minerales, que se basan en estos materiales antes mencionados. Al incorporarlas y fijarlas en una matriz orgánica o inorgánica de este tipo, las sustancias activas agroquímicas se fijan físicamente.

Posibles mecanismos de liberación son por ejemplo la descomposición abiótica y/o biótica (erosión por las condiciones atmosféricas), el desconchamiento de la matriz o de las paredes de las cápsulas, o la difusión o disolución hacia fuera de la sustancia activa desde la matriz o bien desde las cápsulas. Esto puede realizarse dependiendo del contacto con líquidos, tales como por ejemplo agua, o dependiendo de la temperatura.

La liberación de la cantidad principal de la sustancia activa a partir de la matriz o bien a partir de las microcápsulas, se efectúa por lo general en el transcurso de las primeras 4 semanas después de la aplicación, de modo preferido en el transcurso de los primeros 7 días, en particular en el transcurso de los primeros 2 días.

Las sustancias activas, que no se liberan de una manera controlada, o bien se pueden emplear como productos comerciales, o se pueden formular de acuerdo con tecnologías que son conocidas en principio, y se pueden combinar en un depósito con las correspondientes formulaciones de liberación controlada.

Apropiadas sustancias activas, que se pueden embeber en los materiales de soporte utilizados conformes al invento, no se restringen a determinadas clases, y abarcan todas las clases conocidas de sustancias activas agroquímicas. Ejemplos de ellas son herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, antídotos, molusquicidas, acaricidas y nematocidas.

Son apropiados especialmente: herbicidas, de éstos en particular los inhibidores de la aceto-lactato-sintasa (ALS), tales como por ejemplo sulfonilureas y sus sales, hidroxibenzonitrilos tales como por ejemplo bromoxinilo e ioxinilo y sus derivados tales como ésteres o sales, bentazona, los denominados ácidos ariloxialquilcarboxílicos y sus derivados, en particular ésteres tales como MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, los denominados ácidos (hetero)-ariloxi-ariloxialquil-carboxílicos y sus derivados, en particular ésteres, tales como por ejemplo fenoxaprop-p-etilo, diclofop-metilo, clodinafop-propargilo, fluazifop, inhibidores de HPPDO tales como por ejemplo mesotriona o sulfotriona, triazinas, oximas de ciclohexanodiona tales como por ejemplo setoxidima, cletodima o trialkoxidima; reguladores del crecimiento o sustancias del tipo de hormonas, tales como por ejemplo ácido indolil-acético o indolil-butírico o sus derivados químicos, tales como p.ej. ésteres, o auxinas; antídotos, tales como por ejemplo el éster dietílico de mefenpir o ésteres análogos, y el ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico o ésteres análogos.

En el caso de todas las sustancias activas agroquímicas precedentemente mencionadas, evidentemente se pueden utilizar también eventualmente los correspondientes derivados conocidos como apropiados para su empleo por un experto en la especialidad, tales como ácidos, ésteres o sales de las sustancias activas.

Las combinaciones conformes al invento permiten una represión de la antagonización de otras sustancias activas en mezclas con éstas. Las sustancias que se han de combinar conforme al invento se pueden emplear por lo tanto en mezcla con otras sustancias activas, eventualmente en común con las sustancias aditivas y los adyuvantes usuales. Ejemplos de preferidas combinaciones conformes al invento se describen seguidamente. En todas estas combinaciones se prefiere asimismo evidentemente el empleo de las sustancias activas antes descritas como especial o sumamente apropiadas, incluso aunque esto no se mencione de una manera extraordinaria.

Las sustancias activas agroquímicas, combinadas con los soportes empleados conformes al invento, se pueden formular con otras sustancias activas eventualmente también combinadas con soportes apropiados, de acuerdo con el presente invento, para formular mezclas, que proporcionan resultados ventajosos.

Una forma preferida de realización del presente invento la constituyen unas combinaciones, en las que una sustancia activa agroquímica, tal como un herbicida, está combinada conforme al invento total o parcialmente con un soporte tal como un polímero, y adicionalmente está contenida por lo menos otra sustancia agroquímica tal como un antídoto.

ES 2 247 139 T3

En una forma preferida adicional de realización del presente invento, se formulan herbicidas con antídotos en combinación con los soportes empleados conformes al invento, habiéndose combinado conforme al invento total o parcialmente por lo menos una de las sustancias activas agroquímicas con un soporte.

5 En otra forma preferida adicional de realización de la combinación conforme al invento, uno o varios graminicidas se mezclan con un antídoto, habiendo sido combinada total o parcialmente conforme al invento por lo menos una de las sustancias activas agroquímicas.

10 En muchos casos, es ventajosa la adición de adyuvantes o mezclas de adyuvantes, por ejemplo de aceites, disolventes, agentes tensioactivos o mezclas de agentes tensioactivos. En tales casos, se deben entender como adyuvantes aquellas adiciones a combinaciones de sustancias activas y polímeros, que por sí mismas no son activas, pero que refuerzan las propiedades de sustancias activas. Se adecuan agentes tensioactivos no iónicos, por ejemplo los de la fórmula general $RO(CH_2CH_2O)_nH$, siendo R un radical derivado de un alcohol graso ($C_{10}-C_{22}$), triestiril-fenol, tributil-fenol, un alquil (C_1-C_{14})-fenol, alcohol tridecílico, un glicérido o un aceite de ricino, y siendo n un número entero de 15 1 - 500, preferiblemente de 3 - 200.

Tales sustancias son obtenibles por ejemplo como las series de Genapol[®], Sapogenat[®] y Arkopol[®] de la entidad Clariant GmbH y como la serie Soprophor de la entidad Rhodia GmbH. Asimismo, se pueden emplear copolímeros de bloques sobre la base de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, por ejemplo los compuestos 20 vendidos por la entidad BASF AG bajo los nombres Pluronic[®] o Tetronics[®].

También se pueden utilizar agentes tensioactivos aniónicos o betaínicos. Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos comprenden dodecil-bencilsulfonato de Ca, succinatos, agentes tensioactivos no iónicos fosfatados, sulfatados y sulfonados, por ejemplo los del tipo precedentemente mencionado, y derivados de sorbitán tales como sorbitatos, 25 habiendo sido neutralizados estos compuestos aniónicos con iones de metales alcalinos, metales alcalino-térreos o amonio. Tales agentes tensioactivos son obtenibles por ejemplo bajo el nombre Genapol[®] LRO (de Clariant GmbH).

Son asimismo apropiados ciertos agentes tensioactivos catiónicos, por ejemplo los constituidos sobre la base de sales cuaternarias de amonio, de fosfonio y sales terciarias de sulfonio, por ejemplo Atlas[®] G3634 A de la entidad 30 Uniquema.

La cantidad de agente tensioactivo está situada en tal caso en unos valores de 10 a 2.000 g/ha, preferiblemente de 50 a 2.000 g/ha. También es ventajosa frecuentemente la adición de fertilizantes nitrogenados, tales como p.ej. urea, nitrato de amonio, sulfato de amonio, hidrógeno-sulfato de amonio o mezclas de ellos.

35 A modo de ejemplo se describen en la siguiente tabla formulaciones con combinaciones conformes al invento. En tal caso se prefieren como soportes las poliureas. En la utilización puede ser ventajoso que se apliquen otras sustancias activas junto con las formulaciones mencionadas en la tabla.

40

(Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

ES 2 247 139 T3

Sustancia activa 1 (combinada total o parcialmente con soportes)	Sustancia activa 2 (no combinada)	Otras adiciones
Antídotos tales como éster dietílico de mefenpir (10-50 g/ha)	Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos tales como ácidos (hetero)ariloxi-fenoxi-alquilcarboxílicos y oximas de ciclohexanodiona, p.ej. fenoxaprop-p-etilo (20-100 g/ha)	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO
Antídotos tales como ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, o bien sus sales o ésteres	Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos, tales como ácidos (hetero)ariloxi-fenoxi-alquilcarboxílicos y oximas de ciclohexanodiona, p.ej. fenoxaprop-p-etilo	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO
Bromoxinilo o sus derivados químicos (ésteres, sales), en combinación con antídotos tales como mefenpir-dietilo	Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos tales como ácidos (hetero)ariloxi-fenoxi-alquilcarboxílicos y oximas de ciclohexanodiona, p.ej. fenoxaprop-p-etilo	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO
Ácidos ariloxialquilcarboxílicos o sus derivados químicos (ésteres, sales) tales como p.ej. 2,4-D en combinación con antídotos tales como p.ej. mefenpir-dietilo	Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos tales como ácidos (hetero)ariloxi-fenoxi-alquilcarboxílicos y oximas de ciclohexanodiona, p.ej. fenoxaprop-p-etilo	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO
Bromoxinilo o sus derivados químicos (ésteres, sales) en combinación con antídotos tales como mefenpir-dietilo	Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos tales como ácidos (hetero)ariloxi-fenoxi-alquilcarboxílicos y oximas de ciclohexanodiona, p.ej. fenoxaprop-p-etilo en combinación con una sulfonilurea tal como p.ej. metsulfurón o yodosulfurón	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO
Antídotos tales como p.ej. mefenpir-dietilo o ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico o sus sales o ésteres	Inhibidores de la piruvato dioxigenasa de p-hidroxifenilo tales como isoxaflutol, sulcotriona o mesotriona	
Antídotos tales como p.ej. mefenpir-dietilo o ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico o sus sales o ésteres	Sulfonilureas, tales como p.ej. foramsulfurón, rimsulfurón,..	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO y/o de fertilizantes nitrogenados (p.ej. sulfato de amonio, hidrogeno-sulfato de amonio, urea,..)
Inhibidores de sintetasas de ácidos grasos tales como p.ej. fenoxaprop-p-etilo	Antídotos, tales como p.ej. éster etílico de ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapol® LRO y/o de fertilizantes nitrogenados (p.ej. sulfato de amonio, hidrogeno-sulfato de amonio, urea,..)

Sustancia activa 1 (combinada total o parcialmente con soportes)	Sustancia activa 2 (no combinada)	Otras adiciones
Ésteres de bromoxinilo (octanoatos, heptanoato, butirato o sus mezclas)	Sulfonilureas, tales como foramsulfurón, también en combinación con antidotos, tales como p.ej. éster etílico de ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina- 3-carboxílico	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapok® LRO y/o de fertilizantes nitrogenados (p.ej. sulfato de amonio, hidrogeno- sulfato de amonio, urea,..)
Herbicidas del tipo de triazinas (inhibidores de la biosíntesis de celulosa)	Sulfonilureas, tales como yodosulfurón y/o mesosulfurón también en combinación con antidotos, tales como p.ej. mefenpir-dietilo o ésteres análogos	Es ventajosa la adición de adyuvantes, p.ej. Genapok® LRO y/o de fertilizantes nitrogenados (p.ej. sulfato de amonio, hidrogeno- sulfato de amonio, urea,..)

La proporción de las sustancias activas en las diferentes formulaciones se puede hacer variar dentro de amplios intervalos. Por ejemplo, las formulaciones contienen aproximadamente de 0,1 a 95% en peso de sustancias activas, por ejemplo 90 - 10% en peso de sustancias de soporte líquidas o sólidas, así como eventualmente hasta 30% en peso de sustancias activas superficialmente, debiendo la suma de estas proporciones dar el 100%.

Las mezclas preparadas conforme al invento con un material de soporte, una o varias sustancias activas así como los posibles adyuvantes y otras sustancias auxiliares, se pueden presentar como una mezcla de depósito por separado, pero también en otras formulaciones.

Como posibilidades de formulación entran en cuestión en tales casos por ejemplo:

polvos para proyectar (WP), polvos solubles en agua (SP), concentrados para suspensión (SC) sobre la base de aceites o de agua, concentrados solubles en agua (SL), concentrados emulsionables (EC), micro- y macro-emulsiones (EW/ME) tales como emulsiones de los tipos de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones atomizables, emulsiones para suspensión (SE), soluciones miscibles con aceites, suspensiones para encapsular (CS), agentes para espolvorear (DP), agentes desinfectantes, granulados para la aplicación por esparcimiento y sobre el suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados, granulados por atomización, extensión y adsorción, granulados dispersables en agua (WDG), granulados solubles en agua (WSG), formulaciones de ULV (volumen ultra-bajo), microcápsulas y ceras.

Estos 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. Hanser, Munich, 4ª edición de 1986; Wade 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, Londres.

Los agentes auxiliares 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, "Encyclopedia 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. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hauser Munich, 4ª edición de 1986.

Los polvos para proyectar son formulaciones dispersables uniformemente en agua, que junto a la combinación conforme al invento, aparte de una sustancia diluyente o inerte, contienen además todavía agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (agentes humectantes, agentes dispersantes), p.ej. alquifenoles poli-(oxietilados), alcoholes grasos poli(oxietilados), o aminas grasas poli(oxietiladas), (alcohol graso)-poliglicol-éter-sulfatos, alcano-sulfonatos, alquil-benceno-sulfonatos, una sal de sodio de ácido lignina-sulfónico, una sal de sodio de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico, una sal de sodio de ácido dibutil-naftaleno-sulfónico o también una sal de sodio de ácido oleoil-metil-táurico. Para la producción de los polvos para proyectar, las sustancias activas herbicidas se muelen finamente por ejemplo en equipos usuales tales como molinos de martillos, molinos de soplate y molinos de chorros de aire, y al mismo tiempo o a continuación se mezclan con los agentes coadyuvantes de formulaciones, así como con los polímeros utilizados conforme al invento.

ES 2 247 139 T3

Los concentrados emulsionables se producen por disolución de la sustancia activa en un disolvente orgánico, p.ej. butanol, ciclohexanona, dimetil-formamida, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición más alto, o mezclas de los disolventes orgánicos, mediando adición de uno o varios agentes tensioactivos de tipos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden utilizar: sales de calcio con ácidos alquil-aril-sulfónicos tales como dodecil-benceno-sulfonato de Ca, o emulsionantes no iónicos tales como alquil-aril-policiglicol-éteres, que son diferentes de los compuestos etoxilados de para-alkil-fenoles, ésteres de poliglicoles con ácidos grasos, (alcohol graso)-poliglicol-éteres, productos de condensación de óxido de propileno y óxido de etileno, alquil-poliéteres, ésteres de sorbitán p.ej. ésteres con ácidos grasos de sorbitán, poli(oxietileno)-ésteres de sorbitán p.ej. poli(oxietileno)-ésteres con ácidos grasos de sorbitán.

Se obtienen agentes para espolvorear mediante molienda de la sustancia activa, en combinación con polímeros que se pueden emplear conforme al invento, junto con sustancias sólidas finamente divididas, p.ej. talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.

Los concentrados para suspensión pueden estar constituidos sobre la base de agua o de un aceite. Éstos se pueden preparar por ejemplo por molienda en húmedo mediante molinos de perlas usuales en el comercio y eventualmente por adición de agentes tensioactivos, tales como los que ya se han señalado p.ej. con anterioridad en los casos de los otros tipos de formulaciones.

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

Los granulados se pueden producir o bien por inyección de la sustancia activa, en combinación con un polímero que se puede emplear conforme al invento, sobre un material inerte granulado, capaz de adsorción, o por aplicación de la combinación mediante pegamentos, p.ej. azúcares tales como pentosas y hexosas 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 sustancias activas apropiadas en combinación con un polímero que se puede emplear conforme al invento, del modo que es usual para la producción de granallas de agentes fertilizantes - en caso deseado en mezcla con agentes fertilizantes -.

Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos usuales, 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 p.ej. 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.

Para más detalles acerca de la formulación de agentes para la protección de plantas, véanse p.ej. las obras de G.C. Klingman, A Weed Control as a Science@ (Represión de hierbas como 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 hierbas), 5ª edición, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Junto a ello, las mencionadas formulaciones con las combinaciones conformes al invento contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes, protectores contra las heladas y disolventes, materiales de carga, de soporte y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH y la viscosidad, que en cada caso son usuales.

Sobre la base de estas formulaciones se pueden preparar también mezclas con otras sustancias activas como plaguicidas, tales como herbicidas, insecticidas, fungicidas, así como antídotos o aseguradores, agentes fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, p.ej. en forma de una formulación acabada o para su empleo como mezclas de depósito.

Las combinaciones conformes al invento presentan una excelente actividad. En el caso de que se combinen herbicidas con polímeros para dar las combinaciones conformes al invento, éstos presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. También se abarcan bien por las combinaciones de sustancias activas malezas perennes difícilmente combatibles, que brotan a partir de semillas o rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes. En tal caso, es indiferente si las combinaciones conformes al invento se esparcen según un procedimiento de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. Preferiblemente, las combinaciones conformes al invento se aplican sobre las partes de las plantas situadas por encima del terreno. Las combinaciones conformes al invento son apropiadas también para la desecación de plantas cultivadas tales como patatas, algodón y girasol.

ES 2 247 139 T3

Las combinaciones conformes al invento se pueden utilizar en el caso de sustancias activas herbicidas, por ejemplo, para la represión de las siguientes plantas dañinas:

5 Malezas dicotiledóneas de los géneros *Sinapis*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Brassica*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Datura*, *Viola*, *Monochoria*, *Commalina*, *Sphenoclea*, *Aeschynomene*, *Heteranthera*, *Papaver*, *Euphorbia* y *Bidens*.

10 Malezas monocotiledóneas de los géneros *Avena*, *Alopecurus*, *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Poa*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Cyperus*, *Elytrigia*, *Sorghum*, *Apera* y *Scirpus*.

15 Si los agentes herbicidas, que contienen las combinaciones conformes al invento, se aplican antes de la germinación, entonces o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas, o las malezas crecen hasta el estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y al final mueren totalmente después de haber transcurrido de tres a cuatro semanas.

20 En el caso de la aplicación de estos agentes herbicidas, que contienen las combinaciones conformes al invento, sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece asimismo con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento. Las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación, o mueren después de un cierto período de tiempo con más o menos rapidez, por lo que de esta manera una competencia por malezas, que es perjudicial para las plantas cultivadas, y también las mermas cuantitativas y cualitativas de rendimiento, que están vinculadas con ella, se pueden impedir muy temprana y persistentemente mediante el empleo de las nuevas combinaciones conformes al invento.

25 Aún cuando estas combinaciones conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, la planta cultivada es dañada sólo insignificadamente o no es dañada nada en absoluto.

30 Estos efectos permiten, entre otras cosas, una reducción de la cantidad consumida, la represión de un espectro más amplio de malezas y malas hierbas, el cierre de lagunas de efectos, también en relación con especies resistentes, un efecto más rápido y más seguro, una duración más larga del efecto, una represión completa de las plantas dañinas con solamente una aplicación o unas pocas aplicaciones, y una ampliación del período de tiempo de utilización en el caso de que estén presentes simultáneamente varias sustancias activas.

35 Las mencionadas propiedades son exigidas 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. El patrón técnico es superado manifiestamente, en lo que se refiere a las propiedades descritas, mediante las combinaciones conformes al invento.

40 Además de esto, las combinaciones conformes al invento permiten de una manera sobresaliente la represión de plantas dañinas, que por lo demás son resistentes.

45 Por causa de sus propiedades agroquímicas, preferiblemente herbicidas, reguladoras del crecimiento de las plantas y como antídotos, las combinaciones conformes al invento, empleadas preferentemente en agentes herbicidas, se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en presencia de cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo a determinados herbicidas, 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 p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para almacenamiento, la composición y sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

55 Se prefiere la utilización de las combinaciones conformes al invento en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. de cereales tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, mandioca y maíz, o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas y legumbres.

60 De modo preferido, las combinaciones conformes al invento con herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas y/o antídotos, se pueden emplear en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o se han hecho resistentes, por vía de la tecnología genética, frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

65 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 cultivación y en la producción de mutantes. Alternativamente, se pueden producir nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de tecnología genética (véanse p.ej. los documentos EP-A-0.221.044, EP-A-0.131.624). Se describieron, por ejemplo, en varios casos

ES 2 247 139 T3

- modificaciones por tecnología genética de plantas cultivadas, con la finalidad de conseguir la modificación del almidón sintetizado en las plantas (p.ej., los documentos WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),
- plantas cultivadas transgénicas, que son resistentes contra determinados herbicidas del tipo de glufosinato (compárense p.ej. los documentos EP-A-0.242.236, EP-A-0.242.246) o de glifosato (documento WO 92/00377) o de las sulfonil-ureas (documentos EP-A-0.257.993, US-A-5.013.659),
- plantas cultivadas transgénicas, por ejemplo de algodón, 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-0.142.924, EP-A-0.193.259),
- plantas cultivadas 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 p.ej. las citas de Sambrook y colaboradores, 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual* (Clonación molecular, un manual de laboratorio), 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" [Tendencias en la ciencia de las plantas] 1 (1996) 423-431.

Para tales manipulaciones por tecnología 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 p.ej. 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 la expresión de por lo menos una ribozima correspondientemente construida, que disocia específicamente transcritos del producto génico antes mencionado.

Para ello se pueden utilizar, por una parte, moléculas de ADN, que abarcan la secuencia codificadora total de un producto génico, inclusive secuencias flanqueadoras eventualmente presentes y, por otra parte, también moléculas de ADN, que abarcan solamente 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 la utilización 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, p.ej. 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 enteras. 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 también dicotiledóneas.

De esta manera, se pueden obtener plantas transgénicas, que presentan propiedades modificadas, mediante sobre-expresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= ajenos).

De modo preferido, las combinaciones conformes al invento se pueden emplear en cultivos transgénicos, que son resistentes frente a herbicidas seleccionados entre el conjunto de las sulfonil-ureas, el glufosinato-amonio o el glifosato-isopropilamonio, y sustancias activas análogos.

En el caso de la utilización en cultivos transgénicos de las combinaciones conformes al invento, en particular de las que se encuentran en agentes herbicidas, junto a los efectos contra plantas dañinas, que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia efectos, que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o ampliado especialmente de malezas, que se pueden reprimir, cantidades consumidas modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena miscibilidad o utilizabilidad conjunta con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como una influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas.

El invento se explica seguidamente de manera adicional en los siguientes Ejemplos.

En los Ejemplos 1-17 se describen combinaciones de sustancias activas con apropiados soportes.

ES 2 247 139 T3

Ejemplo 1

10,7 g de fenoxaprop-p-etilo (93,6% D+) se disolvieron en 40,0 ml de Solvesso® 200, después de ello se incorporó por agitación 3,0% de Voranate® M220 (metilen-difenil-diisocianato técnico de Dow Chemical) hasta la total homogeneidad. Además, se preparó una solución acuosa que consistía en 2,0 g de Mowiol® 3-83 (poli(alcohol vínfilico), de Clariant), 1,8 g de Genapol® V4829 (copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno de Clariant), 0,5% de Morwet® D425 (condensado de ácido naftalenosulfónico y formaldehído, de Witco), 0,1 g de Rodorsil® 432, (antiespumante sobre la base de siliconas, de Rhodia), 0,1 g de Mergal® K9N, (agente conservante), así como 36,3 g de agua. En un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml, equipado con un embudo de goteo y un motor de agitación y un agitador de paletas, la fase acuosa se dispuso previamente, y mediando enérgica agitación se añadió con la mayor rapidez posible la fase orgánica.

Después de aproximadamente 0,5 h se redujo la velocidad de agitación y se añadió dosificadamente con rapidez desde una jeringa una solución acuosa de 1,5 g de hexameten-diamina en 2 g de agua. Brevemente después de ello, se añadieron 4,0 g de glicerol técnico.

La agitación se prosiguió con la misma velocidad todavía durante 4 h a la temperatura ambiente, y la dispersión acabada de microcápsulas se envasó.

Se obtuvo una dispersión de microcápsulas con 10% de fenoxaprop-p-etilo. La viscosidad estaba situada en 600 mPa · s (100 s (segundos)), el diámetro medio de las cápsulas estaba situado en 3 µm.

Ejemplos 2-14

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, se pueden obtener las siguientes dispersiones de microcápsulas.

Ejemplo	Sustancia activa (microcápsulas)	Carga (% de sustancia activa)	Tamaño de las cápsulas (promedio: 10 ⁻⁶ m)	Cantidad de isocianato (%)
2	Fenoxaprop-p-etilo	10	2,6	1
3	Fenoxaprop-p-etilo	10	2,1	3
4	Fenoxaprop-p-etilo	10	1,6	5
5	Octanoato de bromoxinilo	10	2,0	1
6	Octanoato de bromoxinilo	10	2,1	5
7	Éster isobutílico de 2,4-D	10	1	5
8	Éster isobutílico de 2,4-D	10	5	5
9	Éster isoocílico de MCPA	10	5	1
10	Éster isoocílico de MCPA	10	2,5	1
11	Mefenpir-dietilo	10	3,25	1
12	Mefenpidietilo	10	16,6	1
13	Ácido 5,5-bifenil-isoxazolina-3-carboxílico	10	3,1	1
14	Ácido 5,5-bifenil-isoxazolina-3-carboxílico	10	2,9	5

Ejemplo 15

Preparación de una formulación EC de fenoxaprop-p-etilo

Se mezclan entre sí 8,2% de fenoxaprop-p-etilo, 53% de Solvesso®, 16% de N-metil-pirrolidona, 8,4% de Genapol®, X-060, 6,5% de Emulsogen 1816, 3,2% de Fenilsulfonato de Ca 70 y 4,3% de Edenol® D-81.

ES 2 247 139 T3

Ejemplo 16

Preparación de una formulación EC de ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico

- 5 Se reúnen y mezclan 8% de ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico, 53,5% de Solvesso[®], 16,1% de N-metil-pirrolidona, 8,4% de Genapol[®], X-060, 6,5% de Emulsogen 1816, 3,2% de Fenilsulfonato de Ca 70 y 4,3% de Edenol[®] D-81.

Ejemplo 17

10

Preparación de una formulación EC de éster dietílico de mefenpir

- 15 Se reúnen y mezclan entre sí 8% del éster dietílico de mefenpir, 53,5% de Solvesso[®], 16,1% de N-metil-pirrolidona, 8,4% de Genapol[®] X-0,60, 6,5% de Emulsogen 1816, 3,2% de Fenilsulfonato de Ca 70 y 4,3% de Edenol D-81.

Los Ejemplos 18-21 describen la aplicación de formulaciones de sustancias activas que contienen las combinaciones conformes al invento.

- 20 En estos Ejemplos 18-21, semillas o bien trozos de rizomas de plantas dañinas y útiles mono- y di-cotiledóneas se extendieron dentro de macetas con un diámetro de 9-13 cm en tierra legamosa arenosa y se cubrieron con tierra. Las macetas se mantuvieron en un invernadero en condiciones óptimas. En el estadio de dos hasta tres hojas, es decir aproximadamente 3 semanas después del comienzo de la cultivación, las plantas experimentales se trataron con las combinaciones de sustancias activas conformes al invento en forma de dispersiones o suspensiones o bien emulsiones acuosas, y se rociaron con una cantidad consumida de agua, que convertida por cálculo es de 300 l/ha, en diferentes dosificaciones sobre las partes verdes de las plantas. Las macetas se mantuvieron en condiciones óptimas para la cultivación ulterior de las plantas en el invernadero. La valoración óptica de los daños para las plantas útiles y dañinas se efectuó a las 2 - 3 semanas después del tratamiento.

Ejemplo 18

La formulación de acuerdo con el Ejemplo 2 (60 g/ha) y la formulación de acuerdo con el Ejemplo 17 (15 g/ha) se aplican en común sobre cultivos de trigo para la represión de una mala hierba. En comparación con la misma formulación sin la combinación con un soporte conforme al invento, se observa una mejor represión de la mala hierba.

35

Ejemplo 19

- 40 La formulación de acuerdo con el Ejemplo 2 (30 g/ha) se mezcla con la formulación de acuerdo con el Ejemplo 15 (30 g/ha) y con la formulación de acuerdo con el Ejemplo 17 (15 g/ha), y éstas se aplican sobre cultivos de trigo para la represión de una mala hierba. Se observa una mejor represión de la mala hierba que en el caso de una formulación, que contiene las mismas sustancias activas pero sin la combinación conforme el invento.

Ejemplo 20

- 45 Una mezcla que contiene la formulación de acuerdo con el Ejemplo 2 (60 g/ha) así como la formulación de acuerdo con el Ejemplo 16 (60 g/ha), se aplica sobre cultivos de arroz para la represión de malas hierbas y malezas. En comparación con una formulación, que contiene la misma combinación de sustancias activas pero sin la combinación conforme al invento, se observa una mejor represión de las malas hierbas y malezas.

Ejemplo 21

- 55 Una mezcla de una formulación de acuerdo con el Ejemplo 15 (60 g/ha), de la formulación de acuerdo con el Ejemplo 11 (15 g/ha) así como de la formulación de acuerdo con el Ejemplo 5 (300 g/ha) se aplica sobre cultivos de trigo para la represión de malas hierbas y malezas. En comparación con una formulación, que contiene las mismas sustancias activas en la misma cantidad, pero no tiene la combinación conforme al invento, se observa una mejor represión de las malezas y malas hierbas.

Ejemplo 22

- 60 Una mezcla de una formulación de acuerdo con el Ejemplo 15 (con 60 g/ha de fenoxaprop-p-etilo), de la formulación de acuerdo con el Ejemplo 16 (con 60 g/ha de isoxadifeno-etilo) así como de la formulación de acuerdo con el Ejemplo 1 (con 40 g/ha de fenoxaprop-p-etilo) se aplica sobre cultivos de arroz para la represión de malas hierbas. En comparación con una formulación, que contiene las mismas sustancias activas en la misma cantidad pero no tiene la combinación conforme al invento, se observa una mejor represión de las malezas y malas hierbas.

65

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de una combinación con liberación controlada a base de una sustancia activa agroquímica y de un soporte que rodea a la sustancia activa, para la represión de interacciones antagonistas en una mezcla de la sustancia activa rodeada con el material de soporte y de por lo menos una sustancia activa agroquímica adicional, siendo por lo menos una de las sustancias activas agroquímicas un herbicida seleccionado entre el conjunto que consiste en agentes inhibidores de ALS tales como p.ej. sulfonilureas, hidroxibenzonitrilos, preferiblemente bromoxinilo e ioxinilo, bentazona, ácidos ariloxicarboxílicos, preferiblemente MCPA, 2,4-D, CMPP, 2,4-DP, 2,4-DB, ácidos (hetero)-ariloxi-ariloxialquil-carboxílicos, preferiblemente fenoxaprop-p-etilo, diclofop, clodinafop-propargilo, fluazifop, inhibidores de HPPDO, preferiblemente mesotriona o sulfotriona, triazinas, oximas de ciclohexanodiona, preferiblemente setoxidima, cletodima o trialcoxidima, y siendo por lo menos una sustancia activa un antídoto.

15 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el herbicida está combinado total o parcialmente con el soporte.

20 3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque los antídotos se seleccionan entre el conjunto que consiste en éster dietílico de mefenpir y ácido 5,5-bifenil-2-isoxazolina-3-carboxílico.

25 4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el material de soporte está seleccionado entre el conjunto que consiste en materiales de procedencia sintética y natural y de naturaleza orgánica e inorgánica, preferiblemente polímeros de procedencia natural y sintética, ceras, silicatos, alumosilicatos, óxidos de aluminio, y minerales, que se basan en estos materiales.

30 5. Utilización de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada** porque la sustancia activa está rodeada por microcápsulas como soportes, preferiblemente por microcápsulas, que están constituidas a base de poliureas, poliuretanos, poliamidas, resinas de melamina, gelatinas, ceras y/o almidones.

35 6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada** porque los poliuretanos y las poliureas se preparan a partir de prepolímeros de isocianatos, preferiblemente a partir de 2,4-toluilén-diisocianato, 2,6-toluilén-diisocianato, 4,4'-metilén-di(fenil-isocianato) o hexametilén-diisocianato.

40 7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, **caracterizada** porque las microcápsulas se producen por policondensación interfacial o coacervación.

45 8. Formulación que contiene una combinación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, así como por lo menos un componente adicional seleccionado entre el conjunto que consiste en sustancias activas agroquímicas, agentes tensioactivos, fertilizantes así como adyuvantes usuales, en la que el herbicida es un inhibidor de sintetasas de ácidos grasos.

50 9. Formulación de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizada** porque se presenta una combinación de un herbicida y de un material de soporte en común con un antídoto.

55 10. Procedimiento para la represión de organismos dañinos, en particular de plantas dañinas, **caracterizado** porque se aplica de una manera de por sí conocida una formulación de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9.

60 11. Procedimiento para la preparación de una formulación de acuerdo con la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque las sustancias activas se combinan con un apropiado soporte mediante procedimientos usuales, conocidos de por sí, preferiblemente de disolución, agitación o mezclamiento.

50

55

60

65