

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 047**

51 Int. Cl.:

**A01P 13/02** (2006.01)

**A01N 33/18** (2006.01)

**A01N 43/82** (2006.01)

**A01N 43/707** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/EP2010/069462**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11082963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10796001 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2512249**

54 Título: **Agentes herbicidas que contienen flufenacet**

30 Prioridad:

**17.12.2009 DE 102009054856**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MENNE, HUBERT;  
CROSS, SUSAN;  
SCHREIBER, DOMINIQUE y  
MARCELES PALMA, VICTOR, JOSE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 589 047 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agentes herbicidas que contienen flufenacet

La invención se encuentra en el campo técnico de los agentes fitoprotectores que pueden usarse contra plantas perjudiciales, por ejemplo en cultivos de plantas y contienen como principios activos en los agentes herbicidas una combinación de flufenacet y varios herbicidas adicionales.

El principio activo herbicida flufenacet (fabricante: Bayer CropScience) se caracteriza por una amplia actividad contra plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas y se usa por ejemplo (por ejemplo) en un procedimiento de presembrado, en la preemergencia o en la post-emergencia en plantas de cultivo sembradas y/o plantadas agrícolas u hortícolas así como sobre superficies no de cultivo (por ejemplo en cereales tales como, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, triticale, arroz, maíz, mijo, remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías, lino, pasto, instalaciones de fruticultura, cultivos de plantación, zonas verdes y céspedes así como sitios de urbanizaciones y plantas industriales, instalaciones ferroviarias).

Como principio activo individual se encuentra en el mercado flufenacet por ejemplo con el nombre comercial Cadou®, Drago®, Define® y Tiara®. Además del uso del principio activo individual se conocen en la bibliografía también mezclas de flufenacet con otros herbicidas (por ejemplo los documentos US 5985797 B, US 5593942 B, US 5912206 B, US 5811373 B, US 5858920 B, US 6967188 B, US 6492301 B, US 6864217 B, US 6486096 B; US 2003/0069138 A, WO 2002/058472 A, US 6365550 B, US 2003/0060367 A, US 6878675 B, US 6071858 B, WO 2007/112834 A) y en el comercio: mezcla con metribuzina (por ejemplo Axiom®, Bastille®, Artist®, Domain®, Plateen®, Fedor®, Draeda®), con isoxaflutoles (por ejemplo Epic®, Cadou Star®), con metosulam (por ejemplo Diplôme®, Terano®), con diflufenican (por ejemplo Herold®, Liberator®), con 2,4-D (por ejemplo Drago 3.4®), con atrazina (por ejemplo Aspect®), con pendimetalina (por ejemplo Crystal®, Malibu Pack®), con atrazina y metribuzina (por ejemplo Axiom AT®) y con diflufenican y flurtamona (por ejemplo Baccara FORTE®), el documento US 5759955 A describe mezclas herbicidas que contienen una mezcla sinérgica de flufenacet y metribuzina.

A pesar de la buena acción de flufenacet como principio activo individual y en las mezclas ya conocidas existe todavía la necesidad de mejora del perfil de aplicación de este principio activo en campos de uso especiales. Los motivos para ello son variados, tales como, por ejemplo, un aumento adicional de la actividad en campos de aplicación especiales, aumento de la compatibilidad con plantas de cultivo, reacción a nuevas técnicas de producción en cultivos individuales y/o a la aparición creciente de plantas perjudiciales resistentes a herbicidas (por ejemplo resistencias TSR y EMR en ALS y ACCase), por ejemplo en cereales, arroz y maíz. Estas mejoras del perfil de aplicación pueden ser importantes tanto individualmente como sin embargo también en combinación entre sí.

Una posibilidad para la mejora del perfil de aplicación de un herbicida puede consistir en la combinación del principio activo con uno o varios principios activos adicionales adecuados. Sin embargo, en la aplicación combinada de varios principios activos se producen fenómenos no raras veces de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo falta de estabilidad en una co-formulación, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Por el contrario se desean combinaciones de principios activos con perfil de acción favorable, alta estabilidad y acción a ser posible reforzada sinérgicamente, que permite una reducción de la dosis de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos que van a combinarse. Son deseables también combinaciones de principios activos que aumentan generalmente la compatibilidad con plantas de cultivo y/o pueden usarse en técnicas de producción especiales. A esto pertenece por ejemplo una reducción de la profundidad de siembra que por motivos de compatibilidad con cultivos puede no usarse con frecuencia. Mediante esto se consigue generalmente una emergencia más rápida del cultivo, se reduce su riesgo frente a enfermedades de emergencia (tales como, por ejemplo, *Pythium* y *Rhizoctonia*), se mejora la capacidad de hibernación y el grado de cubierta forestal. Esto se aplica también para siembras tardías, que por lo demás no serían posible debido al riesgo de compatibilidad con el cultivo.

El objetivo de la presente invención consistía en la mejora del perfil de aplicación del principio activo herbicida flufenacet en cuanto a:

- una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos desde la preemergencia hasta en la post-emergencia de las plantas de cultivo y de malas hierbas.
- Una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos, que permitiría una aplicación antes de la siembra del cultivo.
- Una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción en suelos con distintas propiedades de suelo.
- Una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción en distintos procedimientos de riego (acontecimientos de lluvia)
- Una mejora de la seguridad de acción sobre tipos de plantas de malas hierbas resistentes, que permitiría una nueva posibilidad de una gestión de la resistencia eficaz.
- Una mejora de la seguridad de acción sobre plantas de malas hierbas que germinan desde distintas profundidades de suelo.
- Una mejora y flexibilidad de aplicación en suelos con distintos valores de pH.

Este objetivo se solucionó mediante facilitación de agentes herbicidas que contienen flufenacet y los herbicidas adicionales pendimetalina y metribuzina.

Un objeto de la invención son por consiguiente agentes herbicidas que contienen como únicas partes constituyentes de acción herbicida:

- 5        A) flufenacet (componente A),  
           B) pendimetalina (componente B) y  
           C) metribuzina (componente C),

10        en los que los componentes herbicidas se esparcen conjuntamente y en los que los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la proporción en peso indicada a continuación: (intervalo de componente A): (intervalo de componente B): (intervalo de componente C) (1-10):(20-75):(1-10).

15        Los principios activos (partes constituyentes de acción herbicida) mencionados en esta descripción con su "nombre común" se conocen por ejemplo por "The Pesticide Manual", 14ª edición 2006/2007, o en el correspondiente "The e-Pesticide Manual", Versión 4.0 (07-2006), en cada caso editado por British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, y por "The Compendium of Pesticide Common Names" en internet (página web: <http://www.alanwood.net/pesticides/>).

20        Las partes constituyentes de acción herbicida componente A, B y C se designan a continuación de manera resumida como "principios activos (individuales)", "herbicidas (individuales)" o como "componentes herbicidas" y se conocen como sustancias individuales o como mezcla por ejemplo por "The Pesticide Manual", 14ª edición (véase anteriormente) y tienen allí los siguientes números de registro (abreviatura: "PM #.." con el número de entrada que continúa en cada caso/"*sequentiiell entry number*"):

- componente A: flufenacet (PM #381), sin. tiafluamida, por ejemplo N-(4-fluorofenil)-N-(1-metiletil)-2-[[5-(trifluorometil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]oxi]acetamida;
- componente B: pendimetalina (PM #640), N-(1-etilpropil)-3,4-dimetil-2,6-dinitrobenzenamina;
- componente C: metribuzina (PM #573), p.ej. 4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-(metiltio)-1,2,4-triazin-5(4H)-ona.

25        Si se usa en el contexto de esta descripción la forma abreviada del "nombre común" de un principio activo, entonces están comprendidos con ello (en tanto que puedan usarse) en cada caso todo los derivados habituales, tales como los ésteres y sales, e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular la forma o formas habituales en el comercio. Si se designa con el "nombre común" un éster o una sal, entonces están comprendidos con ello también en cada caso todos los otros derivados habituales, tales como otros ésteres y sales, los ácidos libres y compuestos neutros, e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular la forma o formas habituales en el comercio. Los nombres de compuestos químicos indicados designan al menos uno de los compuestos comprendidos por el "nombre común", con frecuencia un compuesto preferente.

30        En tanto que se use en esta descripción la abreviatura "SA/ha", significa esto "sustancia activa por hectárea", con respecto al principio activo al 100 %. Todas las indicaciones en porcentaje en la descripción son porcentajes en peso (abreviatura: "% en peso") y se refieren, si no se define lo contrario, al peso relativo del respectivo componente con respecto al peso total del agente herbicida (por ejemplo como formulación).

35        Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan un contenido de acción herbicida en los componentes A, B y C y pueden contener otras partes constituyentes, por ejemplo principios activos agroquímicos del grupo de los insecticidas, fungicidas y sustancias protectoras y/o aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales en la fitoprotección, o pueden usarse conjuntamente con éstos.

40        Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan en una forma de realización preferente acciones sinérgicas como mejora del perfil de aplicación. Estos efectos sinérgicos se observan por ejemplo con esparcimiento conjunto de los componentes herbicidas.

45        Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las dosis de aplicación de los principios activos individuales, una intensidad de acción superior con igual dosis de aplicación, el control de especies no registradas hasta ahora (extinciones), una extensión del espacio de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y (como resultado para el usuario) sistemas de lucha contra las malas hierbas económicamente y ecológicamente más ventajosos.

50        La dosis de aplicación de los componentes herbicidas y sus derivados en el agente herbicida puede variar en amplios intervalos. En aplicaciones con dosis de aplicación de 25 a 12000 g de SA/ha de los componentes herbicidas se lucha en el procedimiento de la preemergencia y post-emergencia contra un espectro relativamente amplio de malezas, malas hierbas así como ciperáceas anuales y perennes.

Las dosis de aplicación de los respectivos componentes herbicidas en el agente herbicida son:

- componente A: en general 10 - 2000 g de SA/ha, preferentemente 30 - 400 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 50 - 300 g de SA/ha de flufenacet;
- componente B: en general 10 - 5000 g de SA/ha, preferentemente 200 - 4000 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 600 -2200 g de SA/ha de pendimetalina;
- 5 - componente C: en general 5 - 5000 g de SA/ha, preferentemente 20 - 500 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 30 - 300 g de SA/ha de metribuzina.

De manera correspondiente pueden calcularse a partir de las dosis de aplicación mencionadas anteriormente los porcentajes en peso (% en peso) de los componentes herbicidas, con respecto al peso total de los agentes herbicidas, que pueden contener adicionalmente también aún otras partes constituyentes.

- 10 Para la aplicación de los principios activos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos de plantas puede ser conveniente, dependiendo del cultivo de plantas, aplicar a partir de determinadas dosis de aplicación una sustancia protectora para reducir o para evitar daños eventuales de la planta de cultivo. Tales sustancias protectoras las conoce el experto. Las sustancias protectoras adecuadas son (S1-1) mefenpir (dietilo), (S1-7) fenclorazol (etilo), (S1-12) isoxadifeno (etilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S3-1) diclormida, (S3-2) R-29148 (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina), (S3-3) R-28725 (3-dicloroacetil-2,2,-dimetil-1,3-oxazolidina), (S3-4) benoxacor, (S3-5) PPG-1292 (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]-dicloroacetamida), (S3-6) DKA-24 (N-alil-N-[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloroacetamida), (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-8) TI-35 (1-dicloroacetil-azepan), (S3-9) dicionona, (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) ciprosulfamida, (S7-1) (difenilmetoxi)acetato de metilo (n.º de registro CAS: 41858-19-9), (S9-1) 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-metil-3-(5-tetrazolil-carbonil)-2-quinolona (n.º de registro CAS: 95855-00-8), (S11-1) oxabetrinilo, (S11-2) fluxofenim, (S11-3) ciometrinilo, (S12-1) [(3-oxo-1H-2-benzotiopiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato de metilo (n.º de registro CAS: 205121-04-6), (S13-1) anhídrido naftálico, (S13-2) fenclorim, (S13-3) flurazol, (S13-4) CL-304415 (ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopirano-4-acético), (S13-5) MG-191 (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano), (S13-6) MG-838 (1-oxa-4-azaespiro[4.5]decano-4-carbodioato de 2-propenilo), (S13-7) disulfotona (O,O-dietilo S-2-etiltioetilo fosforoditioato), (S13-8) dietolato, (S13-9) mefenato; de manera especialmente preferente (S1-1) mefenpir (dietilo), (S1-7) fenclorazol (etilo), (S1-12) isoxadifeno (etilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S3-1) diclormid, (S3-4) benoxacor, (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-8) TI-35 (1-dicloroacetil-azepan), (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) ciprosulfamida, (S11-1) oxabetrinilo, (S11-2) fluxofenim, (S11-3) ciometrinilo, (S13-1) anhídrido naftálico, (S13-2) fenclorim, (S13-3) flurazol; de manera muy especialmente preferente (S1-1) mefenpir (dietilo), (S1-7) fenclorazol (etilo), (S1-12) isoxadifen (etilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S3-1) diclormid, (S3-4) benoxacor, (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) ciprosulfamida, (S11-2) fluxofenim, (S13-2) fenclorim, (S13-3) flurazol, (S14-1) daimurona (sin. SK 23, 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea).

- 35 Las combinaciones especialmente preferentes de agentes herbicidas de acuerdo con la invención y sustancias protectoras son aquéllas en las que la sustancia protectora se selecciona del grupo de sustancias protectoras que está constituido por los compuestos (S1-1) mefenpir (dietilo), (S1-12) isoxadifeno (etilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S4-1) ciprosulfamida, prefiriéndose muy especialmente como sustancia protectora (S1-1) mefenpir (dietilo), (S1-12) isoxadifeno (etilo), y (S4-1) ciprosulfamida. Para la aplicación en arroz se prefieren especialmente (S1-12) isoxadifeno (etilo), (S13-2) fenclorim y (S14-1) daimurona. Para la aplicación en cereales se prefieren especialmente (S1-1) mefenpir (dietilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S4-1) ciprosulfamida, en maíz en particular (S1-12) isoxadifeno (etilo), (S3-1) diclormid, (S3-4) benoxacor y (S4-1) ciprosulfamida. Para la aplicación en caña de azúcar se prefiere (S1-12) isoxadifeno (etilo) y (S4-1) ciprosulfamida.

- 45 La dosis de aplicación necesarias de las sustancias protectoras pueden oscilar dependiendo de la indicación y de las cantidades usadas de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención dentro de amplios límites y se encuentran por regla general en el intervalo de 1 a 5000 g, preferentemente de 5 a 2500 g, en particular de 10 a 1000 g de principio activo por hectárea.

- 50 La proporción en peso de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención : sustancia protectora puede variar dentro de amplios límites y se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 : 50000 a 500 : 1, en particular de 1 : 8000 a 250 : 1, de manera muy especialmente preferente de 1 : 2500 a 50 : 1. Las cantidades óptimas en cada caso de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención y sustancia protectora dependen tanto del tipo de sustancia protectora usada así como del tipo y el estadio de desarrollo de la población de plantas que va a tratarse y pueden determinarse caso por caso mediante ensayos previos sencillos, rutinarios.

En cuanto a la aplicación se esparcen conjuntamente agentes herbicidas de acuerdo con la invención y sustancia protectora por ejemplo como co-formulación o como mezcla en tanque.

- 55 De acuerdo con la invención están comprendidas también aquellas combinaciones de herbicidas que además de los componentes A, B y C contienen aún uno o varios principios activos agroquímicos adicionales del grupo de los insecticidas y fungicidas. Para tales combinaciones se aplican las condiciones preferentes explicadas anteriormente.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una actividad herbicida excelente contra un amplio espectro de plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas de importancia económica, tal como malezas,

- malas hierbas o ciperáceas, incluyendo especies que son resistentes contra principios activos herbicidas, tales como, por ejemplo, glifosatos, glufosinatos, atrazina, inhibidores de la fotosíntesis, herbicidas de imidazolinona, sulfonilureas, ácidos (hetero-)ariloxi-ariloxialquilcarboxílicos o ácidos (hetero-)ariloxi-fenoxialquilcarboxílico (los denominados "Fops"), ciclohexanodionoximas (los denominados "Dims") o inhibidores de auxina. También las malas hierbas perennes que pueden combatirse difícilmente que brotan de rizomas, tocones de raíz u otros órganos permanentes, se comprenden bien por los principios activos.
- 5 En particular se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de la flora mono y dicotiledónea de malas hierbas que pueden controlarse mediante los agentes herbicidas de acuerdo con la invención, sin que por la mención deba realizarse una limitación a determinadas especies.
- 10 Por el lado de las especies de malas hierbas monocotiledóneas se comprenden bien por ejemplo *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Apera* spp., *Brachiaria* spp., *Bromus* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp., *Leptochloa* spp., *Fimbristylis* spp., *Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp. así como especies *Cyperus* del grupo anual y por el lado de las especies perennes *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies *Cyperus* perennes.
- 15 En especies de malas hierbas dicotiledóneas, el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp., *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. *Eclipta* spp., *Sesbania* spp., *Aeschynomene* spp. y *Viola* spp., *Xanthium* spp., por el lado anual así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en caso de las malas hierbas perennes.
- 20 Si los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se aplican sobre la superficie de la tierra antes de la germinación, entonces o bien se impide completamente la emergencia de embriones de malas hierbas o las malas hierbas crecen hasta el estadio del cotiledón, pero detienen entonces su crecimiento y finalmente se marchitan completamente tras la emergencia de tres a cuatro semanas.
- 25 En la aplicación de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención sobre las partes verdes de la planta en el procedimiento de post-emergencia se produce igualmente muy rápidamente después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento existente en el momento de la aplicación o se marchitan completamente después de un cierto tiempo, de modo que de esta manera se elimina muy temprana y eficazmente una concurrencia de malas hierbas dañinas para las plantas de cultivo. Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden aplicarse también en arroz en el agua y se absorben entonces a través del suelo, brote y raíz.
- 30 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se caracterizan por una acción herbicida de rápida instauración y larga duración. La estabilidad frente a la lluvia de los principios activos en los agentes de acuerdo con la invención es favorable por regla general. Como especial ventaja es importante que las dosificaciones eficaces y usadas en los agentes de acuerdo con la invención de los componentes A, B y C puedan ajustarse de manera baja de modo que su acción sobre el suelo sea óptimamente baja. Por consiguiente, su uso no sólo es posible en cultivos sensibles sino que se evitan prácticamente también contaminaciones del agua del suelo. Mediante la combinación de acuerdo con la invención de principios activos se posibilita una reducción considerable de la dosis de aplicación necesaria de los principios activos.
- 35 En la aplicación conjunta de los componentes A, B y C en los agentes de acuerdo con la invención se producen en una forma de realización preferente como mejora del perfil de aplicación efectos súper-aditivos (= sinérgicos). A este respecto, la acción en las combinaciones es más intensa que la suma que ha de esperarse de las acciones de los herbicidas individuales usados. Los efectos sinérgicos permiten una intensidad de la acción más alta y/o más duradera (acción permanente); la lucha contra un espectro más amplio de malezas, malas hierbas y ciperáceas, en parte con sólo una o pocas aplicaciones; un comienzo más rápido de la acción herbicida; el control de especies no registradas hasta ahora (extinciones); el control por ejemplo de especies que presentan tolerancias o resistencias frente a herbicidas individuales o varios herbicidas; la extensión del espacio de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias o una reducción de la dosis de aplicación en total y (como resultado para el usuario) sistemas para combatir las malas hierbas más ventajosos económica y ecológicamente.
- 40 Las propiedades y ventajas mencionadas se aprovechan en la lucha práctica contra las malas hierbas para mantener los cultivos agrícolas/forestales/hortícolas, superficies de pradera/pasto o cultivos para la obtención de energía (biogás, bio-etanol) exentos de plantas concurrentes indeseadas y, con ello, asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente el rendimiento. Mediante estas nuevas combinaciones en los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se supera claramente la técnica estándar en lo referente a las propiedades descritas.
- 50 Aunque los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una destacada actividad herbicida frente a plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas, las plantas del cultivo sólo se dañan de forma insignificante o no se dañan en absoluto.
- 55

Además, los agentes de acuerdo con la invención pueden presentar propiedades reguladoras del crecimiento parcialmente en las plantas de cultivo. Éstos intervienen regulando el metabolismo propio de las plantas y con ello pueden usarse para influir selectivamente en los componentes de las plantas y para la facilitación de la cosecha como, por ejemplo, mediante el desencadenamiento de la desecación y represión del crecimiento. Por lo demás, son adecuadas también para el control general e inhibición del crecimiento vegetativo no deseado, sin que a este respecto se marchiten las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un importante papel en muchos cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, dado que pueden reducirse o impedirse completamente mediante esto pérdidas en la cosecha durante el almacenamiento.

Debido a su perfil de aplicación mejorado pueden usarse los agentes de acuerdo con la invención también para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas conocidos o plantas de cultivo y energía modificadas mediante ingeniería genética o tolerantes que aún han de desarrollarse. Las plantas transgénicas (GMO) se caracterizan por regla general por propiedades especialmente ventajosas, por ejemplo mediante resistencias frente a determinados pesticidas, sobre todo determinados herbicidas (tales como, por ejemplo, resistencias frente a los componentes A, B y C en los agentes de acuerdo con la invención), por ejemplo mediante resistencias frente a insectos perjudiciales, a enfermedades de las plantas o a patógenos de enfermedades de las plantas, tales como determinados microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, al producto cosechado con respecto a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, así como la composición de componentes especiales. Así se conocen plantas transgénicas con un aumento del contenido en almidón o calidad del almidón modificada o aquellas con otra composición de ácidos grasos del producto cosechado o un aumento del contenido en vitaminas o propiedades energéticas. Otras propiedades especiales pueden encontrarse en una tolerancia o resistencia frente a estresores abióticos, por ejemplo calor, frío, sequedad, sal y radiación ultravioleta. De la misma manera pueden usarse los agentes de acuerdo con la invención debido a sus propiedades herbicidas y otras también para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas conocidas u obtenidas mediante selección de mutantes que van a desarrollarse aún, así como a partir de entrecruzamientos de plantas mutagénicas y transgénicas.

Las vías usuales para la producción de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas corrientes hasta la fecha consisten, por ejemplo, en procedimientos de cultivo clásicos y la generación de mutantes. Como alternativa pueden generarse nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0221044 A, EP 0131624 A). En muchos casos se han descrito, por ejemplo: modificaciones mediante ingeniería genética de plantas de cultivo con fines de modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo los documentos WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A); plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a determinados herbicidas del tipo glufosinatos (véanse por ejemplo los documentos EP 0242236 A, EP 0242246 A) o glifosatos (documento WO 92/000377 A) o de las sulfonilureas (documentos EP 0257993 A, US 5.013.659) o a combinaciones o mezclas de estos herbicidas mediante "apilamiento de genes, *gene stacking*", tales como plantas de cultivo transgénicas por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant); plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo, algodón, con la capacidad de producir toxinas de *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt), que hacen que las plantas sean resistentes a ciertas plagas (documentos EP 0142924 A, EP 0193259 A); plantas de cultivo transgénicas con una composición de ácidos grasos modificada (documento WO 91/013972 A); plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos constituyentes o metabolitos secundarios, por ejemplo, nuevas fitoalexinas, que producen una mayor resistencia a enfermedades (documentos EP 0309862 A, EP 0464461 A); plantas modificadas genéticamente con una fotorrespiración reducida, que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia frente a estrés (documento EP 0305398 A); plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas importantes desde el punto de vista farmacéutico o de diagnóstico ("agricultura molecular"); plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores rendimientos o mejor calidad; plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación, por ejemplo, de las nuevas propiedades mencionadas anteriormente ("apilamiento de genes").

En principio, se conoce un gran número de técnicas de biología molecular por medio de las cuales pueden generarse nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas; véase, por ejemplo, I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlín, Heidelberg. o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431. Para manipulaciones mediante ingeniería genética de este tipo pueden incorporarse moléculas de ácido nucleico en plásmidos que permitan una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de los procedimientos convencionales pueden realizarse, por ejemplo, intercambios de bases, pueden eliminarse secuencias parciales o añadirse secuencias naturales o sintéticas. Para la unión entre sí de los fragmentos de ADN pueden añadirse adaptadores o enlazadores a los fragmentos, véase por ejemplo Sambrook y col., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2ª edición Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición 1996.

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

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

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

Las células de plantas transgénicas pueden regenerarse según técnicas conocidas para obtener plantas completas. En caso de las plantas transgénicas puede tratarse, en principio, de plantas de cualquier especie vegetal, es decir tanto plantas monocotiledóneas como dicotiledóneas. Así pueden obtenerse plantas transgénicas que presenten propiedades modificadas por sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias de genes homólogos (= nativos) o expresión de genes o secuencias de genes heterólogos (= extraños).

Además es objeto de la presente invención también un procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas (por ejemplo plantas perjudiciales), preferentemente en cultivos de plantas tales como cereales (por ejemplo trigo duro y blando, cebada, centeno, avena, entrecruzamientos de los mismos tal como triticale, arroz plantado o sembrado en condiciones de secano "upland" o arrozal "paddy", maíz, mijo tal como, por ejemplo, sorgo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías tales como, por ejemplo, judía enana y haba, lino, pasto, instalaciones de fruticultura, cultivos de plantación, zonas verdes y céspedes así como sitios de urbanizaciones y plantas industriales, instalaciones ferroviarias, de manera especialmente preferente en cultivos monocotiledóneos tales como cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, entrecruzamientos de los mismos tal como triticale, arroz, maíz y mijo así como cultivos dicotiledóneos tales como girasoles, soja, patata, tomates, en el que se aplican los componentes A, B y C de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención de manera conjunta, por ejemplo plantas perjudiciales, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie en la que crecen las plantas, por ejemplo el campo de cultivo.

Es objeto de la invención también el procedimiento con los agentes herbicidas de acuerdo con la invención que contienen los componentes A, B y C para la lucha selectiva contra plantas perjudiciales en cultivos de plantas, preferentemente en los cultivos de plantas mencionados anteriormente, así como su uso.

Es objeto de la invención también el procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas con los agentes herbicidas de acuerdo con la invención que contienen los componentes A, B y C, así como su uso, en cultivos de plantas que se han modificado mediante ingeniería genética (transgén) o se han obtenido mediante selección de mutación, y que son resistentes a reguladores del crecimiento tales como, por ejemplo, 2,4 D, dicamba, o a herbicidas que inhiben enzimas esenciales de las plantas, por ejemplo, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutamina sintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), o respectivamente a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, los glifosatos, glufosinatos o benzoilsoxazoles y principios activos análogos, o a cualquier combinación de estos principios activos. De manera especialmente preferente pueden usarse los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. De manera muy especialmente preferente pueden usarse los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en plantas de cultivo transgénicas tales como, por ejemplo, maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (Glyphosate ALS Tolerant).

Es objeto de la invención también el uso de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir plantas perjudiciales, preferentemente en cultivos de plantas, preferentemente en los cultivos de plantas mencionados anteriormente.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden usarse también de manera no selectiva para la lucha contra el crecimiento indeseado de plantas, por ejemplo en cultivos de plantaciones, en orillas de caminos, plazas, instalaciones industriales o instalaciones ferroviarias; o de manera selectiva para la lucha contra el crecimiento indeseado de plantas en cultivos para la obtención de energía (biogás, bio-etanol).

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se encuentran como formulaciones de mezcla de los componentes A, B y C y eventualmente con otros principios activos agroquímicos, aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales, que se usan entonces diluidos de manera habitual con agua.

Los componentes A, B y C o sus subcombinaciones pueden formularse de distinto modo según qué parámetros biológicos y/o químico-físicos se pretendan. Como posibilidades generales de formulación se tienen en cuenta, por ejemplo: polvo humectable para aspersión (WP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC),

- 5 soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), como emulsiones de aceite en agua y emulsiones de agua en aceite, soluciones o emulsiones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones, dispersiones de aceite (OD), suspoemulsiones (SE), agentes en polvo (DP), desinfectantes, granulados para la aplicación sobre el suelo o por esparcimiento (GR) o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones *ultra-low-volume*, dispersiones de microcápsulas o ceras.
- Los tipos de formulación individuales se conocen en principio y se describen, por ejemplo, en: "Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides", FAO and WHO, Rome, Italy, 2002; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª edición 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y. 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.
- Los coadyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos se conocen igualmente y se describen por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2ª edición, Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hauser Verlag Múnich, 4ª edición 1986.
- 20 A base de estas formulaciones pueden prepararse también combinaciones con otros principios activos agroquímicos, tales como fungicidas, insecticidas, así como sustancias protectoras, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como mezcla en tanque.
- Los polvos de pulverización (polvos humectables) son preparados que pueden dispersarse uniformemente en agua, que contienen además de los principios activos aparte de uno o varios diluyentes o sustancias inertes aún tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (agentes humectantes, dispersantes), por ejemplo alquifenoles polioxiethylados, alcoholes grasos o aminas grasas polietoxilados, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos o alquilnaftalenosulfonatos, ligninsulfonato de sodio, 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfonato de sodio, dibutilnaftalen-sulfonato de sodio o también oleoilmetiltaurinato de sodio.
- 30 Los concentrados emulsionables se preparan mediante disolución de los principios activos en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes, por ejemplo butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, acetofenona, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de punto de ebullición mayor con la adición de uno o varios tensioactivos iónicos o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse por ejemplo: las sales de calcio del ácido alquilarilsulfónico tales como dodecilsulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos tales como ésteres poliglicólicos de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléteres, éteres poliglicólicos de alcoholes grasos, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de ácidos grasos de sorbitano, ésteres de ácidos grasos de polioxiethylensorbitano o ésteres de polioxiethylensorbitol.
- 35 El agente para espolvorear se obtiene moliendo el principio activo con sustancias sólidas finamente divididas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita o tierra de diatomeas.
- Los concentrados en suspensión son suspensiones a base de agua de principios activos. Pueden prepararse, por ejemplo, mediante molienda en húmedo por medio de molinos de perlas habituales en el comercio y eventualmente adición de otros tensioactivos tales como, por ejemplo, los que ya se han mencionado anteriormente en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o principios activos suspendidos, pueden encontrarse también disueltos otros principios activos en la formulación.
- 40 Las dispersiones de aceite son suspensiones a base de aceite de principios activos, habiéndose de entender por aceite cualquier líquido orgánico, por ejemplo aceites vegetales, disolventes aromáticos o alifáticos, o ésteres alquílicos de ácidos grasos. Pueden prepararse por ejemplo mediante molienda en húmedo por medio de molinos de perlas habituales en el comercio y eventualmente adición de otros tensioactivos (agentes humectantes, dispersantes), tal como se han expuesto ya anteriormente por ejemplo en los otros tipos de formulaciones. Además del principio activo o principios activos suspendidos, pueden encontrarse otros principios activos también disueltos en la formulación.
- 45 Las emulsiones, por ejemplo emulsiones de aceite en agua (EW) pueden prepararse, por ejemplo, por medio de agitadores, molinos coloidales y/o mezcladoras estáticas a partir de mezclas de agua y disolventes orgánicos no miscibles con agua y eventualmente de otros tensioactivos, tales como se han mencionado ya por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulaciones. Los principios activos se encuentran en este caso en forma disuelta.
- 50 Los granulados pueden prepararse o bien mediante pulverización del principio activo sobre material inerte granulado adsorbente o mediante aplicación de concentrados de principios activos por medio de agentes adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), poli(acrilato de sodio) o también aceites minerales, sobre la superficie de vehículos tales como arena, caolinita, creta o de material inerte granulado. También pueden granularse principios activos

adecuados de la manera habitual para la preparación de granulados de fertilizantes (si se desea en mezcla con fertilizantes). Los granulados dispersables en agua se preparan por regla general según los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en plato, mezclado con mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

- 5 Para la preparación de granulados en plato, en lecho fluidizado, por extrusión y por pulverización véanse por ejemplo procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguiente; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª ed., McGraw-Hill, New York 1973, pág. 8-57.

- 10 Para otras particularidades con respecto a la formulación de agentes fitoprotectores véanse por ejemplo G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

- 15 Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general del 0,1 al 99 por ciento en peso, en particular del 2 % al 95 % en peso de principios activos de los componentes herbicidas, siendo habituales según el tipo de formulación las siguientes concentraciones: en polvos humectables para aspersión, la concentración de principio activo asciende, por ejemplo, a de aproximadamente el 10 % al 95 % en peso, estando constituido el resto hasta el 100 % en peso por partes constituyentes habituales de formulación. En los concentrados emulsionables, la concentración de principio activo puede ascender, por ejemplo, a del 5 % al 80 % en peso. Las formulaciones en polvo contienen la mayoría de las veces del 5 % al 20 % en peso de principio activo, las soluciones pulverizables de aproximadamente el 0,2 % al 25 % en peso de principio activo. En los granulados, como granulados dispersables, el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto activo se encuentra en forma líquida o sólida y qué coadyuvantes de granulación y cargas se usan. En los granulados dispersables en agua, el contenido se encuentra por regla general entre el 10 % y el 90 % en peso. Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen eventualmente los agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, colorantes y vehículos, desespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el valor del pH o en la viscosidad, respectivamente habituales.

- 20 La acción herbicida de las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención puede mejorarse por ejemplo mediante sustancias tensioactivas, por ejemplo mediante humectantes de la serie de los poliglicoléteres de alcoholes grasos. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos contienen preferentemente 10 - 18 átomos de C en el resto alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos pueden sales de sodio y potasio) o sales de amonio, o también como sales alcalinotérricas tales como sales de magnesio, como diglicoletersulfato de sodio de alcohol graso C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> (Genapol<sup>®</sup> LRO, Clariant GmbH); véanse por ejemplo los documentos EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 o US-A-4.400.196, así como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227-232 (1988). Los poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos son por ejemplo poliglicoléteres de alcoholes grasos (C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>), preferentemente (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) que contienen 2 - 20, preferentemente 3 - 15 unidades de óxido de etileno (por ejemplo poliglicoléter de alcohol isotridecílico) por ejemplo de la serie Genapol<sup>®</sup> X tal como Genapol<sup>®</sup> X-030, Genapol<sup>®</sup> X-060, Genapol<sup>®</sup> X-080 o Genapol<sup>®</sup> X-150 (todos de Clariant GmbH).

- 30 La presente invención comprende además la combinación de los componentes A, B y C con los agentes humectantes mencionados anteriormente de la serie de los poliglicoléteres de alcoholes grasos, que contienen preferentemente 10 - 18 átomos de C en el resto alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter y pueden encontrarse de manera no iónica o iónica (por ejemplo como poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos). Se prefieren diglicoletersulfato de sodio de alcohol graso C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub> (Genapol<sup>®</sup> LRO, Clariant GmbH) y poliglicoléter de alcohol isotridecílico, con 3 - 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo de la serie Genapol<sup>®</sup> X tal como Genapol<sup>®</sup> X-030, Genapol<sup>®</sup> X-060, Genapol<sup>®</sup> X-080 y Genapol<sup>®</sup> X-150 (todos de Clariant GmbH). Además se sabe que los poliglicoléteres de alcoholes grasos tales como poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos o iónicos (por ejemplo poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos) son adecuados también como coadyuvantes de penetración y potenciadores de la acción para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase por ejemplo el documento EP-A-0502014).

- 40 La acción herbicida de las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención puede potenciarse también mediante el uso de aceites vegetales. Por el término aceites vegetales se entiende aceites de especies vegetales productoras de aceites tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de algodón, aceite de lino, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, en particular aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, por ejemplo ésteres alquílicos tales como éster metílico de aceite de colza o éster etílico de aceite de colza.

- 55 Los aceites vegetales son preferentemente ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Los ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> insaturados o saturados, en particular con número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúxico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C<sub>18</sub> tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico.

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son ésteres que se obtienen mediante reacción de glicerina o glicol con los ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, tales como los que están contenidos, por ejemplo, en aceites de especies de plantas productoras de aceite, o ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> tales como los que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante transesterificación de los ésteres glicéricos o glicólicos de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol) mencionados anteriormente. La transesterificación puede realizarse según procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, los que están descritos en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, volumen 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

Como ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> se prefieren éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster butílico, éster 2-etil-hexílico y éster dodecílico. Como ésteres glicólicos y glicéricos de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> se prefieren los ésteres glicólicos y ésteres glicéricos de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> individuales o mixtos, en particular de aquellos ácidos grasos con número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúrico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C<sub>18</sub> tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico.

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

La presente invención comprende en otra forma de realización combinaciones de los componentes A, B y C con los aceites vegetales mencionados anteriormente, tal como aceite de colza, preferentemente en forma de aditivos de formulación que contienen aceite que pueden obtenerse comercialmente, en particular aquéllos a base de aceite de colza, tal como Hasten<sup>®</sup>, Actirob<sup>®</sup>B, Rako-Binol<sup>®</sup>, Renol<sup>®</sup> o Stefes Mero<sup>®</sup>.

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

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

Una formulación herbicida conjunta de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención con los componentes A, B y C tiene la ventaja de la más fácil aplicabilidad, porque ya se han ajustado entre sí las cantidades de los componentes en la proporción adecuada. Además, los coadyuvantes pueden adaptarse entre sí en la formulación de manera óptima.

#### A. Ejemplos de formulación de tipo general

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

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

c) Se obtiene un concentrado en suspensión fácilmente dispersable en agua, mezclando 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 5 partes en peso de triestirilfenolpoliglicoléter (Soprophor BSU), 1 parte en peso de ligninsulfonato de sodio (Vanisperse CB) y 74 partes en peso de agua y moliendo en un molino de fricción de bolas hasta obtener una finura de menos de 5 micras.

d) Se obtiene una dispersión de aceite fácilmente distribuible en agua, mezclando 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (Triton<sup>®</sup> X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 OE) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición por ejemplo aproximadamente de 255 a 277 °C) y moliendo en un molino de fricción de bolas hasta obtener una finura de menos de 5 micras.

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

5 f) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando  
75 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos,  
10 partes en peso de ligninsulfonato de calcio,  
5 partes en peso de laurilsulfato de sodio,  
3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y  
10 7 partes en peso de caolín,  
moliendo en un molino de clavijas y granulando el polvo en un lecho fluidizado mediante pulverización de agua como líquido de granulación.

g) Se obtiene un granulado dispersable en agua también homogeneizando  
25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos,  
15 5 partes en peso de 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfonato de sodio,  
2 partes en peso de oleoilmetilaurato de sodio,  
1 parte en peso de poli(alcohol vinílico),  
17 partes en peso de carbonato de calcio y  
50 partes en peso de agua  
20 en un molino coloidal y triturando previamente, a continuación moliendo en un molino de perlas y pulverizando la suspensión así obtenida en una torre de pulverización mediante una tobera de una sustancia y secando.

## B. Ejemplos biológicos

### a) Descripciones de procedimientos

#### Ensayos en invernadero

25 En la realización de ensayos convencionales se sembraron las semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza en un recipiente de 8-13 cm de diámetro, relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas del estado de la  
30 técnica o con los componentes aplicados individualmente. La aplicación de los principios activos o combinaciones de principios activos formulados como WG, WP, EC o de otra manera se realizó en los correspondientes estadios de crecimiento de las plantas. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos.

35 Aproximadamente 3 semanas tras la aplicación se evaluó la acción en el suelo o/y en la hoja de acuerdo con una escala del 0-100 % ópticamente en comparación con un grupo de comparación no tratado: 0 % = ninguna acción distinguible en comparación con el grupo de comparación no tratado; 100 % = acción completa en comparación con el grupo de comparación no tratado.

40 (Observaciones: el término "semillas" comprende también formas de proliferación vegetativa, tales como, por ejemplo, trozos de rizoma; abreviaturas usadas: h de luz = horas de duración de iluminación, g de SA/ha = gramos de sustancia activa por hectárea, l/ha = litro por hectárea, S = sensible, R = resistente)

1. Acción sobre malas hierbas en la preemergencia: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1  
45 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en el estadio BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron.  
50

2. Acción sobre malas hierbas en la post-emergencia: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1  
55 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH entre 11-25 de las semillas/plantas, es decir por regla general entre dos y tres semanas tras el inicio del cultivo, en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones.

La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron.

5 3. Acción de selectividad en la preemergencia: semillas de distintos tipos de cultivo (orígenes) se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en el estadio BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron.

15 4. Acción de selectividad en la post-emergencia: semillas de distintos tipos de cultivo (orígenes) se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH 11-32 de las semillas/plantas, es decir por regla general entre dos y cuatro semanas tras el inicio del cultivo, en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C).

25 5. Acción sobre malas hierbas en la aplicación de presembrado: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril). Los recipientes con las semillas se trataron antes de la siembra, que corresponde a 7 días, en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras la siembra se colocaron los recipientes en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C).

35 6. Acción sobre malas hierbas en la preemergencia y la post-emergencia con distintas condiciones de riego: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C). Los grupos de comparación individuales se expusieron a este respecto a distintas técnicas de riego. El riego se realizó o bien desde abajo o en escalonamientos desde arriba (lluvia simulada).

50 7. Acción sobre malas hierbas en la preemergencia y la post-emergencia con distintas condiciones de suelo: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Para una comparación de la acción herbicida se cultivaron las plantas en distintas tierras de cultivo, desde un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) con baja sustancia orgánica (1,8 %) hasta suelo pesado y contenido en sustancia orgánica más alto (6,8 %) (mezcla de suelo de campo convencional y un sustrato de suelo unidad ED73 1:1). Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C).

60 8. Acción sobre malas hierbas en la preemergencia y la post-emergencia para la lucha contra tipos resistentes de mala hierba/maleza: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza con distintos mecanismos

de resistencia frente a distintos mecanismos de acción se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural de un suelo de campo convencional (limo barroso; no estéril) y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C).

9. Acción sobre malas hierbas y selectividad de cultivo en la preemergencia y la post-emergencia con distintas condiciones de siembra: semillas de distintos biotipos (orígenes) de mala hierba y maleza y distintos tipos de cultivos (orígenes) se sembraron en un recipiente de 8-13 cm de diámetro relleno con tierra natural y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 0,5-2 cm. Los recipientes se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Los recipientes se trataron en distintos estadios BBCH de 00-10 de las semillas/plantas en una vía de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes aplicados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La dosis de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Tras el tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y según la necesidad se abonaron y se regaron. Los recipientes se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura de día 20-22 °C, de noche 15-18 °C).

#### b) Resultados

Se usaron las siguientes abreviaturas:

BBCH = código BBCH proporciona la información sobre el estadio de desarrollo morfológico de una planta. La abreviatura representa oficialmente el Departamento Federal de Biología, Registro Federal de Variedades Vegetales e Industria Química. El intervalo de BBCH de 00-10 representa los estadios de la germinación de las semillas hasta perforar la superficie. El intervalo de BBCH 11-25 representa los estadios del desarrollo de las hojas hasta la cubierta forestal (que corresponde al número de los retoños de cubierta forestal o brotes laterales).

PE = aplicación en la preemergencia sobre el suelo; BBCH de las semillas/plantas 00-10

PO = aplicación en la post-emergencia sobre las partes verdes de la planta; BBCH de las plantas 11-25

Introducción mediante mezclado = la correspondiente cantidad de caldo de pulverización por superficie se introdujo mediante mezclado manualmente en el suelo de la capa de cubierta.

Suelo ED73	= suelo unidad que está compuesto de arcilla de subsuelo y turba de alta calidad
Suelo IU	= limo barroso - suelo de campo convencional
TSR	= "en inglés, <i>target-site resistance</i> " - resistencia al sitio de acción -

Las poblaciones de malas hierbas contienen biotipos con una resistencia específica al sitio de acción, es decir mediante mutaciones naturales en la secuencia génica se modifica el sitio de unión al sitio de acción, de modo que el principio activo ya no puede unirse o puede unirse de manera insuficiente ni puede actuar de manera correspondiente.

EMR = "en inglés *enhanced metabolic resistance*" - resistencia metabólica - Las poblaciones de malas hierbas contienen biotipos con una resistencia metabólica, es decir las plantas tienen la capacidad de metabolizar más rápidamente los principios activos a través de complejos enzimáticos, es decir los principios activos se degradan más rápidamente en la planta.

HRAC = "*Herbicide Resistance Action Committee*", grupo de trabajo de las industrias de investigación, que divide los principios activos autorizados según su mecanismo de acción (MoA = *mode of action* = mecanismo de acción) (por ejemplo HRAC grupo B = inhibidores de la acetolactato-sintasa (ALS)).

HRAC grupo A = inhibidores de la acetilcoenzima-A-carboxilasa (ACCase)).

HRAC grupo B = inhibidores de la acetolactato-sintasa (ALS)).

HRAC grupo C1 = inhibidores de la fotosíntesis - metribuzina

HRAC grupo K1 = inhibidores de la disposición de microtúbulos - pendimetalina.

HRAC grupo K3 = inhibidores de la división celular - flufenacet.

Dosis g de SA/ha = dosis de aplicación en gramos de sustancia activa por hectárea.

SA = sustancia activa (con respecto al 100 % de principio activo) = a.i. (en inglés)

VIOAR	= <i>Viola arvensis</i>	= mala hierba
STEME	= <i>Stellaria media</i>	= mala hierba
MATCH	= <i>Matricaria chamomilla</i>	= mala hierba
AVEFA	= <i>Avena fatua</i>	= maleza
POAAN	= <i>Poa annua</i>	= maleza
APESV	= <i>Apera Spica-venti</i>	= maleza
ALOMY	= <i>Alopecurus myosuroides</i>	= maleza
LOLPE	= <i>Lolium perenne</i>	= maleza
LOLSS	= <i>Lolium species</i>	= maleza
TRZAW	= <i>Triticum aestivum</i> , trigo de invierno	= planta de cultivo
TRZAS	= <i>Triticum aestivum</i> , trigo de verano	= planta de cultivo
HORVW	= <i>Hordeum vulgare</i> , cebada de invierno	= planta de cultivo
HORVS	= <i>Hordeum vulgare</i> , cebada de verano	= planta de cultivo

5 Las acciones de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención corresponden a los requerimientos exigidos y solucionan con ello el objetivo de la mejora del perfil de aplicación del principio activo herbicida flufenacet (entre otros la facilitación de soluciones más flexibles en cuanto a las dosis de aplicación necesarias con actividad de permanente a aumentada).

10 En tanto que los efectos herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención, en comparación con mezclas del estado de la técnica o con componentes aplicados individualmente, contra las plantas perjudiciales monocotiledóneas y dicotiledóneas de importancia económica fueran el foco de atención, las acciones herbicidas sinérgicas se calcularon por medio de la "fórmula de Colby" (véase S.R. Colby; Weeds 15 (1967), 20-22):

$$E = (A + B + C) - (Ax B + Ax C + Bx C)/100 + (Ax Bx C)/10000$$

en la que significa:

15 A, B, C = en cada caso la acción de los componentes A o B o C en porcentaje con una dosificación de a o b gramos de SA/ha;  
 $E^C$  = valor esperado según Colby en % con una dosificación de a + b gramos de SA/ha.

$\Delta$  = diferencia (%) de valor medido - % - con respecto al valor esperado - % - (valor medido menos valor esperado)

20  $\Delta^D$  = diferencia (%) de valor medido de una observación A - % - con respecto al valor medido de una observación B - %. Los valores observados A y B pueden variar dependiendo del planteamiento de ensayo y se definen en la parte de resultados (por ejemplo proporción: A = aplicación PE sobre suelo, con respecto a B = mezclado en el suelo; o A = aplicación PE sobre suelo, con respecto a B = aplicación de presiembra sobre el suelo etc.).

25 evaluación: - valores medidos: en cada caso para (A), (B) y (A)+(B) en %  
 valoración: - valor medido (%) mayor > que  $E^C$ :  $\approx$  sinergismo (+ $\Delta$ )  
 - valor medido (%) igual =  $E^C$ :  $\approx$  acción aditiva ( $\pm 0\Delta$ )  
 - valor medido (%) menor < que  $E^C$ :  $\approx$  antagonismo (- $\Delta$ )

Las acciones herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención se encontraban a este respecto por encima de los valores esperados calculados de acuerdo con la "fórmula de Colby".

Ensayos en invernadero

30 De manera convencional, en tanto que no se mencione lo contrario, se realizó la aplicación de flufenacet como formulación SC 500, que corresponde a 500 g de sustancia activa por litro de producto de formulación. La aplicación de pendimetalina se realizó como formulación CS 455, que corresponde a 455 g de sustancia activa por litro de producto de formulación. La aplicación de metribuzina se realizó como formulación WG 70, que corresponde a 700 g de sustancia activa por kilogramo de producto de formulación.

Tabla 1.: comparación de la acción de las mezclas con aplicación PO siguiendo los procedimientos de ensayo 2 y 4.

	Dosis de g de SA/ha	VIOAR	APESV	POAAN	HORVS
(A) flufenacet	240	50	65	65	60
(B) pendimetalina	1200	30	0	0	10
(C) metribuzina	140	90	79	79	70
(A)+(B)+(C)	240 + 1200 + 140	100 $E^c = 97; \Delta+3$	99 $E^c = 93; \Delta+6$	99 $E^c = 93; \Delta+6$	50 $E^c = 89; \Delta-39$

En comparación con la acción de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla una acción sinérgica en las especies de plantas sometidas a ensayo ( $\Delta +3 - +6$ ). Al mismo tiempo se había mejorado claramente tras la aplicación PO la compatibilidad con el cultivo ( $\Delta -39$ ; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con plantas de cultivo mejorada). En la mezcla se amplía la flexibilidad de aplicación de los principios activos. Los principios activos individuales se aplican preferentemente sólo de manera PE, de modo que con la mezcla se posibilita una aplicación en estadios de crecimiento posteriores.

Comentario: en la aplicación PO se mejoran la seguridad de acción y la compatibilidad con plantas de cultivo.

10 Tabla 2.: comparación de la acción de las mezclas con aplicación en el procedimiento de presiembra siguiendo los procedimientos de ensayo 1, 3 y 5.

Aplicación PE	Dosis g de SA/ha	MATCH	AVEFA	HORVS
(A) flufenacet	90	15	63	80
(B) pendimetalina	1200	18	40	50
(C) metribuzina	140	60	30	10
(A)+(B)+(C)	90 + 1200 + 140	100 $E^c = 72; \Delta+28$	92 $E^c = 84; \Delta+8$	89 $E^c = \Delta 91; -2$
Aplicación 7 días antes de la siembra	Dosis g de SA/ha	LOLPE	AVEFA	HORVS
(A) flufenacet	90	93	70	40
(B) pendimetalina	1200	0	70	30
(C) metribuzina	140	100	0	20
(A)+(B)+(C)	90 + 1200 + 140	100 $E^c = 100; \Delta\pm 0$	100 $E^c = 91; \Delta+9$	60 $E^c = \Delta 80; \Delta-20$
$\Delta^D = A$ : aplicación antes de la siembra - B: aplicación PE		$\Delta^D \pm 0$	$\Delta^D + 8$	$\Delta^D - 29$

En comparación con la acción de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla tanto en la aplicación PE como en la aplicación de presiembra una acción sinérgica en las especies de plantas sometidas a ensayo ( $\Delta \pm 0 - +28$ ). Al mismo tiempo se había mejorado la compatibilidad con cultivo tras la aplicación de presiembra ( $\Delta -20$ ; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con cultivo mejorada). En la comparación de la aplicación PE con respecto a la aplicación de presiembra, pudo conseguirse en la mezcla una mejora adicional de la acción ( $\Delta^D \pm 0 - +8$ ). Adicionalmente se mejoró igualmente la compatibilidad con cultivo ( $\Delta^D - 29$ , valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con plantas de cultivo mejorada). Los principios activos individuales se aplican preferentemente sólo en PE, de modo que con la mezcla se posibilita una aplicación en estadios de crecimiento posteriores.

Comentario: en la aplicación de presiembra se mejora mediante la mezcla la seguridad de acción con una compatibilidad con cultivo adicionalmente mejorada.

25 Tabla 3.: comparación de la acción de la mezcla con aplicación PE con distintos riegos, variantes que siguen el procedimiento de ensayo 6.

Riego desde arriba	Dosis g de SA/ha	LOLPE	MATCH
(A) flufenacet	90	82	49
(B) pendimetalina	1200	75	30
(C) metribuzina	140	55	0
(A)+(B)+(C)	90+1200+90	100 $E^c = \Delta 98; \Delta+2$	100 $E^c = \Delta 64; \Delta+36$

ES 2 589 047 T3

(continuación)

Riego desde abajo	Dosis g de SA/ha	LOLPE	MATCH
(A) flufenacet	90	75	15
(B) pendimetalina	1200	10	18
(C) metribuzina	140	48	60
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	100 E <sup>c</sup> = Δ88; Δ+12	100 E <sup>c</sup> = Δ72; Δ+28
Δ <sup>D</sup> = A: riego desde arriba - B: riego desde abajo		Δ <sup>D</sup> ±0	Δ <sup>D</sup> ±0

- 5 En comparación con la acción de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla, tanto con riego desde arriba como también con el riego desde abajo, una acción sinérgica en las especies de plantas sometidas a ensayo (Δ +2 - +36). Los principios activos individuales pierden su acción debido a sus propiedades químicas en determinadas condiciones de riego (por ejemplo volatilidad - fase gaseosa, soluble en agua - arrastre por lavado, soluble en agua - introducción por lavado en la zona de las raíces conduce a un mayor daño).  
Comentario: en la aplicación PE se consigue con un riego distinto una acción comparable. La aplicación se vuelve debido a esto más independiente de las condiciones de humedad y acontecimientos de lluvia.

- 10 Tabla 4.: comparación de la acción de la mezcla con distintos tipos de suelo siguiendo el procedimiento de ensayo 7.

	Dosis g de SA/ha	MATCH, suelo IU	MATCH, suelo IU/EC73	Diferencia de los tipos de suelo
(A) flufenacet	90	28	5	-23
(B) pendimetalina	1200	10	0	-10
(C) metribuzina	140	0	15	+15
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	100 E <sup>c</sup> = Δ35; Δ +65	100 E <sup>c</sup> = Δ19; Δ +81	±0
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de los principios activos individuales (Ø)				Δ <sup>D</sup> -6
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de la mezcla con respecto a la diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción promedio de los principios activos individuales				Δ <sup>D</sup> +6
Suelo - sL	Dosis g de SA/ha	STEME, suelo IU	STEME, suelo IU/EC73	Diferencia de los tipos de suelo
(A) flufenacet	90	0	0	±0
(B) pendimetalina	1200	85	55	-30
(C) metribuzina	140	75	5	-70
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	98 E <sup>c</sup> = Δ96; Δ+2	100 E <sup>c</sup> = Δ57; Δ+43	+2
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de los principios activos individuales (Ø)				Δ <sup>D</sup> -33
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de la mezcla con respecto a la diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción promedio de los principios activos individuales				Δ <sup>D</sup> +31
	Dosis g de SA/ha	HORVS, suelo IU	HORVS, suelo IU/EC73	Diferencia de los tipos de suelo
(A) flufenacet	90	10	0	-10
(B) pendimetalina	1200	0	0	±0
(C) metribuzina	140	20	0	-20
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	38 E <sup>c</sup> = Δ28; Δ +10	5 E <sup>c</sup> = Δ0; Δ+5	-33
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de los principios activos individuales (Ø)				Δ <sup>D</sup> -10
Diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción de la mezcla con respecto a la diferencia Δ <sup>D</sup> de la acción promedio de los principios activos individuales				Δ <sup>D</sup> -23

En comparación con la acción de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla una acción sinérgica en las especies de plantas sometidas a ensayo ( $\Delta +2 - +81$ ). La aplicabilidad de los principios activos individuales se limita mediante las propiedades del suelo, es decir los principios activos individuales no pueden aplicarse o sólo de manera limitada sobre suelos con contenido en arcilla más alto y contenidos en sustancias orgánicas más altos. Tal como se esperaba disminuye la acción de los principios activos individuales en suelos con un contenido en arcilla y sustancia orgánica más alto (disminución  $\Delta^D +15 - -70$  %) (entre otras cosas mediante la unión a complejos de arcilla/humus y actividad microbiológica más alta, que conduce a una degradación acelerada). La mezcla estabiliza la acción en distintos suelos en comparación con los principios activos individuales. Mientras que la acción de los principios activos individuales disminuye en promedio  $\Delta^D 20$  % (disminución  $\Delta^D -6 - -33$  %) en el suelo pesado, disminuye la acción de la mezcla en  $\Delta^D 1$  % ( $\Delta^D \pm 0 - +2$  %). La mezcla tiene una ventaja de  $\Delta^D +19$  % (disminución  $\Delta^D +6 - +31$  %). Al mismo tiempo se mejora la compatibilidad con plantas de cultivo con la mezcla en  $\Delta^D -23$  % (valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con plantas de cultivo mejorada). Debido a ello se mejora la flexibilidad de aplicación de la mezcla sobre distintos tipos de suelo. Comentario: la mezcla mejora la acción en distintos suelos en comparación con los principios activos individuales.

15 Tabla 5.: comparación de la acción de la mezcla sobre biotipos resistentes tras aplicación PE siguiendo el procedimiento de ensayo 8.

	Dosis g de SA/ha	ALOMY sensible	ALOMY resistente	LOLSS sensible	LOLSS resistente
(A) flufenacet	90	80	68	5	10
(B) pendimetalina	1200	30	40	78	0
(C) metribuzina	140	85	80	70	70
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	100 $E^c = \Delta 98; \Delta +2$	100 $E^c = \Delta 96; \Delta +4$	100 $E^c = \Delta 99; \Delta +1$	98 $E^c = \Delta 73; \Delta +25$
(C) <sup>1</sup> yodosulfurona	10	90	40	98	50

<sup>1</sup> producto de comparación para la descripción de la resistencia existente en los distintos biotipos. Yodosulfurona es un principio activo de HRAC grupo B. Comentario: en todas las especies de plantas sometidas a ensayo pudo detectarse mediante la mezcla sólo una baja acción sinérgica ( $\Delta +1 - +25$ ) debido al alto grado de acción. La seguridad de acción contra biotipos resistentes TSR y EMR se mejora claramente mediante la mezcla. Los principios activos del grupo HRAC K1, K3 y C1 son adecuados en la mezcla excelentemente para una gestión eficaz de la resistencia.

Comentario: en la aplicación PE se mejora la seguridad de acción contra biotipos resistentes TSR y EMR.

20 Tabla 6.: comparación de la acción de la mezcla sobre distintas profundidades de siembra con aplicación PE siguiendo el procedimiento de ensayo 9.

	Dosis g de SA/ha	MATCH 5 mm	MATCH 20 mm	HORVS 5 mm	HORVS 20 mm
(A) flufenacet	90	30	30	30	20
(B) pendimetalina	1200	0	30	30	20
(C) metribuzina	140	100	70	70	30
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	100 $E^c = \Delta 100; \Delta +0$	100 $E^c = \Delta 85; \Delta +15$	30 $E^c = \Delta 85; \Delta -55$	10 $E^c = \Delta 55; \Delta -45$
Diferencia de siembra $\Delta^D = A$ : profundidad de siembra 20 mm - B: profundidad de siembra 5 mm		$\Delta^D \pm 0$		$\Delta^D -20$	

25 En todas las especies de plantas sometidas a ensayo pudo detectarse mediante la mezcla sólo una baja acción sinérgica ( $\Delta \pm 0 - +15$ ) debido al alto grado de acción. La compatibilidad con el cultivo mejoró generalmente en la mezcla claramente en comparación con los principios activos individuales de manera inesperada en  $\Delta -45 - -55$  (valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con plantas de cultivo mejorada). Esta observación es extraordinaria, dado que por regla general los principios activos aplicados de manera PE actúan de la mejor manera en caso de plantas de malas hierbas de germinación plana y peor en caso de plantas de malas hierbas de germinación profunda.

## ES 2 589 047 T3

Comentario: en la aplicación PE se mejora mediante la mezcla de los tres principios activos la seguridad de acción contra plantas que emergen de distintas profundidades.

Tabla 7.: comparación de la acción de la mezcla con distinto valor de pH del suelo con aplicación PE siguiendo el procedimiento de ensayo 10.

	Dosificación g de SA/ha	HORVS pH 7,4	HORVS pH 8,4	AVEFA pH 7,4	AVEFA pH 8,4
(A) flufenacet	90	10	10	80	55
(B) pendimetalina	1200	0	15	10	30
(C) metribuzina	140	40	50	90	90
(A)+(B)+(C)	90+1200+140	40 $E^c = 46; \Delta -6$	40 $E^c = 62; \Delta -22$	99 $E^c = 98; \Delta +1$	100 $E^c = 97; \Delta +3$
Diferencia de valor de pH $\Delta^D$ = A: valor de pH 7,4 - B: valor de pH 8,4		$\Delta^D \pm 0$		$\Delta^D -1$	

5

En todas las especies de plantas sometidas a ensayo pudo detectarse mediante la mezcla sólo una baja acción sinérgica ( $\Delta +1 - +3$ ) debido al alto grado de acción. La compatibilidad con el cultivo mejoró generalmente en la mezcla claramente en comparación con los principios activos individuales ( $\Delta -6 - -22$ ; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad con plantas de cultivo mejorada). Mediante el valor de pH del suelo más alto se mejoró generalmente la compatibilidad con plantas de cultivo en la mezcla.

10

Comentario: en la aplicación PE se mejora, con un pH más alto del suelo, la selectividad con acción comparable en comparación con los principios activos individuales.

**REIVINDICACIONES**

1. Agentes herbicidas que contienen como únicos constituyentes de acción herbicida
- 5        A) flufenacet (componente A),  
           B) pendimetalina (componente B) y  
           C) metribuzina (componente C);
- en donde los componentes herbicidas se esparcen conjuntamente y en donde los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la proporción en peso indicada a continuación:
- (intervalo de componente A) : (intervalo de componente B) : (intervalo de componente C) (1 - 10) : (20 - 75) : (1 - 10).
- 10      2. Agentes herbicidas según la reivindicación 1, que contienen dosis de aplicación indicadas a continuación para los respectivos componentes herbicidas:
- componente A: 50 - 300 g de SA/ha de flufenacet;  
           componente B: 600 - 2200 g de SA/ha de pendimetalina;  
           componente C: 30 - 300 g de SA/ha de metribuzina.
- 15      3. Agentes herbicidas según las reivindicaciones 1 o 2, que contienen adicionalmente aditivos y/o coadyuvantes de formulación habituales en la fitoprotección.
4. Agentes herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen adicionalmente uno o varios componentes adicionales del grupo de principios activos agroquímicos que comprenden insecticidas, fungicidas y protectores selectivos.
- 20      5. Agentes herbicidas según una de las reivindicaciones 1 a 4, que contienen adicionalmente un protector selectivo.
6. Procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas, en el que se administran los componentes A, B y C de los agentes herbicidas, definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, de manera conjunta sobre las plantas, las partes de plantas, las semillas de plantas o la superficie en la que crecen las plantas.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 para combatir selectivamente plantas perjudiciales en cultivos de plantas.
- 25      8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que los cultivos de plantas se modificaron mediante ingeniería genética o se obtuvieron mediante selección de mutaciones.
9. Uso de los agentes herbicidas definidos según una de las reivindicaciones 1 a 5 para combatir plantas perjudiciales.
- 30      10. Uso de los agentes herbicidas definidos según una de las reivindicaciones 1 a 5 para combatir plantas perjudiciales resistentes a herbicidas.