

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 837**

51 Int. Cl.:

A01N 43/707 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 43/82 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2010 PCT/EP2010/069450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2011 WO11082958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2010 E 10795998 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2512248**

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

30 Prioridad:

17.12.2009 DE 102009054845

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

16.02.2017

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

ES 2 601 837 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 basa en el campo técnico de los agentes fitosanitarios que pueden emplearse contra plantas dañinas por ejemplo en cultivos de plantas y que 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 eficacia contra plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas y se emplea por ejemplo (p. ej.) en el procedimiento antes de la siembra, en la preemergencia o en la postemergencia en plantas de cultivo agrícolas o de jardinería sembradas y/o plantadas así como en superficies no de cultivo (por ejemplo en cereales tales como por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, triticual, arroz, maíz, mijo, remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías, lino, pasto, plantaciones frutales, cultivos de plantación, zonas verdes y céspedes así como emplazamientos de urbanizaciones e instalaciones industriales, instalaciones de vías).

Como principio activo individual, flufenacet se encuentra en el mercado, por ejemplo con los nombres comerciales 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 mercado: mezcla con metribuzin (por ejemplo Axiom®, Bastille®, Artist®, Domain®, Plateen®, Fedor®, Draeda®), con isoxaflutol (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 metribuzin (por ejemplo Axiom AT®) y con diflufenican y flurtamone (por ejemplo Baccara FORTE®). Además en o por DE 4223465 A1, Grey, T L & Bridges, D C (“Alternatives to Diclofop for the Control of Ryegrass in Winter Wheat”, WEED TECHNOLOGY, vol. 17, n.º 2, 5 de marzo de 2001, páginas 219-223), Ritter, R L & Hiwot Menbere (“Preemergence Control of Italian Ryegrass in Wheat”, WEED TECHNOLOGY, vol. 16, n.º 1, 12 de marzo de 2001, páginas 55-59) y Yenish, J P & Eaton, N A (“Weed Control in Dry Pea Under Conventional No-Tillage Systems”, WEED TECHNOLOGY, vol. 16, n.º 1, 28 de diciembre de 2000, páginas 88-95) se describen agentes herbicidas que contienen flufenacet y metribuzin. W James Grichar et al. (“Flufenacet and Metribuzin Combinations for Weed Control and Corn (Zea mays) Tolerance”, WEED TECHNOLOGY, vol. 17, n.º 2, 10 de julio de 2002, páginas 346-351) describe agentes que contienen flufenacet y metribuzin en composición con atrazina, con el fin de mejorar la eficacia de la mezcla de flufenacet-metribuzin. En el documento WO 2008/075065 A2 se describe una composición que contiene etofumesato y eventuales herbicidas adicionales, tales como, por ejemplo, la composición con flufenacet y diflufenican. El documento WO 2007/112834 A2 divulga una composición en forma de dispersiones acuosas que contienen diflufenican, flufenacet y flurtamone, consistiendo el objetivo de la invención en la mejora de la actividad de la mezcla binaria de diflufenican y flurtamone. En el documento US 2004/171488 A1 se describen las composiciones de herbicidas de N-aril-uracilo, entre otros, con composiciones herbicidas adicionales, tales como flufenacet con diflufenican o flufenacet con metribuzid para combatir de manera selectiva de malas hierbas, mostrando combinaciones particulares un efecto sinérgico.

A pesar del efecto adecuado de flufenacet como principio activo individual y en las mezclas ya conocidas existe todavía la necesidad de la mejora del perfil de aplicación de este principio activo en ámbitos de uso especiales. Los motivos de ello son múltiples, tal como por ejemplo aumento adicional de la eficacia en ámbitos de aplicación especiales, aumento de la compatibilidad con las plantas de cultivo, reacción a nuevas técnicas de producción en cultivos individuales y/o a la creciente aparición de plantas dañinas resistentes a herbicidas (por ejemplo resistencias a TSR y EMR en el caso de ALS y ACCase), por ejemplo en cereales, arroz y maíz. Estas mejoras del perfil de aplicación pueden ser tanto individuales como 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 adecuados distintos. No obstante, en el caso de la aplicación combinada de varios principios activos aparecen, no pocas veces, fenómenos de incompatibilidad física y biológica, por ejemplo falta de estabilidad en una coformulación, descomposición de un principio activo o antagonismo de los principios activos. Por el contrario, se desean combinaciones de principios activos con un perfil de acción deseado, alta estabilidad y un efecto lo más intensificado posible sinérgicamente, que permite una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos que van a combinarse. Se desean también combinaciones de principios activos, que aumentan en general la compatibilidad con las plantas de cultivo y/o pueden emplearse en técnicas de producción especiales. A esto pertenece por ejemplo una reducción de la profundidad de siembra que con frecuencia no puede usarse por motivos de compatibilidad con los cultivos. De esta manera se consigue en general una emergencia más rápida del cultivo, reduce su riesgo frente a enfermedades de emergencia (tales como por ejemplo Pythium y Rhizoctonia), mejora la supervivencia durante el invierno y la densidad de población. Esto es válido también para siembras tardías que, en caso contrario, no serían posibles debido al riesgo de compatibilidad con los cultivos.

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

- Un procedimiento de aplicación simplificado, que reduciría los costes para el usuario y tendría de este modo un efecto más cuidadoso en el medio ambiente.
- 5 - Una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos desde la preemergencia hasta la postemergencia de las plantas de cultivo y las malas hierbas.
- Una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos, que permitiría una aplicación antes de la siembra del cultivo.
- 10 - Una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción sobre suelos con diferentes propiedades del suelo.
- Una mejora de la seguridad de acción sobre especies de plantas de malas hierbas resistentes, que permitiría una nueva posibilidad para una gestión de la resistencia efectiva.
- Una mejora de la seguridad de acción sobre plantas de malas hierbas que brotan desde diferentes profundidades del suelo.
- 15 - Una mejora y flexibilidad de aplicación sobre suelos con diferentes valores de pH.

Este objetivo se resolvió mediante la provisión de agentes herbicidas que contienen flufenacet y los herbicidas adicionales diflufenican y metribuzin.

Un objeto de la invención son por lo tanto agentes herbicidas que contienen como únicos constituyentes de acción herbicida:

- 20 A) flufenacet (componente A),
B) diflufenican (componente B) y
C) metribuzin (componente C); en los que los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la relación en peso indicada a continuación: (intervalo de componente A) : (intervalo de componente B) : (intervalo de componente C) (2-400) : (1:500) : (5:5000).

25 Los principios activos denominados en esta descripción con su "*common name*" (nombre común) (constituyentes de acción herbicida) se conocen por ejemplo por "The Pesticide Manual", 14ª edición 2006/2007, o en el correspondiente "The e-Pesticide Manual", Versión 4.0 (2006-07), 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/>).

30 Los constituyentes de acción herbicida componente A, B y C se denominan en lo sucesivo, de forma 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 registro secuencial/"sequentiell entry number"):

- 35 - 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: diflufenican (PM #258), por ejemplo N-(2,4-difluorofenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridinacarboxamida;
- componente C: metribuzin (PM #573), por ejemplo 4-amino-6-(1,1-dimetiletil)-3-(metiltio)-1,2,4-triazin-5(4H)-ona.

40 Cuando en el contexto de esta descripción se usa la forma abreviada del "*common name*" de un principio activo, entonces están abarcados con ello, siempre que sea aplicable, en cada caso todos los derivados habituales, tales como los ésteres y las sales, e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular la forma o las formas habituales en el mercado. Si con el "*common name*" se designa un éster o una sal, entonces están abarcados con ello también en cada caso todos los demás 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 las formas habituales en el mercado. Los nombres de compuestos químicos indicados designan al menos uno de los compuestos abarcados por el "*common name*", con frecuencia un compuesto preferido.

45 Siempre que en esta descripción se use la abreviatura "SA/ha", esto significa "sustancia activa por hectárea", con respecto al 100% de principio activo. Todos los datos de porcentaje en la descripción son porcentajes en peso (abreviatura: "% en peso") y se refieren, cuando no se define lo contrario, al peso relativo del componente respectivo con respecto al peso total del agente herbicida (por ejemplo como formulación).

55 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan un contenido de acción herbicida en los componentes A, B y C y pueden contener constituyentes adicionales, por ejemplo principios activos agroquímicos del grupo de los insecticidas, fungicidas y protectores y/o aditivos y/o adyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas, o emplearse junto con estos.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan, en una forma de realización preferida, como mejora del perfil de aplicación, efectos sinérgicos. Estos efectos sinérgicos pueden observarse por ejemplo en el caso del

esparcimiento conjunto de los componentes herbicidas, sin embargo, con frecuencia pueden establecerse también en el caso de una aplicación escalonada en el tiempo (*splitting*). Es posible también la aplicación de los herbicidas individuales o de las combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo aplicaciones en la preemergencia, seguido de aplicaciones en la postemergencia o aplicaciones de postemergencia tempranas, seguido de aplicaciones en la postemergencia media o tardía. A este respecto se prefiere la aplicación conjunta o próxima en el tiempo de los principios activos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención.

Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los principios activos individuales, una mayor intensidad de acción con igual cantidad de aplicación, el control de especies no consideradas hasta el momento (vacíos), una ampliación del periodo de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias y - como resultado para el usuario - sistemas para combatir malas hierbas más ventajosos desde el punto de vista económico y ecológico.

La cantidad de aplicación de los componentes herbicidas y sus derivados en el agente herbicida puede variar en amplios intervalos. En el caso de aplicaciones con cantidades de aplicación de 16 a 7500 g de SA/ha de los componentes herbicidas se combate en el procedimiento de preemergencia y de postemergencia un espectro relativamente amplio de malas hierbas caducas y perennes, malezas así como ciperáceas.

Las cantidades de aplicación de los componentes herbicidas se encuentran en el agente herbicida en la relación en peso indicada a continuación uno con respecto a otro:

(intervalo de componente A) : (intervalo de componente B) : (intervalo de componente C) en general (2 - 400) : (1 - 500) : (5 - 5000),
preferentemente (1 - 40) : (1 - 30) : (2 - 50),
de manera especialmente preferente (1 - 10) : (1 - 10) : (1 - 10).

Las cantidades de aplicación de los componentes herbicidas respectivos 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 1 - 500 g de SA/ha, preferentemente 10 - 300 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 20 - 200 g de SA/ha de diflufenican;
- 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 metribuzin.

De manera correspondiente, a partir de las cantidades de aplicación mencionadas anteriormente pueden calcularse 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 constituyentes adicionales.

Para la aplicación de los principios activos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en cultivos de plantas puede ser conveniente, en función de cultivo de plantas, a partir de determinadas cantidades de aplicación, aplicar un protector para reducir o evitar eventuales daños en la planta de cultivo. Tales protectores son conocidos por el experto. Protectores adecuados son (S1-1) mefenpir(-dietilo), (S1-7) fenclorazol(etilo), (S1-12) isoxadifen(-etilo), (S2-1) cloquintocet(mexilo), (S3-1) dicloromida, (S3-2) R-29148 (3-dicloracetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidina), (S3-3) R-28725 (3-dicloracetil-2,2,-dimetil-1,3-oxazolidina), (S3-4) benoxacor, (S3-5) PPG-1292 (N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]-dicloracetamida), (S3-6) DKA-24 (N-alil-N-[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloracetamida), (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloracetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-8) TI-35 (1-dicloracetil-azepán), (S3-9) dicionona, (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) cipro sulfamida, (S7-1) metil-(difeniilmetoxi)acetato (CAS-Regno: 41858-19-9), (S9-1) 1,2-dihidro-4-hidroxi-1-metil-3-(5-tetrazolil-carbonil)-2-quinolona (CAS-Regno: 95855-00-8), (S11-1) oxabetrinilo, (S11-2) fluxofenim, (S11-3) ciometrinilo, (S12-1) metil-[(3-oxo-1H-2-benzotiopiran-4(3H)-iliden)metoxi]acetato (CAS-Regno: 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-benzopirán-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-carboditioato de 2-propenilo), (S13-7) disulfoton (fosforoditioato de O,O-dietilo S-2-etiltioetilo), (S13-8) dietolato, (S13-9) mafenato; de manera especialmente preferente (S1-1) mefenpir(-dietilo), (S1-7) fenclorazol(etilo), (S1-12) isoxadifen(-etilo), (S2-1) cloquintocet (mexilo), (S3-1) dicloromida, (S3-4) benoxacor, (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloracetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-8) TI-35 (1-dicloracetil-azepán), (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) cipro sulfamida, (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) dicloromida, (S3-4) benoxacor, (S3-7) AD-67/MON 4660 (3-dicloracetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano), (S3-10)/(S3-11) furilazol, (S4-1) cipro sulfamida, (S11-2) fluxofenim, (S13-2) fenclorim, (S13-3) flurazol, (S14-1) daimuron (sin. SK 23, 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea).

Combinaciones especialmente preferentes de agentes herbicidas de acuerdo con la invención y protectores son aquellas en las que el protector se selecciona del grupo de protectores que consiste en los compuestos (S1-1) mefenpir(-dietilo), (S1-12) isoxadifen(-etilo), (S2-1) cloquintocet (-mexilo), (S4-1) cipro sulfamida, se prefieren muy especialmente como protectores (S1-1) mefenpir(-dietilo), (S1-12) isoxadifen(-etilo), y (S4-1) cipro sulfamida. Para la

aplicación en arroz se prefieren especialmente (S1-12) isoxadifen(-etilo), (S13-2) fenclorim y (S14-1) daimuron. Para la aplicación en cereales se prefieren especialmente (S1-1) mefenpir(-dietilo), (S2-1) cloquintocet (-mexilo), (S4-1) cipro sulfamida, en maíz en particular (S1-12) isoxadifen(-etilo), (S3-1) dicloromida, (S3-4) benoxacor y (S4-1) cipro sulfamida. Para la aplicación en caña de azúcar se prefiere (S1-12) isoxadifen(-etilo) y (S4-1) cipro sulfamida.

- 5 Las cantidades de aplicación necesarias de los protectores pueden oscilar en función de la indicación y las cantidades usadas de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención dentro de amplios límites y están, 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.

- 10 La relación en peso de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención : protector 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 protectores dependen tanto del tipo del protector usado así como del tipo y del estadio de desarrollo de las vegetaciones que van a tratarse y pueden determinarse caso a caso mediante ensayos previos sencillos, rutinarios.

- 15 Con respecto a la aplicación, pueden esparcirse conjuntamente los agentes herbicidas de acuerdo con la invención y protectores por ejemplo como co-formulación o como mezcla de tanque, pero también pueden aplicarse también desplazados en el tiempo (aplicación separada, *splitting*). Es posible también la aplicación en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo según aplicaciones como tratamiento de semillas o tratamiento de (plantas de)presiembra o en la preemergencia, seguido de aplicaciones en la postemergencia o según aplicaciones de postemergencia tempranas, seguido de aplicaciones en la postemergencia media o tardía. A este respecto se prefiere la aplicación conjunta o la aplicación separada, próxima en el tiempo de agentes herbicidas de acuerdo con la invención y protectores, de manera especialmente preferente la aplicación conjunta.

- 20 De acuerdo con la invención, están abarcadas también aquellas combinaciones de herbicidas que, además de los componentes A, B y C, contienen también uno o varios principios activos agroquímicos adicionales del grupo de los insecticidas y fungicidas. Para tales combinaciones son válidas las condiciones preferidas explicadas anteriormente.

- 25 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una eficacia herbicida excelente contra un amplio espectro de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas de importancia económica tales como malas hierbas, malezas o ciperáceas, inclusive especies que son resistentes contra principios activos herbicidas, tales como por ejemplo glifosato, glufosinato, atrazina, inhibidores de la fotosíntesis, herbicidas de imidazolinona, sulfonilureas, ácidos (hetero-)ariloxi-ariloxialquilcarboxílicos o -fenoxialquilcarboxílicos (denominados 'Fops'), ciclohexanodionoximas (denominadas 'Dims') o inhibidores de auxina. También malas hierbas perennes difíciles de combatir que brotan a partir de rizomas, tocones de raíz u otros órganos perennes, se registran adecuadamente por los principios activos. A este respecto, las sustancias pueden esparcirse por ejemplo en el procedimiento de presiembra, preemergencia o postemergencia, por ejemplo justas o por separado.

- 35 En detalle, se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas, que pueden controlarse mediante los agentes herbicidas de acuerdo con la invención, sin que mediante la mención tenga lugar una limitación a determinadas especies.

- 40 Por el lado de las especies de malas hierbas monocotiledóneas se incluyen por ejemplo Avena spp., Alopecurus spp., Apera spp., Brachiaria spp., Bromus spp., Digitaria spp., Lolium spp., Echinochloa spp., Leptochloa spp., Fimbristilis spp., Panicum spp., Phalaris spp., Poa spp., Setaria spp. así como especies de Cyperus del grupo caduco y por el lado de las especies perennes Agropyron, Cynodon, Imperata así como sorgo y también especies de Cyperus perennes.

- 45 En el caso de las 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 caduco así como Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia en el caso de las malas hierbas perennes.

- 50 Si los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se aplican antes de la germinación sobre la superficie de la tierra, entonces se impide por completo o bien la emergencia de plántulas de malas hierbas o bien crecen las malas hierbas hasta el estado de cotiledón, sin embargo detienen entonces su crecimiento y mueren por completo finalmente al transcurrir de dos a cuatro semanas.

- 55 En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención sobre las partes de plantas verdes en el procedimiento de postemergencia comienza así mismo, muy rápidamente, después del tratamiento, una parada drástica del crecimiento y las plantas de malas hierbas permanecen en el estadio de crecimiento presente en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de cierto tiempo, de modo que, de esta manera, se elimina de forma muy temprana y persistente una concurrencia de malas hierbas dañina 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.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se caracterizan por un efecto herbicida que comienza muy rápidamente y que dura durante mucho tiempo. La resistencia a la lluvia de los principios activos en los agentes de acuerdo con la invención es, por regla general, favorable. Como ventaja particular tiene importancia que las dosificaciones eficaces y usadas en los agentes de acuerdo con la invención de los componentes A, B y C puedan ajustarse tan bajas que su efecto en el suelo sea óptimamente bajo. Por lo tanto, su uso no solo es posible en cultivos sensibles, sino que también se evitan prácticamente contaminaciones de aguas subterráneas. Mediante la combinación de acuerdo con la invención de principios activos se permite una reducción considerable de la cantidad de aplicación necesaria de los principios activos.

En el caso de la aplicación conjunta de los componentes A, B y C en los agentes de acuerdo con la invención aparecen en una forma de realización preferida como mejora del perfil de aplicación efectos superaditivos (= sinérgicos). A este respecto el efecto en las combinaciones es más fuerte que la suma que cabe esperar de los efectos de los herbicidas individuales empleados. Los efectos sinérgicos permiten una intensidad de acción más alta y/o de mayor duración (efecto duradero); combatir un espectro más amplio de malas hierbas, malezas y ciperáceas, en parte con solo una o pocas aplicaciones; rápido comienzo del efecto herbicida; control de especies hasta el momento no incluidas (vacíos); control por ejemplo de especies que presentan tolerancias o resistencias frente a herbicidas individuales o varios herbicidas; dilatación del intervalo de tiempo de aplicación y/o una reducción del número de aplicaciones individuales necesarias o una reducción de la cantidad de aplicación en total y - como resultado para el usuario - sistemas para combatir malas hierbas más ventajosos desde el punto de vista económico y ecológico.

Las propiedades y ventajas mencionadas son necesarias en el combate práctico de malas hierbas, para dejar libre de plantas de concurrencia indeseadas cultivos agrícolas / de bosques / de jardines, prados/áreas de pastoreo o cultivos para la obtención de energía (biogás, bio-etanol) y con ello asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente las cosechas. El estándar técnico se supera claramente mediante estas nuevas combinaciones en los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en cuanto a las propiedades descritas.

Aunque los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una actividad herbicida excelente frente a plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas, solo se dañan de forma insignificante o no se dañan en absoluto las plantas de cultivo.

Además los agentes de acuerdo con la invención presentan en parte propiedades reguladoras del crecimiento en las plantas de cultivo. Estos intervienen mediante regulación en el metabolismo propio de las plantas y pueden emplearse por lo tanto para influir de forma dirigida en las sustancias contenidas en las plantas y para facilitar la recogida tal como por ejemplo desencadenando la desecación y retraso en el crecimiento. Además, son adecuados también para el control general y la inhibición del crecimiento vegetativo indeseado, sin a este respecto matar las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran papel en muchos cultivos de monocotiledóneas y dicotiledóneas, dado que pueden con ello reducirse o impedirse por completo pérdidas de cosecha durante el almacenamiento.

Debido a su perfil de aplicación mejorado, los agentes de acuerdo con la invención pueden emplearse también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidos o plantas de cultivo y energéticas modificadas por ingeniería genética o tolerantes aún por desarrollar. Las plantas transgénicas (GMO) se caracterizan por regla general por propiedades ventajosas particulares, por ejemplo por 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 por resistencias frente a insectos dañinos, enfermedades de las plantas o agentes 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 de recogida en cuanto a la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, así como la composición de sustancias contenidas especiales. De este modo se conocen plantas transgénicas con un contenido en almidón elevado o calidad modificada del almidón o aquellas con otra composición de ácido graso del producto de recogida o contenido en vitaminas elevado o propiedades energéticas. Otras composiciones particulares pueden encontrarse en una tolerancia o resistencia contra factores de estrés abióticos por ejemplo calor, frío, sequía, sal y radiación ultravioleta. Igualmente, los agentes de acuerdo con la invención pueden emplearse debido a sus propiedades herbicidas y adicionales también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidas o obtenidas aún por desarrollar mediante selección de mutantes, así como de cruces de plantas mutagénicas y transgénicas.

Vías convencionales para la producción de nuevas plantas que presentan, en comparación con las plantas existentes hasta el momento, propiedades modificadas, 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). Se descubrieron por ejemplo en varios casos: modificaciones por ingeniería genética de plantas de cultivo con el fin de la modificación del almidón sintetizado en las plantas (por ejemplo documentos WO 92/011376 A, WO 92/014827 A, WO 91/019806 A); plantas de cultivo transgénicas, que son resistentes contra determinados herbicidas del tipo glufosinato (véanse por ejemplo los documentos EP 0242236 A, EP 0242246 A) o glifosato (documento WO 92/000377 A) o las sulfonilureas (documentos EP 0257993 A, US 5.013.659) o contra combinaciones o mezclas de estos herbicidas mediante "gene stacking", tales como plantas de cultivo transgénicas por ejemplo maíz o soja con el

nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (glifosato como tolerante); plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas frente a *Bacillus thuringiensis* (Bt-toxinas), que hacen resistentes las plantas contra determinadas plagas (documentos EP 0142924 A, EP 0193259 A); plantas de cultivo transgénicas con composición de ácido graso modificada (documento WO 91/013972 A); plantas de cultivo modificadas por ingeniería genética con nuevas sustancias contenidas o secundarias por ejemplo nuevas fitoalexinas, que provocan una elevada resistencia a enfermedades (documentos EP 0309862 A, EP 0464461 A); plantas modificadas por ingeniería genética con fotorrespiración reducida, que presentan mayores cosechas y mayor tolerancia al estrés (documento EP 0305398 A); plantas de cultivo transgénicas, que producen proteínas de importancia farmacéutica o diagnóstica ("*molecular pharming*"); plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores cosechas o una mejora calidad; plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación por ejemplo de las nuevas propiedades mencionadas anteriormente ("*gene stacking*").

Numerosas técnicas de biología molecular, con las que pueden producirse nuevas plantas transgénicas con propiedades modificadas, son conocidas en principio; 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 de ingeniería genética de este tipo pueden introducirse moléculas de ácido nucleico en plásmidos que permiten una mutagénesis o una modificación de secuencia mediante recombinación de secuencias de ADN. Con ayuda de procedimientos convencionales pueden efectuarse por ejemplo intercambios de bases, eliminarse secuencias parciales o agregarse secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí pueden unirse a los fragmentos adaptadores o ligadores, véase por ejemplo Sambrook et al., 1989, *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, 2ª edición Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2ª edición 1996.

La producción de células vegetales con una actividad reducida de un producto génico puede conseguirse por ejemplo mediante la expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN sentido para conseguir un efecto de cosupresión o la expresión de al menos un ribozima construido de manera correspondiente, que escinde de forma específica transcritos del producto génico mencionado anteriormente.

Para ello pueden usarse, por un lado, moléculas de ADN que comprenden la secuencia codificantes completa de un producto génico inclusive secuencias flanqueantes eventualmente presentes, como también moléculas de ADN, que solo comprenden partes de la secuencia codificante, debiendo ser estas partes suficientemente largas para provocar en las células un efecto antisentido. Es posible también el uso de secuencias de ADN que presentan un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero que no son completamente idénticas.

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

Las células vegetales transgénicas pueden regenerarse de acuerdo con técnicas conocidas para dar plantas completas. En el caso de las plantas transgénicas puede tratarse en principio de plantas de cualquier especie vegetal, es decir plantas tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas. De este modo pueden obtenerse plantas o secuencias génicas transgénicas que presentan propiedades modificadas mediante sobreexpresión, supresión o inhibición de genes homólogos (= naturales) o expresión de genes o secuencias génicas heterólogos (= extraños).

Es objeto de la presente invención además también un procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas (por ejemplo plantas dañinas), preferentemente en cultivos de plantas tales como cereales (por ejemplo trigo duro y blando, cebada, centeno, avena, cruces de los mismos tales como tritical, arroz plantado o sembrado en condiciones de 'Upland' o 'Paddy', maíz, mijos tales como por ejemplo sorgo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías tales como por ejemplo judía enana y haba panosa, lino, pasto, plantaciones frutales, cultivos de plantación, zonas verdes y céspedes así como emplazamientos de urbanizaciones e instalaciones industriales, instalaciones de vías, de manera especialmente preferente en cultivos de monocotiledóneas tales como cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, cruces de los mismos tales como tritical, arroz, maíz y mijo así como cultivos de dicotiledóneas tales como girasol, soja, patata, tomates, aplicándose los componentes A, B y C de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención juntos o por separado, por ejemplo en la preemergencia (muy pronto hasta tarde), postemergencia o en la pre- y postemergencia, sobre las plantas, por ejemplo plantas dañinas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo las áreas 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 combatir de forma selectiva plantas dañinas 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 por ingeniería genética (de manera transgénica) o se han obtenido mediante selección por mutación, y que son resistentes frente a sustancias de crecimiento, tales como por ejemplo 2,4 D, dicamba o frente a herbicidas que inhiben enzimas vegetales esenciales, por ejemplo acetolactosintasas (ALS), EPSP sintasas, glutaminsintasas (GS) o hidroxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), o frente a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, del glifosato, glufosinato o benzoilisoaxazoles y principios activos análogos, o frente a cualquier combinación de estos principios activos. De manera especialmente preferente, los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden emplearse en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes frente a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. De manera muy especialmente preferente, los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden emplearse en plantas de cultivo transgénicas tales como por ejemplo maíz o soja con el nombre comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (glifosato como tolerante).

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 dañinas, preferentemente en cultivos de plantas, preferentemente en los cultivos de plantas mencionados anteriormente.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden emplearse también de forma no selectiva para combatir el crecimiento de plantas indeseado, por ejemplo en cultivos de plantación, en bordes de carreteras, emplazamientos, instalaciones industriales o instalaciones ferroviarias; o selectivamente para combatir el crecimiento de plantas indeseadas en cultivos para la obtención de energía (biogás, bio-etanol).

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención pueden encontrarse tanto como formulaciones mixtas de los componentes A, B y C y opcionalmente con principios activos agroquímicos adicionales, aditivos y/o adyuvantes de formulación habituales que se aplican entonces de manera habitual diluidos con agua, o se producen como las denominadas mezclas de tanque mediante dilución común de los componentes formulados por separado o separados parcialmente con agua. En determinadas circunstancias las formulaciones mixtas pueden emplearse diluidas o también sin diluir con otros líquidos o sólidos.

Los componentes A, B y C o sus subcombinaciones pueden formularse de distinta manera, en función de qué parámetros biológicos y/o químico-físicos están predeterminados. Como posibilidades de formulación generales se tienen en cuenta por ejemplo: polvos humectables (WP), concentrados solubles en agua, concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW) tales como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones pulverizables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones, dispersiones de aceite (OD), suspoemulsiones (SE), polvos espolvoreables (DP), agentes abrasivos, granulados para la aplicación al suelo o en polvo (GR) o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones Ultra-Low-Volume, dispersiones de microcápsulas o de cera.

Los tipos de formulación individuales son en principio conocidos y se describen por ejemplo en el documento: "Manual on Development and Use of FAO and WHO Specifications for Pesticides", FAO and WHO, Roma, Italia, 2002; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª edición 1986; van Valquenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y. 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los adyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y aditivos adicionales son así mismo conocidos y se describen por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthilenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", volumen 7, C. Hanser Verlag München, 4ª edición 1986.

A base de estas formulaciones pueden producirse también combinaciones con otros principios activos agroquímicos, tales como fungicidas, insecticidas, así como protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo en forma de una formulación acabada o como mezcla de tanque.

Los polvos humectables (polvos humedecibles) son preparados dispersables de forma uniforme en agua, que además de los principios activos contienen además uno o varios diluyentes o sustancias inertes también tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (humectante, agente de dispersión), por ejemplo alquilfenoles polioxiethylados, alcoholes o aminas grasas grasos polietoxilados, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos o alquilnaftalenosulfonatos, ácido ligninosulfónico sódico, ácido 2,2'-dinaftalenometano-6,6'-disulfónico sódico, ácido dibutilnaftaleno-sulfónico sólido o también ácido oleoilmetiltáurico sódico.

5 Los concentrados emulsionables se producen 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 alto punto de ebullición con la adición de uno o varios tensioactivos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes pueden usarse por ejemplo: sales de calcio de ácido alquilarilsulfónico tales como dodecilbenzolsulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos tales como poliglicoléster de ácido graso, alquilarilpoliglicoléter, poliglicoléter de alcohol graso, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alquilpoliéter, éster de ácido graso de sorbitano, éster de ácido graso de polioxietileno sorbitano o éster de polioxetileno sorbitano.

10 Se obtienen polvos espolvoreables mediante molienda del principio activo con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo talco, arcillas naturales, tales como caolín, bentonita y pirofilita o tierras de diatomeas.

15 Los concentrados en suspensión son suspensiones a base de agua de principios activos. Estos pueden producirse por ejemplo mediante molienda en húmedo por medio de molinos de perlas habituales en el mercado y opcionalmente adición de tensioactivos adicionales, tal como se han expuesto ya por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o principios activos suspendidos, pueden encontrarse también disueltos principios activos adicionales en la formulación.

20 Las dispersiones de aceite son suspensiones a base de aceite de principios activos, entendiéndose por aceite cualquier líquido orgánico, por ejemplo aceites vegetales, disolventes aromáticos o alifáticos o ésteres alquílicos de ácido graso. Pueden producirse por ejemplo mediante molienda en húmedo por medio de molinos de perlas habituales en el mercado y opcionalmente adición de tensioactivos adicionales (humectantes, agentes de dispersión), tal como se han expuesto ya por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o principios activos suspendidos, pueden encontrarse también disueltos principios activos adicionales en la formulación.

25 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 opcionalmente de tensioactivos adicionales, tal como se han expuesto ya por ejemplo anteriormente en los otros tipos de formulación. Los principios activos se encuentran en este sentido en forma disuelta.

30 Los granulados pueden producirse o bien mediante atomización del principio activo sobre material inerte granulado, adsorbente o bien mediante aplicación de concentrados de principio activo por medio de adhesivos, por ejemplo poli(alcohol vinílico), ácido poliacrílico sódico o también aceites minerales, sobre la superficie de materiales de soporte tales como arena, caolinitas, cretas o de material inerte granulado. También pueden granularse principios activos adecuados de la manera habitual para la producción de granulados fertilizantes, si se desea en mezcla con fertilizantes. Los granulados dispersables en agua se producen por regla general de acuerdo con los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación en lecho turbulento, granulación en plato, mezcla con mezcladoras de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido.

35 Para la producción de granulados en plato, lecho fluidizado, de extrusora y de pulverización véase por ejemplo los procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York 1973, páginas 8-57.

40 Para detalles adicionales con respecto a la formulación de agentes fitosanitarios véase por ejemplo G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 y J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

45 Las formulaciones agroquímicas contienen por regla general del 0,1 al 99 por ciento en peso, en particular del 2 al 95 % en peso, de principios activos de los componentes herbicidas, siendo habituales en función del tipo de formulación las siguientes concentraciones: en polvos humectables la concentración de principios activos asciende por ejemplo a aproximadamente del 10 al 95 % en peso, el resto hasta el 100 % en peso se compone de constituyentes de formulación habituales. En los concentrados emulsionables, la concentración de principios activos puede ascender por ejemplo a del 5 al 80 % en peso. Las formulaciones en forma de polvo contienen al en la mayoría de los casos del 5 al 20 % en peso de principio activo, soluciones atomizables aproximadamente del 0,2 al 25 % en peso de principio activo. En el caso de los granulados tales como granulados dispersables el contenido en principio activo depende en parte de si el compuesto eficaz se encuentra en forma líquida o sólida y qué adyuvantes de granulación y materiales de relleno se usan. Por regla general, el contenido en el caso de los granulados dispersables en agua se encuentra entre el 10 y el 90 % en peso.

55 Además, las formulaciones de principio activo mencionadas contienen opcionalmente los agentes adherentes, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, materiales de relleno, colorantes y materiales de soporte, antiespumantes, inhibidores de la evaporación habituales en cada caso, que influyen en el valor de pH o la viscosidad.

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención puede mejorarse por ejemplo mediante sustancias tensioactivas, por ejemplo mediante agentes humectantes de la serie de los poliglicoléteres de alcohol graso. Los poliglicoléteres de alcohol graso 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 alcohol graso pueden sales de sodio y sales de potasio) o sales de amonio, o también como sales alcalinotérricas tales como sales de magnesio, tales como diglicoletersulfato de alcohol graso C₁₂/C₁₄ de sodio (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH); véanse por ejemplo los documentos EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 o US-A-4.400.196 así como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Los poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos son por ejemplo poliglicoléteres de alcohol graso (C₁₀-C₁₈), preferentemente (C₁₀-C₁₄) que contienen 2 - 20, preferentemente 3 - 15, unidades de óxido de etileno (por ejemplo poliglicoléter de alcohol isotridecílico) por ejemplo de la serie Genapol[®] X tal como Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 o Genapol[®] X-150 (todos de Clariant GmbH).

La presente invención comprende así mismo la combinación de los componentes A, B y C con los agentes humectantes mencionados anteriormente de la serie de los poliglicoléteres de alcohol graso, 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 forma no iónica o iónica (por ejemplo como poliglicoletersulfatos de alcohol graso). Se prefieren diglicoletersulfato de alcohol graso C₁₂/C₁₄ de sodio (Genapol[®] LRO, Clariant GmbH) e poliglicoléter de alcohol isotridecílico, con 3 - 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo de la serie Genapol[®] X-tal como Genapol[®] X-030, Genapol[®] X-060, Genapol[®] X-080 y Genapol[®] X-150 (todos de Clariant GmbH). Además se sabe que los poliglicoléteres de alcohol graso tales como poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos o iónicos (por ejemplo poliglicoletersulfatos de alcohol graso) también son adecuados como adyuvantes de penetración y reforzadores de efecto para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase por ejemplo el documento EP-A-0502014).

El efecto herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención puede reforzarse también mediante el uso de aceites vegetales. Por el término aceites vegetales se entienden aceites de especies vegetales que proporcionan aceite tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cártamo 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.

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

Ejemplos de ésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ son ésteres que se obtienen mediante reacción de glicerol o glicol con los ácidos grasos C₁₀-C₂₂, tal como están contenidos por ejemplo en aceites de especies vegetales que proporcionan aceites, o ésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ de alquilo C₁-C₂₀, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante transesterificación de los ésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ de glicerol o glicol mencionados anteriormente con alcoholes C₁-C₂₀ (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede tener lugar de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describen por ejemplo en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, volumen 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

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

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

La presente invención abarca en una forma de realización adicional combinaciones de los componentes A, B y C con los aceites vegetales mencionados anteriormente tales como aceite de colza, preferentemente en forma de aditivos de formulación que contienen aceite comercialmente disponibles, en particular aquellos a base de aceite de colza tal como Hasten[®], Actirob[®]B, Rako-Binol[®], Renol[®] o Stefes Mero[®].

Para la aplicación se diluyen las formulaciones presentes en forma habitual en el mercado opcionalmente de manera habitual, por ejemplo en el caso de polvos humectables, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados

dispersables en agua, por medio de agua. Preparaciones en forma de polvo, granulados para el suelo o esparcibles, así como formulaciones rociables ya no se diluyen antes de la aplicación habitualmente con sustancias inertes adicionales.

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

10 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 las cantidades de los componentes están ya ajustadas en la relación correcta entre sí. Además, pueden ajustarse los adyuvantes en la formulación entre sí de manera óptima.

A. Ejemplos de formulación de tipo general

15 a) Se obtiene un polvo espolvoreable mezclándose 10 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturándose en una trituradora.

20 b) Se obtiene un polvo humectable, fácilmente dispersable en agua, mezclándose 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 64 partes en peso de arcilla que contiene caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de ácido ligninosulfónico sódico y 1 parte en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico como agente humectante y de dispersión y moliéndose en un molino de barras.

c) Se obtiene un concentrado en suspensión fácilmente dispersable en agua mezclándose 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 5 partes en peso de tritirilfenolpoliglicoléter (Soprophor BSU), 1 parte en peso de ligninosulfonato sódico (Vanisperse CB) y 74 partes en peso de agua y moliéndose en un molino de bolas de fricción hasta una finura inferior a 5 micras.

25 d) Se obtiene una dispersión de aceite fácilmente distribuible en agua mezclándose 20 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (Triton® X 207), 3 partes en peso de ilsoctridecanolpoliglicoléter (8 EO) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición por ejemplo aproximadamente 255 a 277°C) y moliéndose en un molino de bolas de fricción hasta una finura inferior a 5 micras.

30 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 oxetilado como emulsionante.

35 f) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclándose 75 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 10 partes en peso de ácido ligninosulfónico cálcico, 5 partes en peso de laurilsulfato de sodio, 3 partes en peso de poli(alcohol vinílico) y 7 partes en peso de caolín, moliéndose en un molino de barras y granulándose el polvo en un lecho turbulento mediante pulverización de agua como líquido de granulación.

40 g) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizándose 25 partes en peso de un principio activo/mezcla de principios activos, 5 partes en peso de ácido 2,2'-dinaftilmetano-6,6'-disulfónico sódico, 2 partes en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico, 45 1 parte en peso de poli(alcohol vinílico), 17 partes en peso de carbonato de calcio y 50 partes en peso de agua homogeneizándose en un molino coloidal y triturándose previamente, a continuación se muele en un molino de perlas y se pulveriza y se seca la suspensión así obtenida en una torre de pulverización por medio de boquilla de una sustancia.

B. Ejemplos biológicos

a) Descripciones de métodos

Ensayos en invernadero

En la realización de ensayos convencionales se siembran las semillas de diferente mala hierba y maleza biotipos (orígenes) en una maceta cargada con tierra natural de un terreno estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubre con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en un carril de inyección de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas del estado de la técnica o con los componentes empleados individualmente. La aplicación de los principios activos o combinaciones de principios activos formulados como WG, WP, EC o de otro modo tuvo lugar en los estadios de crecimiento correspondiente de las plantas. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos.

Aproximadamente 3 semanas después de la aplicación se evaluó el efecto en el suelo o/y las hojas de acuerdo con una escala del 0-100% visualmente en comparación con un grupo comparativo sin tratar: 0% = ningún efecto apreciable en comparación con el grupo comparativo sin tratar; 100% = efecto completo en comparación con el grupo comparativo sin tratar.

(Notas: el término "semillas" comprende también formas de multiplicación vegetativas, tal como por ejemplo fragmentos de rizoma; abreviaturas usadas: h luz = horas de duración de iluminación, g de SA/ha = gramos de sustancia activa por hectárea, l/ha = litros por hectárea, S = sensible, R = resistente)

1. Efecto sobre malas hierbas en la preemergencia: semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con una tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrieron con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en el estadio de BBCH 00-10 de las semillas/plantas en un carril de inyección de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación por pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario.

2. Efecto sobre malas hierbas en la postemergencia: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH entre 11-25 de las semillas/plantas, es decir por regla general entre dos y tres semanas tras el comienzo del cultivo, sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario.

3. Efecto sobre malas hierbas en la preemergencia con y sin incorporación de principios activos: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro. Las macetas con las semillas se trataron en comparación o bien en el estadio de BBCH 00-10 de las semillas/plantas, es decir por regla general entre dos y tres semanas tras el comienzo del cultivo, sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones, o se incorporó una cantidad equivalente de los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones se incorporaron en la capa de cubierta de 1 cm. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).

4. Efecto de selectividad en la preemergencia: semillas de diferentes especies de cultivo (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en el estadio de BBCH 00-10 de las semillas/plantas sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario.

5. Efecto de selectividad en la postemergencia: semillas de diferentes especies de cultivo (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH 11-32 de las semillas/plantas, es decir por regla general entre dos y cuatro semanas tras el comienzo del cultivo, sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C)
6. Efecto sobre malas hierbas en la aplicación de presiembra: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro. Las macetas con las semillas se trataron antes de la siembra, de manera correspondiente 7 días, sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después de la siembra se colocaron las macetas en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).
7. Efecto sobre malas hierbas en la pre- y postemergencia en diferentes condiciones del suelo: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Para una comparación del efecto herbicida se cultivaron las plantas en diferentes tierras de cultivo, desde un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) con poca sustancia orgánica (1,8%) hasta suelo más pesado y contenido en sustancia orgánica superior (6,8%) (mezcla de terreno convencional y una tierra de unidad ED73 1:1). Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH 00-10 de las semillas/plantas sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).
8. Efecto sobre malas hierbas en la pre- y postemergencia para combatir especies de malas hierbas / malezas resistentes: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) con diferentes mecanismos de resistencia frente a distintos mecanismos de acción se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH 00-10 de las semillas/plantas sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).
9. Efecto sobre malas hierbas y selectividad de cultivo en la pre- y postemergencia en diferentes condiciones de siembra: semillas de diferentes biotipos de malas hierbas, malezas (orígenes) y especies de cultivo (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 0,5 y 2 cm. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH 00-10 de las semillas/plantas sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).
10. Efecto sobre malas hierbas en la pre- y postemergencia a diferentes valores de pH del suelo: Semillas de diferentes biotipos de mala hierba y maleza (orígenes) se sembraron en una maceta cargada con tierra natural de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de cubierta del suelo de aproximadamente 1 cm. Para una comparación del efecto herbicida se cultivaron las plantas en tierras de cultivo, desde un terreno convencional (limo arcilloso; no estéril) con diferentes valores de pH de pH 7,4 y pH 8,4. El suelo se mezcló de manera

correspondiente con cal hasta el mayor valor de pH. Las macetas se cultivaron a continuación en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C) hasta el momento de aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios de BBCH 00-10 de las semillas/plantas sobre una rampa de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización con los agentes de acuerdo con la invención, mezclas o con los componentes empleados individualmente como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de aplicación de agua para la aplicación de pulverización ascendió a 100-600 l/ha. Después del tratamiento se colocaron las plantas de nuevo en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según sea necesario. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura día 20-22°C, noche 15-18°C).

b) Resultados

10 Se usaron las siguientes abreviaturas:

BBCH = el código de BBCH da información sobre el estadio de desarrollo morfológico de una planta. La abreviatura representa oficialmente para el Instituto Federal de Biología, oficina de especies federales y la industria química. El intervalo de BBCH 00-10 representa los estadios de la germinación de las semillas hasta la penetración de la superficie. El intervalo de BBCH 11-25 representa los estadios del desarrollo de las hojas hasta el macollaje (de manera correspondiente el número de brotes de macollaje o brotes laterales).

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

PO = aplicación de postemergencia sobre las partes de plantas verdes; BBCH de las plantas 11-25

Mezcla = la cantidad correspondiente de caldo de pulverización por superficie se mezcló manualmente en el suelo de la capa de cubierta.

20 Suelo ED73 = tierra de unidad compuesta por arcilla subterránea y turbas de alto valor

Suelo IU = limo arcilloso - terreno convencional

25 TSR = "en inglés *Target-Site Resistance*" – resistencia de sitio activo – Las poblaciones de malas hierbas contienen biotipos con una resistencia específica de sitio activo es decir mediante modificaciones naturales en la secuencia génica se modifica el sitio de unión en el sitio activo, de modo que el principio activo ya no puede unirse o se une de manera insuficiente y de manera correspondiente ya no puede actuar.

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 rápido a través de complejos enzimáticos los principios activos, es decir los principios activos se degradan más rápidamente en las plantas.

30 HRAC = "*Herbicide Resistance Action Committee*" grupo de trabajo para las industrias de investigación que clasifica los principios activos permitidos según su mecanismo de acción (MoA = Mode of Action = mecanismo de acción) (por ejemplo, HRAC Grupo B = inhibidores de acetolactatosintasa (ALS)).

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

HRAC Grupo B = inhibidores de acetolactatosintasa (ALS)).

35 HRAC Grupo C1 = inhibidores de la fotosíntesis - metribuzin.

HRAC Grupo F1 = inhibidores de la pitoendesaturasa (PDS) - diflufenican.

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

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

SA	= sustancia activa (con respecto al 100% 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	= Alopecurus myosuroides	= maleza
LOLPE	= Lolium perenne	= maleza
LOLSS	= Lolium species	= maleza
TRZAW	= Triticum aestivum, trigo de invierno	= planta de cultivo
TRZAS	= Triticum aestivum, trigo de verano	= planta de cultivo
HORVW	= Hordeum vulgare, cebada de invierno	= planta de cultivo
HORVS	= Hordeum vulgare, cebada de verano	= planta de cultivo

5 Los efectos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención corresponden a los requisitos planteados y resuelven por lo tanto el objetivo de la mejora del perfil de aplicación del principio activo herbicida flufenacet (entre otros provisión de soluciones flexibles con respecto a las cantidades de aplicación necesarias con una eficacia constante a aumentada).

Siempre que se encuentren en el foco los efectos herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención en comparación con mezclas del estado de la técnica o con componentes empleados individualmente contra plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas de significado económico, se calcularon los efectos herbicidas sinérgicos por medio de la fórmula de Colby (véase S.R. Colby; Weeds 15 (1967), 20-22):

$$10 \quad E = (A + B + C) - (Ax B + Ax C + Bx C)/100 + (Ax Bx C)/10000$$

en la que significa:

A, B, C = en cada caso efecto de los componentes A o B o C en porcentaje con una dosificación de a o b gramos de SA/ha;

E^C = valor previsto según Colby en % con una dosificación de a + b gramos de SA/ha.

15 Δ = diferencia (%) de valor medido - % - con respecto al valor previsto - % - (valor medido menos valor previsto)

Δ^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 según el planteamiento de ensayo y se definen en la parte de resultados (por ejemplo relación: A = PE aplicación sobre suelo, con respecto a B = mezcla en el suelo; o A = PE aplicación sobre el suelo, con respecto a B = aplicación de presembrado sobre el suelo etc.).

Evaluación: - valores medidos: en cada caso para (A), (B) y (A)+(B) en %

Valoración: - valor medido (%) mayor > que E^C : = sinergismo (+ Δ)

- valor medido (%) igual = E^C : = efecto aditivo ($\pm 0\Delta$)

- valor medido (%) menor < que E^C : = antagonismo (- Δ)

20

Los efectos herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención estaban a este respecto por encima de los valores previstos calculados según la 'fórmula de Colby'.

Ensayos en invernadero

25 Según el estándar, siempre que no se mencione lo contrario, tuvo lugar la aplicación de flufenacet como formulación SC 500, de manera correspondiente 500 g de sustancia activa por litro de producto de formulación. La aplicación de diflufenican tuvo lugar como formulación SC 500, de manera correspondiente 500 g de sustancia activa por litro de producto de formulación. La aplicación de metribuzin tuvo lugar como formulación WG 70, de manera correspondiente 700 g de sustancia activa por kilogramo de producto de formulación.

Tabla 1: Comparación del efecto de las mezclas en la aplicación PE sobre el suelo y tras mezcla en el suelo siguiendo los métodos de ensayo 1, 3 y 4.

Aplicación PE	Dosis g de SA/ha	POAAN	STEME	TRZAW
(A) flufenacet	75	65	0	20
(B) diflufenican	60	70	50	10
(C) metribuzin	70	0	75	30
(A)+(B)+(C)	75+60+70	95 E ^c = 90; Δ+6	100 E ^c = 88; Δ+12	40 E ^c = 50; Δ-10
Mezcla	Dosificación g de SA/ha	POAAN	STEME	TRZAW
(A) flufenacet	75	90	0	60
(B) diflufenican	60	75	95	20
(C) metribuzin	70	15	0	55
(A)+(B)+(C)	75+60+70	100 E ^c = 98; Δ+2	100 E ^c = 95; Δ+5	70 E ^c = 86; Δ-16
Δ ^D = A: PE - B: Mezcla		Δ ^D -5	Δ ^D ±0	Δ ^D -30

- 5 Tanto en la aplicación PE, como en la mezcla en el suelo, se consigue mediante la mezcla de los principios activos un efecto sinérgico en comparación con el efecto de los principios activos individuales (Δ +2 - +12). El efecto PE (A) es comparable con el efecto en el caso de la mezcla (B) (Δ^D ±0 - -5). Al evitarse la mezcla se ahorran los costes de la mezcla, se cuida la estructura del suelo y se reducen las emisiones de CO². La compatibilidad del cultivo está mejorada en general en la aplicación PE y la mezcla (Δ -10 - -16; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). En comparación de la aplicación PE con respecto a la mezcla está mejorada claramente la compatibilidad con las plantas de cultivo (Δ^D -30; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo).
- 10

Comentario: En el caso de la aplicación PE, mediante la mezcla de los principios activos se consigue un efecto comparable al de la mezcla en el suelo. Al mismo tiempo, sin embargo, está mejorada claramente la compatibilidad con las plantas de cultivo.

- 15 Tabla 2: Comparación del efecto de las mezclas en la aplicación PO siguiendo los métodos de ensayo 2 y 5.

Aplicación PO	Dosis g de SA/ha	APESV	HORVS
(A) flufenacet	240	65	60
(B) diflufenican	120	5	5
(C) metribuzin	140	79	70
(A)+(B)+(C)	240+120+140	100 E ^c =93; Δ+7	70 E ^c = 89; Δ-19

Comentario: en comparación con el efecto de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla debido al alto nivel de efecto, un efecto solo ligeramente sinérgico en las especies de plantas examinadas ($\Delta +7$). Sin embargo, se había mejorado claramente después de la aplicación PO la compatibilidad con el cultivo ($\Delta -19$; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). En la mezcla se amplía la flexibilidad de aplicación de los principios activos. Los principios activos individuales se emplean en primer lugar solo PE, de modo que con la mezcla se permite una aplicación en estadios de crecimiento más tardíos.

En la aplicación PO se mejora la seguridad de acción y la compatibilidad con las plantas de cultivo.

Tabla 3: Comparación del efecto de las mezclas en la aplicación en el procedimiento de presiembra siguiendo el método de ensayo 6.

PE aplicación	Dosis g de SA/ha	LOLPE	AVEFA	TRZAW
(A) flufenacet	90	90	80	30
(B) diflufenican	90	60	50	10
(C) metribuzin	140	50	10	55
(A)+(B)+(C)	90+90+140	100 $E^c = 98$; $\Delta +2$	100 $E^c = 91$; $\Delta +9$	65 $E^c = 72$; $\Delta -7$
Aplicación 7 días antes de la siembra				
Dosificación g de SA/ha	Dosificación g de SA/ha	LOLPE	AVEFA	TRZAW
(A) flufenacet	90	80	70	60
(B) diflufenican	90	0	10	10
(C) metribuzin	140	10	0	0
(A)+(B)+(C)	90+90+140	100 $E^c = 82$; $\Delta +18$	100 $E^c = 73$; $\Delta +27$	50 $E^c = 64$; $\Delta -14$
$\Delta^D = A$: aplicación antes de la siembra - B: aplicación PE		$\Delta^D \pm 0$	$\Delta^D \pm 0$	$\Delta^D -15$

En comparación con el efecto de los principios activos individuales pudo conseguirse en la mezcla tanto en la aplicación PE como en la aplicación de presiembra un efecto sinérgico en las especies vegetales examinadas ($\Delta +2 - +27$). Al mismo tiempo se había mejorado tras la aplicación de presiembra la compatibilidad con el cultivo ($\Delta -14$; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). En comparación con la aplicación PE para la aplicación de presiembra, pudo conseguirse debido al alto nivel de efecto ninguna mejora adicional del efecto ($\Delta^D \pm 0$), mientras que sin embargo se mejoró la compatibilidad con el cultivo ($\Delta^D -15$, valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). Comentario: en la aplicación de presiembra, se mantiene mediante la mezcla la seguridad de acción mientras se mejoraba la compatibilidad con las plantas de cultivo.

Tabla 4: Comparación del efecto de la mezcla en tipos de suelos diferentes siguiendo el método de ensayo 7.

	Dosificación g de SA/ha	Suelo STEME IU	Suelo STEME IU/EC73	Diferencia de los tipos de suelo
(A) flufenacet	90	0	0	$\Delta^D \pm 0$
(B) diflufenican	90	95	38	$\Delta^D -57$

(Continuación)

(C) metribuzin	140	75	5	Δ^D -70
(A)+(B)+(C)	90+90+140	100 $E^c = 99; \Delta -1$	99 $E^c = 41; \Delta +58$	$\Delta^D -1$
Diferencia Δ^D del efecto de los principios activos individuales (\emptyset)				$\Delta^D -41$
Diferencia Δ^D del efecto de la mezcla con respecto a la diferencia Δ^D del efecto promedio de los principios activos individuales				$\Delta^D +40$
	Dosificación g de SA/ha	Suelo MATCH IU	Suelo MATCH IU/EC73	Diferencia
(A) flufenacet	90	28	5	$\Delta^D -23$
(B) diflufenican	90	40	35	$\Delta^D -5$
(C) metribuzin	140	0	15	$\Delta^D +15$
(A)+(B)+(C)	90+90+140	100	100	$\Delta^D \pm 0$
		$E^c = 57; \Delta +43$	$E^c = 48; \Delta +52$	
Diferencia Δ^D del efecto de los principios activos individuales (\emptyset)				$\Delta^D -4$
Diferencia Δ^D del efecto de la mezcla con respecto a la diferencia Δ^D del efecto promedio de los principios activos individuales				$\Delta^D +4$
Suelo - sL	Dosificación g de SA/ha	Suelo HORVS IU	Suelo HORVS IU/EC73	Diferencia
(A) flufenacet	90	10	0	$\Delta^D -10$
(B) diflufenican	90	0	0	$\Delta^D \pm 0$
(C) metribuzin	140	0	0	$\Delta^D \pm 0$
(A)+(B)+(C)	90+90+140	38 $E^c = 10; \Delta +28$	20 $E^c = 0; \Delta +20$	$\Delta^D -18$
Diferencia Δ^D del efecto de los principios activos individuales (\emptyset)				$\Delta^D -3$
Diferencia Δ^D del efecto de la mezcla con respecto a la diferencia Δ^D del efecto promedio de los principios activos individuales				$\Delta^D -15$

- 5 La aplicabilidad de los principios activos individuales se limita por las propiedades del suelo es decir los principios activos individuales no pueden emplearse o solo pueden emplearse de forma limitada sobre suelos con mayores contenidos en arcilla y mayores contenidos en sustancias orgánicas. Tal como se esperaba el efecto de casi todos los principios activos individuales disminuye en suelos con un contenido mayor en arcilla y sustancia orgánica (disminución $\emptyset \Delta^D +15 - -70\%$) (entre otros, mediante unión a complejos de arcilla/humus y mayor actividad microbiológica, que lleva a una degradación acelerada). La mezcla estabiliza el efecto en diferentes suelos en comparación con los principios activos individuales. Mientras que el efecto de los principios activos individuales disminuye en promedio $\emptyset \Delta^D -23\%$ (disminución $\emptyset \Delta^D -4 - -41\%$) en el suelo pesado, el efecto de la mezcla disminuye solo en $\emptyset \Delta^D 1\%$ (disminución $\emptyset \Delta^D \pm 0 - -1\%$). La mezcla tiene una ventaja de $\emptyset +22\%$ (disminución $\emptyset \Delta^D +4 - +40\%$). Al mismo tiempo se mejora en la mezcla la compatibilidad con las plantas de cultivo en $\Delta^D -15\%$ (valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). De esta moda se mejora la flexibilidad de aplicación de la mezcla sobre diferentes tipos de suelo. Comentario: La mezcla mejora el
- 10
- 15

efecto con una compatibilidad al mismo tiempo mejorado con las plantas de cultivo en diferentes suelos en comparación con los principios activos individuales.

Tabla 5: Comparación del efecto de la mezcla sobre biotipos resistentes tras aplicación PE siguiendo el método de ensayo 8.

	Dosis g de SA/ha	LOLSS sensible	LOLSS resistente	Diferencia Δ^D efecto resistente con respecto a efecto sensible
(A) flufenacet	90	85	10	Δ^D -75
(B) diflufenican	90	80	20	Δ^D -60
(C) metribuzin	140	70	70	Δ^D +0
(A)+(B)+(C)	90+90+140	100 $E^c = 99; \Delta+1$	100 $E^c = 78; \Delta+22$	$\Delta^D \pm 0$
Diferencia Δ^D del efecto de los principios activos individuales (\emptyset)				Δ^D -45
Diferencia Δ^D del efecto de la mezcla con respecto a la diferencia Δ^D del efecto promedio de los principios activos individuales				Δ^D +45
(C) ¹ yodosulfurona	10	98	50	Δ^D -48
¹ Producto comparativo para la preparación de la resistencia presente en los diferentes biotipos. Yodosulfurona es un principio activo del grupo B de HRAC. Comentario: En todas las especies vegetales examinadas pudo detectarse mediante la mezcla, debido al alto grado de acción, solo en parte un alto efecto sinérgico ($\Delta \pm 0$ - +22). El bajo grado de efecto de los principios activos individuales flufenacet y diflufenican indican que el biotipo LOLSS resistente también presenta una menor sensibilidad frente a estos principios activos. Solo la mezcla con metribuzin lleva a un alto efecto sinérgico inesperado ($\Delta+22$). La ventaja de la mezcla frente a los principios activos individuales asciende a $\Delta^D+45\%$. La seguridad de acción contra los biotipos resistentes TSR y EMR se mejora claramente la mezcla de tres componentes. Los principios activos del grupo F1, K3 y C1 de HRAC son adecuados en la mezcla de forma excelente para una gestión de resistencia efectivo.				

5

Tabla 6.: Comparación del efecto de la mezcla sobre diferentes profundidades de siembra en la aplicación PE siguiendo el método de ensayo 9.

Profundidad de siembra	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) diflufenican	90	60	70	30	5
(C) metribuzin	140	100	70	70	30
(A)+(B)+(C)	90+90+ 140	100 $E^c = 100; \Delta \pm 0$	100 $E^c = 94; \Delta +6$	60 $E^c = 85; \Delta -25$	30 $E^c = 47; \Delta -17$
Diferencia de siembra $\Delta^D = A$: profundidad de siembra 20 mm - B: profundidad de siembra 5 mm		$\Delta^D \pm 0$		Δ^D -30	

10 En todas las especies vegetales examinadas pudo detectarse mediante la mezcla debido al alto grado de efecto un pequeño efecto sinérgico ($\Delta \pm 0$ - +6). La compatibilidad con el cultivo se mejoraba en general en la mezcla claramente en comparación con los principios activos individuales (Δ -17 - -25; valores negativos para plantas de cultivo significan una compatibilidad mejorada con las plantas de cultivo). Comentario: en la aplicación PE, mediante

la mezcla de los tres principios activos se mejora la seguridad de acción contra plantas que emergen desde diferentes profundidades mientras que no se influye negativamente en la compatibilidad con las plantas de cultivo, sino que se mejora.

5

Tabla 7: Comparación del efecto de la mezcla a diferente valor de pH del suelo en la aplicación PE siguiendo el método de ensayo 11.

Aplicación PE	Dosis 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) diflufenican	90	0	0	0	30
(C) metribuzin	140	40	50	90	90
(A)+(B)+(C)	90+90+140	50 $E^c = 46;$ $\Delta +4$	40 $E^c = 55; \Delta-$ 15	100 $E^c = 98;$ $\Delta +2$	100 $E^c = 97;$ $\Delta +3$
valor de pH Diferencia $\Delta^D = A:$ valor de pH 7.4 - B: valor de pH 8.4		$\Delta^D +10$		$\Delta^D \pm 0$	

10

En todas las especies vegetales examinadas pudo detectarse mediante mezcla, debido al alto grado de efecto, solo un pequeño efecto sinérgico ($\Delta +2 - +3$). La compatibilidad con el cultivo se mejoraba en general en la mezcla en comparación con los principios activos individuales ($\Delta +4 - -15$; valores negativos para plantas de cultivo significan una selectividad mejorada). Mediante el mayor valor de pH del suelo se mejoró en general la compatibilidad con el cultivo en la mezcla en $\Delta^D +10$, mientras que el efecto permanecía alto de manera constante $\Delta^D \pm 0$.

Comentario: en la aplicación PE se mejora a un pH mayor del suelo la selectividad 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) diflufenican (componente B) y
 C) metribuzin (componente C);
- en los que los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la relación en peso indicada a continuación:
- (intervalo del componente A) : (intervalo del componente B) : (intervalo del componente C)
 (2 - 400) : (1 - 500) : (5 - 5000).
- 10 2. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, en los que los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la relación en peso indicada a continuación:
- (intervalo del componente A) : (intervalo del componente B) : (intervalo del componente C)
 (1 - 40) : (1 - 30) : (2 - 50).
- 15 3. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, en los que los componentes herbicidas se encuentran uno con respecto a otro en la relación en peso indicada a continuación:
- (intervalo del componente A) : (intervalo del componente B) : (intervalo del componente C)
 (1 - 10) : (1 - 10) : (1 - 10).
- 20 4. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen las cantidades de aplicación indicadas a continuación para los componentes herbicidas respectivos:
- componente A: 10 - 2000 g de SA/ha de flufenacet;
 componente B: 1 - 500 g de SA/ha de diflufenican;
 componente C: 5 - 5000 g de SA/ha de metribuzin.
- 25 5. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen las cantidades de aplicación indicadas a continuación para los componentes herbicidas respectivos:
- componente A: 30 - 400 g de SA/ha de flufenacet;
 componente B: 10 - 300 g de SA/ha de pendimetalina;
 componente C: 20 - 500 g de SA/ha de diflufenican.
- 30 6. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen las cantidades de aplicación indicadas a continuación para los componentes herbicidas respectivos:
- componente A: 50 - 300 g de SA/ha de flufenacet;
 componente B: 20 - 200 g de SA/ha de pendimetalina;
 componente C: 30 - 300 g de SA/ha de diflufenican.
- 35 7. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, que contienen adicionalmente aditivos y/o adyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas.
- 40 8. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que contienen adicionalmente uno o varios componentes adicionales del grupo de los principios activos agroquímicos que comprenden insecticidas, fungicidas y protectores selectivos.
9. Procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas, en el que los componentes A, B y C de los agentes herbicidas, definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, se aplican juntos o por separado sobre las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 para combatir de forma selectiva plantas dañinas en cultivos de plantas.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que los cultivos de plantas se modificaron por ingeniería genética o se obtuvieron mediante selección por mutación.
- 45 12. Uso de los agentes herbicidas definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para combatir plantas dañinas.