

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 330**

51 Int. Cl.:

A01N 33/22 (2006.01)

A01N 47/12 (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: **16.12.2013** **PCT/EP2013/076650**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14095684**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013** **E 13818208 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 2934130**

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

30 Prioridad:

18.12.2012 DE 102012223500

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim am Rhein, DE

72 Inventor/es:

SCHREIBER, DOMINIQUE;
WILDE, THOMAS y
BRÜGGEMANN, DIRK

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 703 330 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 aclonifeno

La invención se encuentra en el área técnica de los agentes fitoprotectores que se pueden usar contra plantas dañinas, por ejemplo, en cultivos de plantas y que contienen como principios activos en los agentes herbicidas una combinación de aclonifeno y otro herbicida.

El principio activo herbicida aclonifeno (fabricante: Bayer CropScience) pertenece al grupo de los éteres difenílicos y mezclas de este grupo con otros herbicidas se conocen de la literatura: por ejemplo, los documentos US 4394159 A, EP 0007482 A. En el documento US 5858920 B, se describen, entre otros, heteroariloxi-acetamidas en mezcla con principios activos individuales tales como, por ejemplo, el herbicida aclonifeno, sin embargo sin datos experimentales para el efecto sinérgico.

El principio activo herbicida aclonifeno se caracteriza por una amplia eficacia contra plantas dañinas mono- y dicotiledóneas y se usa, por ejemplo, sobre todo en la preemergencia en plantas de cultivo agrícolas u hortícolas sembradas y/o plantadas, así como en superficies no cultivadas (por ejemplo, en cereales tales como, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, tritical, arroz, maíz, mijo, remolacha, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías, lino, pastos, plantas frutales, cultivos de plantación, áreas verdes y de césped, así como en áreas residenciales y en plantas industriales, en instalaciones ferroviarias).

Como principio activo individual, figura el aclonifeno por ejemplo bajo el nombre comercial de Challenge®, Bandur®, Fenix® y Prodigio®. Además del uso del principio activo individual, también se conocen de la literatura mezclas de aclonifeno con otros herbicidas (por ejemplo, documentos AU 635599 B, AU 642986 B, AU 641500 B, AU 659028 B, AU 663028 B, AU 712501 B, US 6046133 B, EP 0958742 A) y en el mercado: mezcla con amitrol (por ejemplo, Derby®, Illico TL Express®, Muleta®), con isoxaflutol (por ejemplo, Acajou®, Lagon®, Merlin Combi®), con alaclor (por ejemplo, Manager®), con flurtamona (por ejemplo, Nikeyl®), con oxadiargilo (por ejemplo, Opalo®, Carioca®) y con oxadiazona (por ejemplo, Phare®, Cline®).

A pesar de la buena eficacia del aclonifeno como principio activo individual y en las mezclas ya conocidas, sigue habiendo una necesidad de mejora del perfil de aplicación de este principio activo en áreas especiales de aplicación. Los motivos para ello son múltiples como, por ejemplo, ulterior aumento de la eficacia en áreas especiales de aplicación y en las distintas propiedades del suelo, así como condiciones de riego, aumento de la tolerancia en plantas de cultivo, reacción a nuevas técnicas de producción en distintos cultivos y/o a la creciente presencia de plantas dañinas resistentes a herbicidas (por ejemplo, en cereales, arroz y maíz, pero también en patatas, girasoles, guisantes, zanahorias e hinojo) con, por ejemplo, 'Target-Site Resistance' (por ejemplo, TSR (abreviatura: TSR; incluyendo las poblaciones de malezas biotipos con una resistencia específica del lugar de acción, es decir, por mutaciones naturales en la secuencia génica se modifica el sitio de unión en el lugar de acción, de modo que los principios activos ya no se unen o se unen de modo insuficiente y no pueden actuar de modo correspondiente) y 'Enhanced Metabolic Resistance' (abreviatura: EMR; incluyendo las poblaciones de malezas biotipos con una resistencia metabólica, es decir, las plantas poseen la capacidad de metabolizar más rápidamente los principios activos por medio de complejos enzimáticos, es decir, los principios activos se degradan más rápido en la planta). De acuerdo con el 'Herbicide Resistance Action Committee' (abreviatura: HRAC; un grupo de trabajo de la industria de la investigación), las resistencias para los principios activos autorizados se clasifican según su mecanismo de acción (sin. Modo de acción; MoA): por ejemplo, HRAC grupo A = inhibidores de la acetilcoenzima-A-carboxilasa (MoA: ACCasa) o HRAC grupo B = inhibidores de la acetolactatosintasa (MoA: ALS). Estas mejoras del perfil de aplicación pueden ser importantes tanto solos como también en combinación entre sí.

Una posibilidad para mejorar el perfil de aplicación de un herbicida puede radicar en la combinación del principio activo con uno o varios otros principios activos apropiados. Sin embargo, en la aplicación combinada de varios principios activos aparecen no raramente fenómenos de intolerancia química, física y biológica, por ejemplo, escasa estabilidad en una coformulación, descomposición de un principio activo o bien antagonismo de los principios activos. Por el contrario, se desean combinaciones de principios activos con un perfil de acción ventajoso, alta estabilidad y una acción reforzada lo más sinérgica posible, que permite una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos para combinar. Se desean también las combinaciones de principios activos que aumentan en general la tolerancia de plantas de cultivo y/o que se pueden usar en técnicas de producción especiales. Se incluyen aquí, por ejemplo, una reducción de la profundidad de siembra que a menudo no se puede usar por razones de tolerancia del cultivo. De esta manera, se logra en general una emergencia más rápida del cultivo, se reduce el riesgo de contraer enfermedades durante la preemergencia (como, por ejemplo, Pythium y Rhizoctonia), se mejora la capacidad de resistir el invierno y el grado de macollamiento. Esto rige también para siembras tardías que, caso contrario, no serían posibles debido al riesgo de la tolerancia de los cultivos.

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

- un procedimiento de aplicación más simple que redujera los costos para el usuario y que así un efecto ambiental

de menor impacto;

- una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción sobre suelos con distintas propiedades de suelo (por ejemplo, tipo de suelo, humedad del suelo);
- una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción en distintas condiciones de riego;
- 5 - una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos desde la preemergencia hasta la posemergencia de las plantas de cultivo y malezas, en especial en malezas monocotiledóneas;
- una mejora de la seguridad de acción en especies de malezas resistentes, que permitiera una nueva posibilidad de un manejo efectivo de la resistencia;

en donde los últimos dos objetivos mencionados figuraban principalmente en primer plano.

- 10 Este objetivo se consiguió al proporcionar agentes herbicidas que contienen aclonifeno y los otros herbicidas tri-alato y flufenacet.

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

- 15 A) aclonifeno (componente A),
B) tri-alato (componente B) y
C) flufenacet (componente C).

Los principios activos (componentes de acción herbicida) mencionados en esta descripción con su denominación común ("common name") se conocen, por ejemplo, de "The Pesticide Manual", 15ª edición 2009, o en el correspondiente "The e-Pesticide Manual", Versión 5.2 (2008-2011), publicados respectivamente por BCPC (British CropProtection Council) y de "The Compendium of Pesticide Common Names" en la Internet (sitio Web: <http://www.alanwood.net/pesticides/>).

Los componentes de acción herbicida, los componentes A, B y C, se denominan brevemente como "principios activos (individuales)", "herbicidas (individuales)" o "componentes herbicidas" y se conocen como sustancias individuales o como mezclas, por ejemplo, de "The Pesticide Manual", 15ª edición (véase arriba) y allí están registrados con los siguientes números de registro (abreviatura: "PM #.." con el correspondiente número de orden de registro correlativo/"sequentiell entry number"):

- componente A: aclonifeno (PM #10), por ejemplo, 2-cloro-6-nitro-3-fenoxibencenammina;
- componente B: tri-alato (PM # 867), sin. trialato, por ejemplo, bis(1-metiletil)carbamotioato de S-(2,3,3-tricloro-2-propenilo);
- 30 - componente C: flufenacet (PM #392), sin. flutiamida, por ejemplo, N-(4-fluorofenil)-N-(1-metiletil)-2-[[5-(trifluorometil)-1,3,4-tiadiazol-2-il]oxi]acetamida.

Cuando en el marco de esta descripción se usa la forma abreviada de la denominación común de un principio activo, entonces están comprendidos –siempre que sean aplicables– todos los derivados habituales tales como los ésteres y sales e isómeros, en especial isómeros ópticos, en especial la forma o las formas comercialmente usuales. Si con la denominación común se designa un éster o una sal, entonces también están incluidos en cada caso todos los demás derivados habituales tales como otros ésteres y sales, los ácidos libres y compuestos neutros e isómeros, en especial isómeros ópticos, en especial la forma o las formas usuales en el mercado. Los nombres químicos de los compuestos indicados designan por lo menos uno de los compuestos comprendidos por la denominación común, a menudo, un compuesto preferido.

40 Siempre que se use en esta descripción la abreviatura "SA/ha", esto significa "sustancia activa por hectárea", respecto del principio activo al 100%. Todos los datos de porcentajes en la descripción son porcentajes en peso (abreviatura: "% en peso") y siempre que no se definan de otro modo, se refieren al peso relativo de los distintos componentes respecto del peso total del agente herbicida (por ejemplo, como formulación).

Los agentes herbicidas según la invención presentan un contenido de acción herbicida de los componentes A, B y C y pueden contener otros principios activos, por ejemplo, principios activos agroquímicos del grupo de los insecticidas, fungicidas y protectores y/o aditivos y/o adyuvantes de formulación usuales en la protección de plantas, o se pueden usar junto con ellos.

Los agentes herbicidas según la invención presentan efectos sinérgicos en una forma de realización preferida como mejora del perfil de aplicación. Estos efectos sinérgicos se pueden observar, por ejemplo, en la aplicación conjunta de los componentes herbicidas, sin embargo, a menudo también se producen en la aplicación en diferentes momentos (splitting). También es posible la aplicación de los distintos herbicidas o de las combinaciones de herbicidas en varias porciones (aplicación secuencial), por ejemplo, aplicaciones en la preemergencia, seguidas de aplicaciones en la posemergencia o aplicaciones tempranas en la posemergencia, seguidas de aplicaciones medias o tardías en la posemergencia. En este caso, se prefiere la aplicación conjunta o cercana temporalmente de los principios activos de los agentes herbicidas según la invención.

Los efectos sinérgicos permiten una reducción de las cantidades de aplicación de los distintos principios activos, una

mayor intensidad de acción con igual cantidad de aplicación, el combate de especies que hasta ahora no estaban incluidas (lagunas), una prolongación del período de aplicación y/o una reducción de la cantidad de aplicaciones individuales necesarias y –como resultado para el usuario– sistemas para combatir malezas económica y ecológicamente más ventajosos.

- 5 La cantidad de aplicación de los componentes herbicidas y sus derivados en el agente herbicida puede variar en amplios intervalos. En aplicaciones con cantidades de aplicación de 120 - 10600 g SA/ha de los componentes herbicidas, se combate en el procedimiento de preemergencia y posemergencia un espectro relativamente amplio de malezas y gramíneas invasoras anuales y perennes, así como ciperáceas.

10 Las cantidades de aplicación de los componentes herbicidas están en el agente herbicida en la relación en peso indicada a continuación:

(intervalo componente A) : (intervalo componente B) : (intervalo componente C)
 en general, (1 - 100) : (1 - 100) : (1 - 2000),
 con preferencia, (1 - 25) : (1 - 25) : (1 - 40),
 con preferencia especial, (1 - 10) : (1 - 10) : (1 - 10).

15 Las cantidades de aplicación de los distintos componentes herbicidas en el agente herbicida son:

- componente A: en general, 10 - 5000 g SA/ha, con preferencia 80 - 3000 g SA/ha, con preferencia especial, 80 - 1000 g SA/ha de acetonitrilo;
- componente B: en general, 100 - 3600 g SA/ha, con preferencia 250 - 2000 g SA/ha, con preferencia especial, 250 - 1600 g SA/ha de tri-alato;
- 20 - componente C: en general, 10 - 2000 g SA/ha, con preferencia, 30 - 400 g SA/ha, con preferencia especial, 50 - 300 g SA/ha de flufenacet.

De modo correspondiente, a partir de las cantidades de aplicación mencionadas con anterioridad, se pueden calcular los porcentajes en peso (% en peso) de los componentes herbicidas respecto del peso total de los agentes herbicidas, que también pueden contener otros componentes.

25 Los agentes herbicidas según la invención presentan una eficacia herbicida excelente contra un amplio espectro de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas tales como malezas, gramíneas invasoras o ciperáceas, incluyendo especies que son resistentes a principios activos herbicidas tales como, por ejemplo, glifosatos, glufosinatos, atrazina, inhibidores de la fotosíntesis, herbicidas de imidazolinona, sulfonilureas, ácidos (hetero-)ariloxi-ariloxialquilcarboxílicos o -fenoxialquilcarboxílicos (llamados 'Fops'), ciclohexandionoximas (denominadas 'Dims') o inhibidores de auxina. También están bien comprendidas por los principios activos las malezas perennes difíciles de combatir que provienen de rizomas, tubérculos u otros órganos permanentes. En este caso, las sustancias se pueden aplicar, por ejemplo, en los procedimientos de presembrado, preemergencia o posemergencia, por ejemplo, juntas o separadas.

35 En particular, se han de mencionar, a modo de ejemplo, algunos representantes de flora de malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas que se pueden combatir por medio de los agentes herbicidas según la invención, sin que por la mención signifique limitación alguna a especies determinadas.

40 En lo que respecta a las especies de malezas monocotiledóneas, se cuentan, por ejemplo, Avena spp., Alopecurus spp., Apera spp., Brachiaria spp., Bromus spp., Digitaria spp., Lolium spp., Echinochloa spp., Leptochloa spp., Fimbristylis spp., Panicum spp., Phalaris spp., Poa spp., Setaria spp., así como especies de Cyperus del grupo anual y en lo que respecta a las especies perennes, Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies de Cyperus perennes.

45 En las especies de malezas 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., Verónica spp., Eclipta spp., Sesbania spp., Aeschynomene spp. y Viola spp., Xanthium spp., del grupo de las especies anuales, así como Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia de las malezas perennes.

50 Si los agentes herbicidas según la invención se aplican antes de la germinación sobre la superficie del suelo, entonces se evita por completo la emergencia de los brotes de malezas o las malezas crecen hasta a presentar la primera hoja pero luego detienen su crecimiento y finalmente se extinguen por completo en el transcurso de dos a cuatro semanas.

55 Cuando se aplican los agentes herbicidas según la invención sobre las partes verdes de las plantas en el procedimiento posemergencia, asimismo aparece rápidamente después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malezas se detienen en el estadio de crecimiento presente en el momento de la aplicación o se extinguen por completo después de cierto tiempo, de modo que, de esta manera, se elimina muy tempranamente y de forma duradera la competencia de malezas dañinas para las plantas de cultivo. Los agentes herbicidas según la invención también se pueden aplicar en arroz en el agua y luego son absorbidos a través del

suelo, los brotes y las raíces.

Los agentes herbicidas según la invención se caracterizan por una acción herbicida de rápida acción y de larga duración. La resistencia a las lluvias de los principios activos en los agentes según la invención es, por lo general, favorable. Como particular ventaja, tiene importancia que las dosificaciones (de los componentes A, B y C) eficaces y utilizadas en los agentes según la invención se puedan ajustar tan bajas que su acción en los suelos sea el mínimo óptimo. De esta manera, se posibilita su uso no solo en cultivos sensibles, sino que también prácticamente se evitan contaminaciones de las aguas subterráneas. Con la combinación según la invención de principios activos, se puede reducir de modo considerable la cantidad de aplicación necesaria de los principios activos.

En la aplicación conjunta de los componentes A, B y C en los agentes según la invención, en una forma de realización preferida se producen como mejora del perfil de aplicación efectos hiperaditivos (= sinérgicos). En este caso, la acción en las combinaciones es más intensa que la suma esperable de los efectos de los herbicidas individuales empleados. Los efectos sinérgicos permiten una mayor y/o más larga potencia de acción (efecto permanente); combatir un espectro más amplio de malezas, gramíneas invasoras y ciperáceas, en parte con solo una o pocas aplicaciones; un inicio más rápido de la acción herbicida; combate de especies hasta ahora no contempladas (lagunas); combate de especies, por ejemplo, que presentan tolerancias o resistencias frente a algunos o a varios herbicidas; una prolongación del periodo de aplicación y/o una reducción de la cantidad de aplicaciones individuales necesarias o bien una reducción de la cantidad total de aplicación y –como resultado para el usuario- sistemas para combatir malezas más ventajosas desde un punto de vista económico y ecológico.

Las propiedades y ventajas mencionadas se exigen en la lucha práctica contra las malezas para mantener a los cultivos agrícolas/ forestales / hortícolas, pastizales / pasturas o cultivos para obtención de energía (biogás, bioetanol) libres de plantas competidoras no deseadas y, así, asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente los rendimientos. El estándar técnico se supera claramente por medio de estas nuevas combinaciones de los agentes herbicidas según la invención en cuanto a las propiedades descritas.

Aunque los agentes herbicidas según la invención presentan una actividad herbicida excelente respecto de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas, las plantas de cultivo son dañadas de manera irrelevante o no son dañadas en absoluto.

Por lo demás, los agentes según la invención pueden presentar propiedades en parte reguladoras del crecimiento en las plantas de cultivo. Actúan regulando el metabolismo propio de las plantas y, así, se pueden usar de forma dirigida para influir sobre los componentes de las plantas y para facilitar la cosecha como, por ejemplo, por desencadenamiento de la desecación y contener el crecimiento. Además, son apropiados también para el control general y la inhibición del crecimiento vegetativo no deseado, sin matar así a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un papel importante en muchos cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, ya que así se pueden reducir o impedir por completo las pérdidas de las cosechas durante el almacenamiento.

Debido a su perfil de aplicación mejorado, los agentes según la invención también se pueden usar para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidas o en plantas de cultivo y energía tolerantes o modificadas por ingeniería genética aún por desarrollar. Las plantas transgénicas (GMO) se caracterizan, por lo general, por propiedades ventajosas especiales, por ejemplo, por resistencias a determinados pesticidas, sobre todo determinados herbicidas (como, por ejemplo, resistencias a los componentes A, B y C en los agentes según la invención), por ejemplo, por resistencias a insectos dañinos, fitoenfermedades o agentes patógenos de fitoenfermedades como determinados microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, por ejemplo, a los productos cosechados respecto de la cantidad, la cantidad, la capacidad de almacenamiento, así como la composición de los componentes especiales. Así se conocen plantas transgénicas con mayor contenido de almidón o calidad de almidón modificada o aquellas con otra composición de ácidos grasos de los productos cosechados o mayor contenido de vitaminas o propiedades energéticas. Otras propiedades especiales pueden radicar en una tolerancia o resistencia a factores de estrés abióticos, por ejemplo, calor, frío, sequía, salinidad o radiación ultravioleta. Del mismo modo, los agentes según la invención se pueden usar debido a sus propiedades herbicidas y otras propiedades también para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidas o que se van a desarrollar por selección de mutantes, así como las provenientes cruces de plantas mutagénicas y transgénicas.

Las vías habituales para la producción de nuevas plantas que presentan propiedades modificadas en comparación con las plantas existentes consisten, por ejemplo, en procedimientos de mejora clásicos y la generación de mutantes. Alternativamente, se pueden generar nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos genéticos (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0221044 A, EP 0131624 A). Se describieron, por ejemplo, en varios casos: modificaciones genéticas de plantas de cultivo para 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 a determinados herbicidas del tipo glufosinato (cf., por ejemplo, los documentos EP 0242236 A, EP 0242246 A) o glifosatos (documento WO 92/000377 A) o sulfonilureas (documentos EP 0257993 A, US 5.013.659) o a combinaciones o mezclas de estos herbicidas por "gene stacking", como plantas transgénicas, por ejemplo, maíz o soja con el nombre comercial o la denominación OptimumTMGATTM (tolerante a glifosatos ALS); plantas de cultivo transgénicas, por ejemplo, algodón, con la capacidad de producir toxinas de

Bacillus thuringiensis (toxinas Bt), que hacen resistentes a las plantas contra determinadas plagas (documentos EP 0142924 A, EP 0193259 A); plantas de cultivo transgénicas con una composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/013972 A); plantas de cultivo genéticamente modificadas con nuevos ingredientes o componentes secundarios, por ejemplo, nuevas fitoalexinas que causan una mayor resistencia a enfermedades (documentos EP 0309862 A, EP 0464461 A); plantas genéticamente modificadas con reducida fotorrespiración, que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia al estrés (documento EP 0305398 A); plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas de importancia farmacéutica o diagnóstica ("molecular farming"); plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores rendimientos o mejor calidad; plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por una combinación, por ejemplo, de las nuevas propiedades antes mencionadas ("gene stacking").

En principio, se conocen numerosas técnicas de biología molecular con las que se pueden producir nuevas plantas transgénicas; véase, por ejemplo, I. Potrikus y G. Spangenberg (eds.) Gene Transfer to Plants, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlin, Heidelberg, o Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431). Para estas manipulaciones de ingeniería genética, se pueden incorporar moléculas de ácidos nucleicos en plásmidos que permiten una mutagénesis o una modificación de la secuencia por recombinación de las secuencias de ADN. Con ayuda de procedimientos estándar, se pueden realizar, por ejemplo, intercambios de bases, separar secuencias parciales o añadir secuencias naturales o sintéticas. Para la unión de los fragmentos de ADN entre sí, se pueden aplicar adaptadores o engarces en los fragmentos, véase, por ejemplo, Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2ª ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; o Winnacker "Gene and Klone", VCH Weinheim 2ª edición 1996. La preparación de células de plantas con una menor actividad de un producto génico se puede lograr, por ejemplo, por expresión de al menos un ARN antisentido correspondiente, un ARN con sentido para lograr un efecto de cosupresión o la expresión de al menos una ribozima construida de forma correspondiente que divide específicamente los transcritos del producto génico antes mencionado.

Para ello se pueden usar, por un lado, moléculas de ADN que comprendan toda la secuencia codificante de un producto génico, incluyendo las secuencias flanqueantes eventualmente existentes, así como moléculas de ADN que solo comprendan parte de la secuencia codificante, en las que estas partes tienen que ser suficientemente largas como para lograr en las células un efecto antisentido. También es posible el uso de secuencias de ADN que presenten un alto grado de homología con las secuencias codificantes de un producto génico, pero no sean completamente idénticas.

En la expresión de moléculas de ácidos nucleicos en plantas, la proteína sintetizada puede estar localizada en cualquier compartimiento de la célula de la planta. Pero para lograr la localización en un compartimiento determinado, la región codificante, por ejemplo, puede ser ligada con las secuencias de ADN que garantizan la localización en un determinado compartimiento. Estas secuencias son conocidas por el especialista (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 ácidos nucleicos también puede tener lugar en las organelas de las células de plantas.

Las células de plantas transgénicas se pueden regenerar según técnicas conocidas para obtener plantas enteras. En el caso de las plantas transgénicas, se puede tratar en principio de plantas de cualquier especie vegetal, es decir, plantas tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas. Así se pueden obtener plantas transgénicas que presentan propiedades modificadas por sobreexpresión, supresión o inhibición de genes o secuencias génicas homólogas (= naturales) o la expresión de genes o secuencias génicas heterólogas (= extraños).

También es objeto de la presente invención un procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas (por ejemplo, plantas dañinas), con preferencia, en cultivos de plantas como cereales (por ejemplo, trigo duro y blando, cebada, centeno, avena, cruces de estos como triticale, arroz plantado o sembrado en condiciones de 'Upland' o 'Paddy', maíz, mijos como, por ejemplo, sorgo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías tales como, por ejemplo, judías verdes de mata y haba forrajera, lino, pasto, plantaciones frutales, cultivos de plantaciones, áreas verdes y céspedes, así como solares de áreas residenciales y plantas industriales, instalaciones ferroviarias, con preferencia especial, en cultivos monocotiledóneos como cereales, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de estos como triticale, arroz, maíz y mijo, así como cultivos dicotiledóneos como girasol, soja, patata, tomate, guisantes, zanahoria e hinojo, aplicándose los componentes A, B y C de los agentes herbicidas según la invención juntos y separados, por ejemplo, en la preemergencia (muy temprano hasta tardía), posemergencia o en pre- y posemergencia, sobre las plantas, por ejemplo, plantas dañinas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie en la que crecen las plantas, por ejemplo, la superficie de cultivo.

También es objeto de la invención el uso de los agentes herbicidas según la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir plantas dañinas, con preferencia en cultivos de plantas, con preferencia, en los cultivos de plantas antes mencionados. Además, también es objeto de la invención el uso de los agentes herbicidas según la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir plantas dañinas resistentes a herbicidas (por ejemplo, resistencias TSR y EMR en ALS y ACCasa), con preferencia en cultivos de plantas, con preferencia en los cultivos de plantas antes mencionados.

También es objeto de la invención el procedimiento con los agentes herbicidas según la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir selectivamente plantas dañinas en cultivos de plantas, con preferencia en los cultivos de plantas antes mencionados, así como su uso.

También es objeto de la invención el procedimiento para combatir crecimiento indeseado de plantas con los agentes herbicidas según la invención que contienen los componentes A, B y C, así como su uso, en cultivos de plantas que se modificaron por ingeniería genética (transgén) o se obtuvieron por selección de mutaciones y que son resistentes a sustancias de crecimiento como, por ejemplo, 2,4 D, dicamba o contra herbicidas que inhiben las enzimas vegetales esenciales, por ejemplo, acetolactatosintasas (ALS), EPSPsintasas, glutaminsintasas (GS) o hidoxifenilpiruvatodioxigenasas (HPPD), a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, los glifosatos, los glufosinatos o benzoilisoaxazoles y principios activos análogos, o combinaciones discrecionales de estos principios activos. Se pueden usar con preferencia especial los agentes herbicidas según la invención en plantas de cultivo transgénicas que son resistentes a una combinación de glifosatos y glufosinatos, glifosatos y sulfonilureas o imidazolinonas. De modo muy especialmente preferente los agentes herbicidas según la invención pueden usarse en plantas de cultivo transgénicas como, por ejemplo, maíz o soja con el nombre comercial o la denominación de Optimum™ GATTM (tolerancia a glifosato ALS).

También es objeto de la invención el uso de los agentes herbicidas según la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir plantas dañinas, con preferencia, en cultivos de plantas, con preferencia, en los cultivos de plantas antes mencionados.

Los agentes herbicidas según la invención también se pueden usar de forma no selectiva para combatir el crecimiento indeseado de plantas, por ejemplo, en cultivos de plantaciones, en los bordes de caminos, en solares, plantas industriales o instalaciones ferroviarias; o de forma selectiva para combatir el crecimiento indeseado de plantas en cultivos para la obtención de energía (biogás, bioetanol).

Los agentes herbicidas según la invención pueden estar presentes tanto como formulaciones de mezcla de los componentes A, B y C y dado el caso con otros principios activos agroquímicos, aditivos y/o adyuvantes de formulación habituales que luego se aplican diluidos con agua de manera usual, o se preparan como las llamadas mezclas en tanque por dilución conjunta con agua de los componentes formulados por separado o formulados por separado de forma parcial. En ciertas circunstancias, las formulaciones de mezcla se pueden usar diluidas con otros líquidos o sólidos o también sin diluir.

Los componentes A, B y C o sus combinaciones secundarias se pueden formular de manera distinta, según qué parámetros biológicos y/o fisicoquímicos estén preestablecidos. Como posibilidades de formulación general, se tienen en cuenta, por ejemplo: polvos humectables para pulverización (WP), concentrados hidrosolubles, concentrados emulsionables (EC), soluciones acuosas (SL), emulsiones (EW), como emulsiones de aceite en agua y de agua en aceite, soluciones o emulsiones rociables, concentrados en suspensión (SC), dispersiones, dispersiones oleosas (OD), suspoemulsiones (SE), agentes en polvo espolvoreables (DP), desinfectantes, granulados para la aplicación en suelos o por esparcido (GR) o granulados dispersables en agua (WG), formulaciones en volumen ultrabajo (ULV, Ultra-Low-Volume), dispersiones de microcápsulas o de cera.

Los diferentes tipos de formulación son conocidos en principio y se describen, por ejemplo, en: "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 ed. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y. 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los adyuvantes de formulación necesarios como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos también son conocidos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olfen, "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 Äthylenoxydaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", vol. 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª d. 1986.

Sobre la base de estas formulaciones, también se pueden producir 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 lista para usar o como mezcla en tanque.

Los polvos humectables para pulverización (polveros humectables) son preparados dispersables en agua de forma homogénea que, junto a los principios activos, además de uno o varios diluyentes o sustancias inertes, también contienen tensioactivos de tipo iónico y/o no iónico (humectantes, dispersantes), por ejemplo, alquilfenoles polioxetilados, alcoholes grasos o aminas grasas polietoxiladas, copolimerizados de óxido de propileno-óxido de etileno, alcanosulfonatos o alquilbencenosulfonatos o alquilnaftalenosulfonatos, ácido ligninsulfónico sódico, ácido 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico sódico, ácido dibutilnaftalen-sulfónico sódico o también ácido oleoilmetiltáurico sódico.

- Los concentrados emulsionables se preparan por disolución de los principios activos en un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos, por ejemplo, butanol, ciclohexanona, dimetilformamida, acetofenona, xileno o también compuestos aromáticos o hidrocarburos de alto punto de ebullición, añadiendo uno o varios tensioactivos iónicos y/o no iónicos (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden usar, por ejemplo: sales de calcio de ácido alquilarilsulfónico como dodecilmencensulfonato de calcio o emulsionantes no iónicos como poliglicolésteres de ácido graso, alquilarilpoliglicoléteres, poliglicoléteres de alcohol graso, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán de ácido graso, ésteres de polioxietilensorbitán de ácido graso o ésteres de polioxetilensorbita.
- Los agentes en polvo espolvoreables se obtienen por trituración del principio activo con sustancias sólidas finamente distribuidas, por ejemplo, talco, arcillas naturales como caolín, bentonita y pirofilita, o tierra de diatomeas.
- Los concentrados en suspensión son suspensiones de principios activos a base de agua. Se pueden preparar, por ejemplo, por trituración por vía húmeda por medio de molinos de perlas usuales en el mercado y dado el caso adición de otros tensioactivos tal como ya se enumeraron, por ejemplo, con anterioridad en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o los principios activos suspendidos, también pueden estar presentes otros principios activos disueltos en la formulación.
- Las dispersiones oleosas son suspensiones a base de aceite de principios activos, debiendo entenderse por aceite cualquier líquido orgánico, por ejemplo, aceites vegetales, disolventes aromáticos o alifáticos, o ésteres de alquilo de ácido graso. Se pueden preparar, por ejemplo, por trituración por vía húmeda por medio de molinos de perlas usuales en el mercado y eventualmente adición de otros tensioactivos (humectantes, dispersantes), tal como ya se enumeraron, por ejemplo, con anterioridad en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o los principios activos suspendidos, también pueden estar presentes otros principios activos disueltos en la formulación.
- Las emulsiones, por ejemplo, emulsiones de aceite en agua (EW), se pueden preparar, por ejemplo, por medio de agitadores, molinos coloidales y/o mezcladores estáticos a partir de mezclas de agua y disolventes orgánicos no miscibles con agua y dado el caso otros tensioactivos tal como ya se han mencionado, por ejemplo, anteriormente en los otros tipos de formulación. Los principios activos aquí están presentes en forma disuelta.
- Los granulados se pueden preparar ya sea por atomización del principio activo en material inerte granulado capaz de adsorber o por aplicación de concentrados de principio activo por medio de adhesivos, por ejemplo, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico sódico o también aceites minerales, sobre la superficie de sustancias portadoras tales como arena, caolinitas, creta o material inerte granulado. También se pueden granular principios activos apropiados en la manera usual para la preparación de granulados de fertilizantes, si se desea, en mezcla con fertilizantes. Los granulados dispersables en agua se preparan, por lo general, según los procedimientos habituales como secado por pulverización, granulación en lecho fluido, granulación en platos, mezcla con mezcladores de alta velocidad y extrusión sin material inerte sólido. Para la preparación de granulados en platos, lechos fluidizados, extrusores y de pulverización, véase por ejemplo procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y sgs.; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5ª ed., McGraw-Hill, Nueva York 1973, p. 8-57. Para mayores detalles acerca de 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.
- Las formulaciones agroquímicas contienen, por lo general, del 0,1 al 99% en peso, en especial 2 al 95% en peso de principios activos de los componentes herbicidas, en siendo usuales según el tipo de formulación las siguientes concentraciones: en polvos para pulverización, la concentración de principio activo es, por ejemplo, de aproximadamente el 10 al 95% en peso, el resto hasta el 100% en peso está compuesto por los componentes de formulación usuales. En el caso de los concentrados emulsionables, la concentración de principio activo puede ser, por ejemplo, del 5 al 80% en peso. Las formulaciones pulverulentas contienen la mayor parte de las veces del 5 al 20% en peso de principio activo, las soluciones pulverizables, aproximadamente del 0,2 al 25% en peso de principio activo. En el caso de los granulados como granulados dispersables, el contenido de principio activo depende en parte de que el compuesto activo sea líquido o sólido y de qué adyuvantes de granulación y cargas se usen. Por lo general, el contenido en los granulados dispersables en agua es de entre el 10 y el 90% en peso.
- Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen dado el caso los agentes usuales en cada caso de adhesión, humectantes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, colorantes y vehículos, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor pH o la viscosidad.
- La acción herbicida de las combinaciones herbicidas según la invención se puede mejorar, por ejemplo, por medio de sustancias tensioactivas, por ejemplo, por medio de humectantes de la serie de los poliglicoléteres de alcoholes grasos. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos contienen preferentemente 10 - 18 átomos de C en el resto de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte del poliglicoléter. Los poliglicoléteres de alcoholes grasos pueden estar presentes en forma no iónica o iónica, por ejemplo, en forma de poliglicoléteresulfatos o -fosfatos de alcoholes grasos que se usan, por ejemplo, como sales alcalinas (por ejemplo, sales de sodio y de potasio) o

sales de amonio, o también como sales alcalinotérreas como sales de magnesio, como diglicoletersulfato sódico de alcohol graso C₁₂/C₁₄ (Genapol®LRO, ClariantGmbH); véanse, por ejemplo, los documentos EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 o US-A-4.400.196, así como Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Los poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos son, por ejemplo, poliglicoléteres de alcoholes grasos (C₁₀-C₁₈), preferentemente (C₁₀-C₁₄) que contienen 2 - 20, con preferencia 3 - 15 unidades de óxido de etileno (por ejemplo, poliglicoléteres de alcohol isotridecílico), por ejemplo, de la serie Genapol® X como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 o Genapol® X-150 (todos de ClariantGmbH).

La presente invención comprende, además, la combinación de los componentes A,B y C con los humectantes previamente mencionados de la serie de los poliglicoléteres de alcoholes grasos que contienen preferentemente 10 - 18 átomos de C en el resto de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte del poliglicoléter y pueden estar en forma no iónica o iónica (por ejemplo, como poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos). Se prefieren diglicoletersulfato sódico de alcoholes grasos C₁₂/C₁₄ (Genapol®LRO, ClariantGmbH) y poliglicoléter de alcohol isotridecílico, con 3 - 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo, de la serie Genapol® X tales como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 y Genapol® X-150 (todos de ClariantGmbH). Además, se sabe que los poliglicoléteres de alcoholes grasos, como los poliglicoléteres de alcoholes grasos no iónicos o iónicos (por ejemplo, poliglicoletersulfatos de alcoholes grasos) también son apropiados como adyuvantes de la penetración y potenciadores del efecto para una serie de otros herbicidas, por ejemplo, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase, por ejemplo, el documento EP-A-0 502014).

La acción herbicida de las combinaciones herbicidas según la invención también se puede potenciar por medio del uso de aceites vegetales. Por aceites vegetales se entiende aceites obtenidos de plantas oleaginosas como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, en especial aceite de colza, así como sus productos de transesterificación, por ejemplo, ésteres de alquilo 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, con preferencia ácidos grasos C₁₂-C₂₀. Los ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ insaturados o saturados, en especial con número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y en especial ácidos grasos C₁₈ tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Son ejemplos de ésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ ésteres que se obtuvieron por reacción de glicerina o glicol con los ácidos grasos C₁₀-C₂₂, como los que están contenidos, por ejemplo, en aceites de especies de plantas oleaginosas, o ésteres de alquilo C₁₂-C₂₀ de ácido graso de C₁₀-C₂₂ como los que pueden obtenerse, por ejemplo, por transesterificación de los ésteres de glicerina o glicol de ácido graso C₁₀-C₂₂antes mencionados con alcoholes C₁₂-C₂₀ (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede realizar según métodos conocidos tal como se describe, por ejemplo, en Römpf Chemie Lexikon, 9ª edición, volumen 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

Como ésteres de alquilo C₁-C₂₀ de ácido graso C₁₀-C₂₂se prefieren éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster butílico, éster 2-etil-hexílico y éster dodecílico. Como ésteres de glicol y glicerina de ácido graso C₁₀-C₂₂se prefieren los glicolésteres y ésteres de glicerina unitarios o mixtos de ácidos grasos C₁₀-C₂₂, en especial de aquellos ácidos grasos con un número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y en especial ácidos grasos C₁₈ como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

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

La presente invención comprende en otra forma de realización combinaciones de los componentes A, B y C con los aceites vegetales previamente mencionados tales como aceite de colza, preferentemente en forma de aditivos de formulación con contenido de aceite que pueden obtenerse comercialmente, en especial aquellos a base de aceite de colza como Hasten®, Actirob®B, Rako-Binol®, Renol® o Stefes Mero®.

Para la aplicación, las formulaciones disponibles en forma comercial, por ejemplo, como polvos humectables para pulverización, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua se diluyen dado el caso de manera usual con agua. Las preparaciones pulveriformes, los granulados para el suelo o para esparcir, y las formulaciones rociables ya no se diluyen habitualmente antes de la aplicación con otras sustancias inertes.

Los principios activos se pueden aplicar sobre las plantas, partes de las plantas, semillas de las plantas o la superficie de cultivo (suelo agrícola), con preferencia, sobre las plantas y las partes de las plantas verdes y dado el

caso de modo adicional, sobre el suelo agrícola. Una posibilidad de uso es la aplicación conjunta de los principios activos en forma de mezclas en tanque, mezclándose las formulaciones concentradas formuladas de forma óptima de cada uno de los principios activos conjuntamente en el tanque con agua y esparciendo el caldo de pulverización obtenido.

- 5 Una formulación herbicida conjunta de los agentes herbicidas según la invención con los componentes A, B y C tiene la ventaja de la más fácil aplicabilidad porque las cantidades de los componentes ya están ajustadas entre sí en la relación correcta. Además, los adyuvantes se pueden armonizar en la formulación entre sí de manera óptima.

A. Ejemplos de formulación de tipo general

- 10 a) Se obtiene un agente en polvo espolvoreable mezclando 10 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturándolo en un molino de percusión.
- b) Un polvo humectable dispersable fácilmente en agua se obtiene mezclando 25 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos, 64 partes en peso de arcilla con contenido de caolín como sustancia inerte, 10 partes en peso de ácido ligninsulfónico de potasio y 1 parte en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico como humectante y dispersante y triturándolo en un molino de clavijas.
- 15 c) Un concentrado en suspensión fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos con 5 partes en peso de triestirilfenolpoliglicoléter (SoprophorBSU), 1 parte en peso de ligninsulfonato de sodio (VanisperseCB) y 74 partes en peso de agua y triturando en un molino de esferas de fricción hasta una fineza de menos de 5 micrómetros.
- 20 d) Una dispersión oleosa fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquifenolpoliglicoléter (Triton® X 207), 3 partes en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 EO) y 71 partes en peso de aceite mineral paraafínico (intervalo de ebullición por ejemplo, aproximadamente 255 a 277 °C) y triturándolo en un molino de bolas con fricción hasta una fineza de menos de 5 micrómetros.
- 25 e) Un concentrado emulsionable se obtiene 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 etoxilado como emulsionante.
- f) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando
75 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos,
10 partes en peso de ácido ligninsulfónico de calcio,
5 partes en peso de laurilsulfato sódico,
3 partes en peso de alcohol polivinílico y
7 partes en peso de caolín
30 triturándolas en un molino de clavijas y granulando el polvo en un lecho fluidizado por pulverización de agua como líquido de granulación.
- 35 g) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando
25 partes en peso de un principio activo / mezcla de principios activos,
5 partes en peso de ácido 2,2'-dinaftilmetan-6,6'-disulfónico sódico
2 partes en peso de ácido oleoilmetiltáurico sódico,
1 parte en peso de alcohol polivinílico,
40 17 partes en peso de carbonato de sodio y
50 partes en peso de agua
en un molino de coloides y pretriturándolas, luego triturándolas en un molino de perlas y pulverizando la suspensión así obtenida por medio de una tobera de una sustancia y secándola.

B. Ejemplos biológicos

- 45 a) Descripciones de procedimientos

Ensayos de invernadero

- 50 En la realización estándar del ensayo, se sembraron las semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta llena de tierra natural tomada de un suelo de una parcela estándar parcela (limo arcilloso no estéril) de 8 a 13 cm de diámetro, y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 horas de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, mezclas de acuerdo con el estado de la técnica, o bien con los componentes aplicados individualmente. La aplicación de los principios activos o combinaciones de principios activos formulados como WG, WEP, EC o de

otro modo se efectuó en los correspondientes estadios de crecimiento de las plantas. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/hectárea. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos.

- 5 Aproximadamente tres semanas después la aplicación, se evaluó visualmente la acción sobre el suelo y/o las hojas de acuerdo con una escala del 0 al 100%, en comparación con un grupo comparativo no tratado: 0% = sin efecto visible en comparación con el grupo comparativo no tratado; 100 % = acción completa en comparación con el grupo comparativo no tratado.

10 (Observaciones: el término "semillas" comprende también formas de reproducción vegetativa como, por ejemplo, partes de rizomas; abreviaturas utilizadas h de luz = horas de duración de la iluminación; g SA/ha = gramos de sustancia activa por hectárea: l/ha = litros por hectárea; S= sensible; R = resistente).

1. Efecto sobre las malezas en preemergencia: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en el estadio BBCH 00-10 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad.

2. Efecto sobre las malezas en posemergencia: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH entre 11-25 de las semillas/plantas, es decir por lo general entre dos y tres semanas después del inicio del cultivo, en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad.

3. Acción selectiva en preemergencia: se sembraron semillas de diferentes tipos de cultivo (procedencias) en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en el estadio BBCH 00-10 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad.

4. Acción selectiva en posemergencia: se sembraron semillas de diferentes tipos de cultivo (procedencias) en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 11-32 de las semillas/plantas, es decir por lo general entre dos a cuatro semanas después del inicio del cultivo, en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C).

5. Efecto sobre las malezas en pre- y posemergencia: en diferentes condiciones de cultivo: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arenosa no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 00-25 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención,

con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C). El riego se varió según necesidad. En ese caso se suministró agua a los distintos grupos comparativos de manera graduada en una medida por encima del PWP (punto de marchitamiento permanente) y hasta el nivel de la capacidad máxima de la parcela.parcela

6. Efecto sobre las malezas en pre- y posemergencia: en diferentes condiciones de riego: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de un parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 00-25 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/hectárea. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C. Los distintos grupos comparativos se sometieron a diferentes técnicas de riego. El riego se llevó a cabo desde abajo o de manera graduada desde arriba (simulación de lluvia).

7. Efecto sobre las malezas en pre- y posemergencia en diferentes condiciones del suelo: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de un parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Para efectuar una comparación de la acción herbicida, se cultivaron las plantas en diferentes tierras de cultivo, desde un suelo arenoso hasta un suelo arcilloso pesado y con diversos contenidos de sustancias orgánicas. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12 a 16 hs de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 00-25 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas nuevamente en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C).

8. Efecto sobre las malezas en pre- y posemergencia para combatir especies de malezas/gramíneas invasoras resistentes: se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras con diferentes mecanismos de resistencia frente a diferentes mecanismos de acción en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural procedente del suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 1 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 00-25 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de gasto de agua para la aplicación de pulverización ascendía a 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C).

9. Efecto sobre las malezas y selectividad del cultivo en pre- y posemergencia para diferentes condiciones de sembrado: se sembraron semillas de diversos biotipos (procedencia)s de malezas, gramíneas invasoras y de tipos (procedencias) de cultivo en una maceta de 8 a 13 cm de diámetro llena de una tierra natural y se cubrió con una capa de recubrimiento de suelo de aproximadamente 0-5 cm. Las macetas se cultivaron luego en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en diferentes estadios BBCH 00-25 de las semillas/plantas en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos pulverización que contenían los agentes de acuerdo con la invención, con mezclas o bien con los componentes empleados individualmente como WG, WO, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua empleada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Después del tratamiento, se volvieron a colocar las plantas en los invernaderos y se abonaron y regaron según necesidad. Las macetas se cultivaron en un invernadero (12 a 16 h de luz, temperatura diurna 20-22 °C, temperatura nocturna 15-18 °C).

Ensayos de campo

En los ensayos de campo, en condiciones naturales y una preparación preliminar del campo de acuerdo con la práctica usual y una infestación natural o artificial con plantas dañinas antes o después del sembrado de las plantas

de cultivo o bien antes o después de la emergencia de las plantas dañinas, se aplicaron los agentes de acuerdo con la invención, mezclas de acuerdo con el estado de la técnica o bien los componentes individuales, y en el periodo de cuatro semanas a ocho meses después del tratamiento se hizo una evaluación visual en comparación con parcelas no tratadas. A tal efecto, se registraron porcentualmente los daños experimentados por las plantas de cultivo y el efecto contra las plantas de dañinas, así como también los otros efectos que se analizaban en el respectivo ensayo.

b) Resultados

Se utilizaron las siguientes abreviaturas:

BBCH = BBCH-Code informa acerca del estadio de desarrollo morfológico de una planta. La abreviatura significa oficialmente "Biologische Bundesanstalt, Bundessortenamt und Chemische Industrie" (Instituto Federal de Biología, Oficina Federal de Especies e Industria Química). El intervalo de BBCH 00-10 representa los estadios de la germinación de las semillas hasta que asoman por la superficie. El intervalo de BBCH 11-25 representa los estadios del desarrollo de las hojas hasta el macollamiento (cantidad correspondiente de macollamiento o brotes laterales).

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

PO = aplicación de posemergencia sobre las partes verdes de las plantas, BBCH de las plantas 11-25.

HRAC = 'Herbicide Resistance Action Committee', que clasifica los principios activos autorizados según de su mecanismo de acción (sinónimo "modo de acción"; MoA).

HRAC Grupo B = inhibidores de acetilcoenzima-A-carboxilasa (MoA: ACCasa).

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

SA = sustancia activa (referida al 100% sustancia activa, sinónimo a.i. (en inglés)).

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

Para la denominación de los correspondientes biotipos de gramíneas de la especie Lolium en los resultados se utilizaron las denominaciones botánicas, entre otras Lolium spp. (LOLSS), Lolium multiflorum (LOLMU), Lolium perenne (LOLPE) (entre paréntesis: código EPPO o bien código anterior de Bayer).

Los efectos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención cumplen los requerimientos planteados y con ello logran así el objetivo de mejorar el perfil de aplicación del principio activo herbicida aclonifeno (entre otros, la puesta a disposición de soluciones más flexibles en cuanto a las cantidades de aplicación necesarias con un efecto de invariable a aumentado).

En lo que respecta a los efectos herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención en comparación con mezclas del estado de la técnica o bien con los componentes aplicados individualmente para combatir plantas dañinas mono- y dicotiledóneas económicamente significativas, se calcularon los efectos herbicidas sinérgicos mediante la "fórmula de Colby" (cf. S.R. Colby; Weeds 15 (1967), 20-22):

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

en la que significa

A, B, C = cada uno de ellos el efecto de los componentes A o bien B o bien C expresados en porcentaje para una dosificación de a o bien b o bien c gramos de SA/ha;
E^C = valor esperado de acuerdo con Colby en % para una dosificación de a + b + c gramos de SA/ha.

Δ = Diferencia (%) del valor medido(%) con respecto al valor esperado (%)(valor medido menos valor esperado).

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

Valoración - valor medido(%) mayor > que EC: Δ sinergia (+Δ).

- valor medido (%) igual = a EC: Δ efecto aditivo (±0Δ).

- valor medido (%) menor < que EC: Δ antagonismo(-Δ).

Tabla 1: comparación del efecto de la mezcla sobre diferentes biotipos de gramíneas de la especie Lolium – ensayo de invernadero; tratamiento de posemergencia(PO, BBCH 11).

		Lolium spp.	Lolium spp.
	Dosis g SA/ha	Resistente a HRAC Grupo A	Resistente a HRAC Grupo B
(A) Aclonifeno	225	25	50
(B) Tri-alato	375	20	20
(C) Flufenacet	60	40	70
(A) + (B) + (C)	225+375 + 60	88	90
Cálculo de acuerdo con Colby		EC = 4; $\Delta +24$	EC = 88; $\Delta +2$
Pinoxadeno + Cloquintocet-mexilo(1); HRAC-Grupo A (ACCasa)	60+15	40	-
Mesosulfuron + yodosulfuron + mefenpir(1); HRAC-Grupo B (ALS)	15+3+45	-	0

Observación: uso de los productos BANDUR para aclonifeno, AVADEx BW para tri-alato y CADOU 500SC para flufenacet; (1) producto de comparación para la determinación de la resistencia existente en los diversos biotipos.

- 5 En la especie de planta estudiada pudo comprobarse por medio de la mezcla un claro efecto sinérgico contra los biotipos resistentes de los HRAC Grupos A y B ($\Delta +24\%$ o bien $\Delta +2\%$).

REIVINDICACIONES

1. Agentes herbicidas que contienen como únicos componentes de acción herbicida
 - A) aclonifeno (componente A),
 - B) tri-alato (componente B) y
 - C) flufenacet (componente C).
2. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, en los que los componentes herbicidas están en la relación de peso entre sí que se indica a continuación:

(intervalo componente A) : (intervalo componente B) : (intervalo componente C) en general (1 - 100) : (1 - 100) : (1 - 2000),
 con preferencia, (1 - 25) : (1 - 25) : (1 - 40),
 con preferencia especial, (1 - 10) : (1 - 10) : (1 - 10).
3. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que contienen para los respectivos componentes herbicidas las cantidades de aplicación indicadas a continuación:

componente A: en general, 10 - 5000 g SA/ha, con preferencia, 80 - 3000 g SA/ha, con preferencia especial, 80 - 1000 g SA/ha de aclonifeno;
 componente B: en general, 100 - 3600 g SA/ha, con preferencia, 250 - 2000 g SA/ha, con preferencia especial, 250 - 1600 g SA/ha de tri-alato;
 componente C: en general, 10 - 2000 g SA/ha, con preferencia, 30 - 400 g SA/ha, con preferencia especial, 50 - 300 g SA/ha de flufenacet.
4. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que además contiene aditivos y/o adyuvantes de formulación usuales en la protección de plantas.
5. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que además contienen uno o varios otros componentes del grupo de principios activos agroquímicos que comprenden insecticidas, fungicidas y protectores.
6. Uso de los agentes herbicidas definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para combatir plantas dañinas.
7. Uso de los agentes herbicidas definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para combatir plantas dañinas resistentes a herbicidas.
8. 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 5 se aplican juntos o separados sobre las plantas, partes de plantas, semillas de plantas o la superficie en la que crecen las plantas.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 para combatir selectivamente plantas dañinas en cultivos de plantas.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que los cultivos de plantas se obtuvieron modificados genéticamente o mediante selección de mutaciones.