

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 864 128**

51 Int. Cl.:

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 33/22 (2006.01)

A01N 43/80 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2013** **PCT/EP2013/076469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014** **WO14095597**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2013** **E 13803044 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2021** **EP 2934125**

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

30 Prioridad:

18.12.2012 DE 102012223522

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.10.2021

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:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 864 128 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 fitosanitarios que pueden usarse para combatir plantas dañinas, por ejemplo, en cultivos de plantas y que como principios activos en los agentes herbicidas contienen una combinación de aclonifeno y otro herbicida.

El principio activo herbicida aclonifeno (fabricante: Bayer CropScience) pertenece al grupo de los difeniléteres y mezclas de este grupo con otros herbicidas son conocidas en la bibliografía: por ejemplo (p. ej.) en los documentos US 4394159 A, EP 0007482 A. En el documento US 5858920 B se han descrito entre otras heteroariloxi-acetamidas en mezcla con principios activos individuales, como por ejemplo el herbicida aclonifeno, pero sin que se mencionen datos experimentales del efecto sinérgico.

El principio activo herbicida aclonifeno se caracteriza por un amplia efectividad contra plantas dañinas mono y dicotiledóneas y se usa preponderantemente por ejemplo en la preemergencia en plantas de cultivo agrícolas u hortícolas sembradas y/o plantadas, así como en superficies que no son de cultivo (p.ej., en cereales como por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, triticale, arroz, maíz, mijo, remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías, lino, pasturas, cultivos de fruta, cultivos de plantaciones, superficies verdes y de césped así como en áreas residenciales y en plantas industriales, en instalaciones de ferrocarril).

Como principio activo individual el aclonifeno se conoce por ejemplo con los nombres comerciales Challenge®, Bandur®, Fenix® y Prodigio® en el mercado. Además del uso del principio activo individual también se conocen en la bibliografía mezclas de aclonifeno con otros herbicidas (p. ej., en los 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: mezclas con amitrol (p. ej., Derby®, Illico TL Express®, Muleta®), con isoxaflutol (p. ej., Acajou®, Lagon®, Merlin Combi®), con alaclor (p. ej., Manager®), con flurtamona (p. ej., Nikeil®), con oxadiargilo (p. ej., Opalo®, Carioca®) y con oxadiazona (p. ej., Phare®, Cline®).

A pesar del buen efecto del aclonifeno como principio activo individual y en las ya conocidas mezclas, todavía existe la necesidad de mejorar el perfil de aplicación de este principio activo en áreas de aplicación especiales. Las razones para ello son múltiples, como por ejemplo, incremento adicional de la efectividad en áreas de aplicación especiales y con propiedades del suelo así como condiciones de riego distintas, aumento de la tolerancia de las plantas de cultivo, reacción a nuevas técnicas de producción en diferentes cultivos y/o a la progresiva aparición de plantas dañinas resistentes a herbicidas (por ejemplo, en cereales, arroz y maíz pero también en patatas, girasol, guisantes, zanahorias e hinojo) con a modo de ejemplo 'Target-Site Resistance' (abreviatura: TSR; incluyendo las poblaciones de malezas biotipos con una resistencia específica del lugar de acción, es decir, mediante mutaciones naturales en la secuencia génica se modifica el punto de unión al lugar de acción, de modo que los principios activos ya no se unen o solo lo hacen de manera insuficiente y no pueden actuar en correspondencia) 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 rápido los principios activos por medio de complejos enzimáticos, lo que significa que los principios activos son degradados más rápidamente en la planta). De acuerdo con el 'Herbicide Resistance Action Committee' (abreviatura: HRAC; un grupo de trabajo de la industria en investigación) las resistencias para los principios activos autorizados se clasifican de acuerdo con su mecanismo de acción (sin. Mode of Action; MoA): por ejemplo, HRAC grupo A = inhibidores de la acetilcoenzima-A-carboxilasa (MoA: ACCase) o HRAC grupo B = inhibidores de la acetolactatosintasa (MoA: ALS). Estas mejoras del perfil de aplicación pueden ser de importancia tanto en forma individual como también combinados 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 adecuados. Por ejemplo, los documentos WO2009/112487 y US2008/0153704 desvelan agentes herbicidas sinérgicos que contienen piroxasulfona y picolinafeno. Sin embargo, en la aplicación combinada de varios principios activos con frecuencia se producen fenómenos de intolerancia química, física y biológica, por ejemplo, escasa estabilidad en una coformulación, descomposición de un principio activo o bien antagonismo en la acción biológica 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 permita una reducción de la cantidad de aplicación en comparación con la aplicación individual de los principios activos para combinar. También son deseables combinaciones de principios activos que aumenten en general la tolerancia de las plantas de cultivo y/o puedan emplearse en técnicas de producción especiales. Se incluyen aquí, a modo de ejemplo, una reducción de la profundidad de siembra que con frecuencia no puede implementarse por razones de tolerancia del cultivo. De esa manera se logra en general una emergencia más rápida del cultivo, se reduce el riesgo de contraer enfermedades durante la emergencia (como por ejemplo, Pythium y Rhizoctonia), se mejora la capacidad de resistir el invierno y el grado de macollamiento. Esto también rige para siembras tardías que de otro modo no serían posibles debido al riesgo de la tolerancia de los cultivos.

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

- un procedimiento de aplicación simplificado que redujera los costes para el usuario y de ese modo tuviera un efecto ambiental de menor impacto;
- una mejora de la flexibilidad de aplicación de los principios activos desde la preemergencia hasta la postemergencia de las plantas de cultivo y de las malezas;
- 5 - una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción sobre suelos con diferentes propiedades de suelo;
- una mejora de la seguridad de acción sobre especies de malezas resistentes que permitiera una nueva posibilidad para un manejo efectivo de la resistencia;
- una mejora y flexibilidad de aplicación de la seguridad de acción en diferentes condiciones de riego.

10 Este objetivo se consiguió mediante la puesta a disposición de agentes herbicidas que contienen aclonifeno y los otros herbicidas piroxasulfona y picolinafeno.

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

- A) aclonifeno (componente A),
- 15 B) piroxasulfona (componente B) y
- C) picolinafeno (componente C),

en los que las cantidades de aplicación de los respectivos componentes herbicidas son tal como sigue:

- componente A: en general 10 - 5000 g de SA/ha, preferentemente 80 - 3000 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 80 - 1000 g de SA/ha de aclonifeno;
- 20 - componente B: en general 10 - 300 g de SA/ha, preferentemente 25 - 100 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 25 - 75 g de SA/ha de piroxasulfona;
- componente C: en general 1 - 500 g de SA/ha, preferentemente 10 - 300 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 30 - 200 g de SA/ha de picolinafeno.

25 Los principios activos (componentes de acción herbicida) indicados 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 British Crop Protection Council y del "The Compendium of Pesticide Common Names" en la internet (página web: <http://www.alanwood.net/pesticides/>)

30 Los componentes de acción herbicida, los componentes A, B y C, en adelante se denominan brevemente como "principios activos (individuales)", "herbicidas (individuales)" o como "componentes de 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 número de orden de registro correlativo en cada caso/"sequentiell entry number"):

- componente A: aclonifeno (PM #10), p. ej., 2-cloro-6-nitro-3-fenoxibencenamina;
- componente B: piroxasulfona (PM #752), sin. (códigos de desarrollo) KIH-485; KUH-043, p. ej., 3-[[[5-(difluorometoxi)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pyrazol-4-il]-metil]sulfonil]-4,5-dihidro-5,5-dimetilisoxazol;
- 35 - componente C: picolinafeno (PM # 685), p. ej., N-(4-fluorofenil)-6-[3-(trifluorometil)fenoxi]-2-piridincarboxamida.

40 Cuando en el marco de esta descripción se usa la forma abreviada de la denominación común de un principio activo se incluyen allí —en tanto sea aplicable— en cada caso todos los derivados habituales, como los ésteres y las sales e isómeros, en particular isómeros ópticos, en particular las formas o bien las formas comercialmente habituales. Si con la denominación común se designa un éster o una sal, también están incluidos en cada caso todos los demás derivados habituales como otros ésteres y sales, los ácidos libres y compuestos neutros y los isómeros, en particular los isómeros ópticos, en particular la forma o bien las formas comercialmente habituales. Los nombres químicos de los compuestos indicados designan al menos a uno de los compuestos comprendidos por la denominación común, frecuentemente un compuesto preferido.

45 En tanto en esta descripción se utilice la abreviatura "SA/ha", ello significa "sustancia activa por hectárea", con respecto al 100 % del principio activo. Todos los datos porcentuales en la descripción son porcentajes en peso (abreviatura: "% en peso") y se refieren, salvo definición en contrario, al peso relativo del componente respectivo con respecto al peso total del agente herbicida (por ejemplo, como formulación).

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

55 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan en una realización preferida efectos sinérgicos como mejora del perfil de aplicación. Estos efectos sinérgicos pueden observarse, por ejemplo, en la aplicación conjunta de los componentes herbicidas, pero frecuentemente 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 post-

emergencia o aplicaciones tempranas de post-emergencia, seguidas de aplicaciones en la post-emergencia media o tardía. Es preferente a este respecto la aplicación conjunta o muy próxima en el tiempo de los principios activos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención.

5 Los efectos sinérgicos permiten una reducción de la cantidad de aplicación de los principios activos individuales, una mayor intensidad de acción con la misma 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 que son más favorables económica y ecológicamente.

10 De manera correspondiente a partir de las cantidades de aplicación antes mencionadas se pueden calcular los porcentajes en peso (% en peso) de los componentes herbicidas con respecto al peso total de los agentes herbicidas, que adicionalmente también pueden contener otros componentes.

15 Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una excelente efectividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono y dicotiledóneas de importancia económica, como malezas, gramíneas invasoras o Ciperáceas, incluyendo especies que son resistentes a principios activos herbicidas, como por ejemplo, glifosatos, glufosinatos, atrazina, inhibidores de fotosíntesis, herbicidas de imidazolinona, sulfonilureas, ácidos (hetero-)ariloxi-ariloxialquilcarboxílicos o bien ácidos (hetero-)ariloxi-fenoxialquilcarboxílicos (denominados 'Fops'), ciclohexanodionoximas (denominadas 'Dims') o inhibidores de auxina. También están bien comprendidas por los principios activos las malas hierbas perennes difíciles de combatir que provienen de rizomas, tubérculos u otros órganos permanentes. Las sustancias pueden aplicarse, por ejemplo, mediante el procedimiento de presiembra, preemergencia o postemergencia, por ejemplo, juntas o separadas.

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

25 En lo que respecta a las especies de malezas monocotiledóneas pueden combatirse bien, 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 de las especies anuales y en lo que respecta a las especies perennes, las de Agropyron, Cynodon, Imperata así como Sorghum y también especies de Cyperus perennes.

30 En las especies de malezas dicotiledóneas el espectro de acción incluye especies 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., del grupo de las especies anuales así como también Convolvulus, Cirsium, Rumex y Artemisia de las malezas perennes.

35 Si los agentes herbicidas de acuerdo con la invención son aplicados en la superficie del suelo antes de la germinación, se evita por completo la emergencia de los brotes de malas hierbas o las malas hierbas crecen hasta presentar la primera hoja, luego dejan de crecer y finalmente se extinguen por completo en el transcurso de dos a cuatro semanas.

40 Cuando se aplican los agentes herbicidas según la invención a las partes verdes de las plantas en un procedimiento de post-emergencia, también se produce con celeridad una detención del crecimiento y las plantas dañinas permanecen en el estadio de crecimiento que presentaban en el momento de la aplicación o después de un cierto plazo se extinguen por completo, de modo que la competencia de las malas hierbas tan perniciosas para las plantas de cultivo se elimina muy temprano y en forma exhaustiva. Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención también pueden aplicarse en el caso del arroz en el agua y luego son absorbidos a través del suelo, los brotes y las raíces.

45 Los agentes herbicidas de acuerdo con 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 ventaja particular, es de gran importancia que las dosificaciones de los componentes A, B y C usadas y eficaces en los agentes conforme a 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 de la invención de principios activos, se puede reducir de modo considerable la cantidad de aplicación necesaria de los principios activos.

50 En la aplicación conjunta de los componentes A, B y C en los agentes de la invención, en una realización preferida, se producen efectos hiperaditivos (= sinérgicos) como mejora del perfil de aplicación. En este caso, la acción en las combinaciones es más intensa que la suma de acciones esperable de los herbicidas individuales usados. Los efectos sinérgicos permiten una mayor o más prolongada intensidad de acción (efecto permanente); combatir un espectro más amplio de malezas y gramíneas invasoras y Ciperáceas, en parte con solo una aplicación o bien con pocas aplicaciones; un inicio más rápido del efecto herbicida; combate de especies que hasta ahora no podían combatirse (lagunas); el combate, por ejemplo, de especies que presentan tolerancia o resistencia a algunos o a varios herbicidas; una prolongación del período 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 que son más ventajosos en el aspecto económico y ecológico.

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

Aunque los agentes herbicidas según la invención presentan una actividad herbicida excelente con respecto a malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas, los daños en las plantas de cultivo son irrelevantes o no son dañadas en absoluto.

Por lo demás, los agentes según la invención presentan excelentes propiedades de regulación del crecimiento en las plantas de cultivo. Actúan regulando el metabolismo propio de la planta y así se pueden usar de forma dirigida para influir sobre los componentes vegetales y para facilitar la cosecha, como por ejemplo, al producir la desecación y acortar el crecimiento. Además, también son apropiados para el control general y la inhibición del crecimiento vegetativo no deseado, sin matar a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un papel muy importante en muchos cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos, ya que se puede reducir o impedir totalmente la pérdida de la cosecha durante el almacenamiento.

Debido a su perfil de aplicación mejorado los agentes herbicidas de acuerdo con la invención también se pueden usar para combatir plantas dañinas en plantas de cultivo conocidas o en plantas de cultivo o plantas para generación de energía tolerantes o modificadas por ingeniería genética que aún deben desarrollarse. Las plantas transgénicas (GMO) se caracterizan, por lo general, por presentar propiedades particularmente ventajosas, por ejemplo por resistencias a determinados pesticidas, ante todo a determinados herbicidas (como por ejemplo, resistencias a los componentes A, B y C en los agentes de la invención), por ejemplo, por resistencias a plagas de insectos, fitoenfermedades o agentes patógenos de fitoenfermedades tales como determinados insectos o microorganismos como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales se refieren, por ejemplo, al rendimiento de cosecha en cuanto a la cantidad, la calidad, la capacidad de almacenamiento, la composición de sustancias de contenido especiales. Así se conocen plantas transgénicas con mayor contenido de almidón o con calidad modificada del almidón o aquellas con otra composición de ácidos grasos en los productos de cosecha o bien un mayor contenido de vitaminas o propiedades energéticas. Otras propiedades especiales pueden residir en una tolerancia o resistencia contra factores de estrés abióticos, p. ej. calor, frío, sequía, sal y radiación ultravioleta. Del mismo modo los agentes de la invención debido a sus propiedades herbicidas y otras también pueden usarse para combatir plantas dañinas en cultivos de plantas conocidas o aún a desarrollar mediante selección de mutantes, así como las provenientes de cruzamientos de plantas mutagénicas y transgénicas.

Las vías habituales para la producción de nuevas plantas que presentan, en comparación con las plantas existentes, propiedades modificadas, consisten, por ejemplo, en procedimientos de mejora clásicos y la generación de mutantes. De modo alternativo, se pueden generar nuevas plantas con propiedades modificadas con ayuda de procedimientos de ingeniería genética (véanse, por ejemplo, los documentos EP 0 221 044 A, EP 0 131 624 A). Se describieron en muchos casos, por ejemplo, modificaciones genéticas de plantas de cultivo para 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 glifosatos (documento WO 92/000377 A) o las sulfonilureas (documentos EP 0 257 993 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 la marca comercial o la denominación Optimum™ GAT™ (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 determinados parásitos dañinos (documentos EP 0 142 924 A, EP 0 193 259 A); plantas de cultivo transgénicas con composición modificada de ácidos grasos (documento WO 91/013972 A); plantas de cultivo modificadas genéticamente con nuevos ingredientes o sustancias secundarias, por ejemplo, nuevas fitoalexinas, que causan una mayor resistencia a enfermedades (documentos EP 0 309 862 A, EP 0 464 461 A); plantas genéticamente modificadas con reducida fotorrespiración que presentan mayores rendimientos y mayor tolerancia al estrés (documento EP 0 305 398 A); plantas de cultivo transgénicas que producen proteínas de importancia farmacéutica o diagnóstica ("*molecular pharming*"); plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por mayores rendimientos o una mejor calidad; plantas de cultivo transgénicas que se caracterizan por combinaciones, 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 con propiedades modificadas; véase, por ejemplo, I. Potrykus y G. Spangenberg (eds.) *Gene Transfer to Plants*, Springer Lab Manual (1995), Springer Verlag Berlín, Heidelberg o Christou, "*Trends in Plant Science*" 1 (1996) 423-431). Para 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 secuencias de ADN. Con ayuda de procedimientos estándar, se pueden realizar intercambios de bases, separar secuencias parciales o agregar 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 ed., 1996.

La preparación de células vegetales 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 manera 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 los orgánulos de las células vegetales.

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 homólogos (= naturales) o la expresión de genes o secuencias génicas heterólogos (= extraños).

Objeto de la presente invención también es además un procedimiento para combatir el crecimiento indeseado de plantas (por ejemplo, plantas dañinas), preferentemente en cultivos de plantas como cereales (por ejemplo, trigo duro y trigo blando, cebada, centeno, avena, cruces de estos como triticale, arroz plantado o sembrado en condiciones 'Upland' o 'Paddy', maíz, mijos como a modo de ejemplo Sorghum), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, soja, patata, tomates, judías como a modo de ejemplo judías verdes y habas gruesas, lino, pasturas, cultivos de fruta, cultivos de plantaciones, superficies verdes y de césped así como también solares de áreas residenciales y plantas industriales, instalaciones de ferrocarril, de modo especialmente preferente en cultivos monocotiledóneos como cereales, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de estos como triticale, arroz, maíz y mijo como también cultivos dicotiledóneos como girasol, soja, patata, tomates, guisantes, zanahorias e hinojo, aplicándose los componentes A, B y C de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención juntos o separados, por ejemplo, en la preemergencia (muy temprano hasta tardía), la postemergencia o en la pre- y postemergencia, a las plantas, por ejemplo, plantas dañinas, partes de plantas, semillas de plantas o en la superficie en la que crecen las plantas, por ejemplo, en la superficie de cultivo.

Objeto de la invención también es el uso 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 antes mencionados. Además también es objetivo de la invención el uso de los agentes herbicidas de acuerdo con 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 ACCase), preferentemente en cultivos de plantas, preferentemente en los cultivos de plantas antes mencionados.

Objeto de la invención también es el procedimiento con los agentes herbicidas de acuerdo con la invención que contienen los componentes A, B y C para combatir selectivamente plantas dañinas en cultivos de plantas, preferentemente en los cultivos de plantas antes mencionados, como también su uso.

Objeto de la invención también es 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 obtuvieron por modificación genética (transgén) o por selección de mutaciones y que son resistentes a sustancias de crecimiento, como por ejemplo, 2,4 D, dicamba o a herbicidas que inhiben las enzimas vegetales esenciales, por ejemplo, acetolactato sintasas (ALS), EPSP sintasas, glutaminsintasas (GS) o hidoxifenilpiruvato dioxigenasas (HPPD), a herbicidas del grupo de las sulfonilureas, los glifosatos, glufosinatos o benzoilsoxazoles y principios activos análogos o a combinaciones discrecionales de estos principios activos. Con preferencia especial, los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se pueden usar 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 de acuerdo con la invención pueden usarse en plantas de cultivo transgénicas como por ejemplo, maíz o soja con los nombres comerciales o la denominación Optimum™ GAT™ (tolerancia a glifosato ALS).

Objeto de la invención es 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 antes mencionados.

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

- 5 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 ciertos casos las formulaciones de mezcla pueden usarse diluidas con otros líquidos o sólidos o también sin diluir.

- 10 Los componentes A, B y C o sus combinaciones secundarias pueden formularse de distintas maneras según los parámetros biológicos y/o fisicoquímicos que se hayan preestablecido. Como posibilidades de formulación generales, 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 de volumen ultrabajo (ULV, Ultra-Low-Volume), dispersiones de microcápsulas o dispersiones de ceras.

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

- 20 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.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2ª Ed., Interscience, N.Y. 1963; 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. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", vol. 7, C. Hanser Verlag Múnich, 4ª ed. 1986.

Sobre la base de estas formulaciones, también se pueden producir combinaciones con otras sustancias agroquímicas tales como, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, así como con protectores, fertilizantes y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación lista para usar o como mezcla en tanque.

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

- 40 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 de tipo iónico y/o no iónico (emulsionantes). Como emulsionantes se pueden usar, por ejemplo: sal cálcica de ácido alquilarilsulfónico como dodecibencenosulfonato de Ca o emulsionantes no iónicos como poliglicolésteres de ácidos grasos, alquilarilpoliglicoléteres, poliglicoléteres de alcoholes grasos, copolímeros de óxido de propileno-óxido de etileno, alquilpoliéteres, ésteres de sorbitán de ácido graso, ésteres de polioxetilensorbitán de ácido graso o ésteres de polioxetilensorbitán.

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.

- 50 Los concentrados en suspensión son suspensiones basadas en agua de principios activos. Se pueden preparar, por ejemplo, por trituración por vía húmeda por medio de molinos de perlas habituales en el mercado y dado el caso adición de otros tensioactivos tal como ya se han enumerado, por ejemplo, anteriormente en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o los principios activos en suspensión, también pueden estar presentes otros principios activos disueltos en la formulación.

- 55 Las dispersiones oleosas son suspensiones sobre la base de aceite de principios activos, debiendo entenderse por aceite cualquier líquido orgánico, por ejemplo, aceites vegetales, disolventes aromáticos o alifáticos o alquilésteres de ácidos grasos. Pueden prepararse por ejemplo, mediante la molienda húmeda mediante molinos de perlas habituales en el mercado y eventualmente la adición de otros tensioactivos (humectantes, dispersantes), como ya se indicaron

antes en los otros tipos de formulación. Además del principio activo o los principios activos en suspensión, 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 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 poliácrico 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 fluidizado, 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 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., New York, 1961, páginas 81-96 y J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

Las formulaciones agroquímicas contienen, por lo general, del 0,1 al 99 % en peso, en especial del 2 al 95 % en peso de principios activos de los componentes herbicidas, siendo habituales según el tipo de formulación las siguientes concentraciones: en los 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 formado por componentes habituales de formulación. En el caso de 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 contienen aproximadamente del 0,2 al 25 % en peso de principio activo. En el caso de los granulados dispersables en agua, el contenido de principio activo depende en parte de que el compuesto activo sea líquido o sólido y de qué tipo de adyuvantes de granulación, cargas, etc. se usen. En el caso de los granulados dispersables en agua, el contenido se encuentra, por lo general, entre el 10 y el 90 % en peso. Además, las formulaciones de principios activos mencionadas contienen dado el caso los agentes habituales en cada caso de adhesión, humectantes, dispersantes, emulsionantes, de penetración, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, vehículos y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH y la viscosidad.

La acción herbicida de las combinaciones de herbicidas de acuerdo con la invención puede mejorarse, por ejemplo, por medio de sustancias tensioactivas, con preferencia, por medio de humectantes de la serie de los poliglicoléteres de alcohol graso. Los poliglicoléteres de alcohol graso contienen, preferentemente, 10 a 18 átomos de C en el resto de alcohol graso y 2 a 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter. Los poliglicoléteres de alcohol graso pueden ser no iónicos o iónicos, por ejemplo, en forma de poliglicoletersulfatos o fosfatos de alcohol graso que se usan, por ejemplo, como sales alcalinas (por ejemplo, sales de sodio y de potasio) o sales de amonio, o también como sales de metales alcalinotérreos como sales de magnesio, como diglicoletersulfato sódico de alcohol graso C₁₂/C₁₄ (Genapol LRO, Hoechst); véase, p. ej., los documentos EP-A-0 476 555, EP-A-0 048 436, EP-A-0 336 151 o US 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 poliglicoléteres de alcohol graso (C₁₀-C₁₈), preferentemente (C₁₀-C₁₄), que contienen, por ejemplo, 2 - 20, preferentemente 3 - 15, unidades de óxido de etileno (por ejemplo, isotridecilaalcohol-poliglicoléter) por ejemplo, de la serie Genapol® X, como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 o Genapol® X-150 (todos de Clariant GmbH).

La presente invención además comprende la combinación de los componentes A, B y C con los agentes humectantes antes mencionados de la serie de los poliglicoléteres de alcohol graso, que preferentemente contienen 10 - 18 átomos C en el resto de alcohol graso y 2 - 20 unidades de óxido de etileno en la parte de poliglicoléter y pueden ser no iónicos o iónicos (por ejemplo, como poliglicoletersulfatos de alcohol graso). Preferentes son diglicoletersulfato de sodio de alcohol graso C₁₂/C₁₄ (Genapol® LRO, Clariant GmbH) y poliglicoléter de isotridecilaalcohol, con 3 - 15 unidades de óxido de etileno, por ejemplo, de la serie Genapol® X como Genapol® X-030, Genapol® X-060, Genapol® X-080 y Genapol® X-150 (todos de Clariant GmbH). Además se conoce que los poliglicoléteres de alcohol graso, como los poliglicoléteres de alcohol graso no iónicos o iónicos (por ejemplo, poliglicoletersulfatos de alcohol graso) también son adecuados como adyuvantes de penetración e intensificadores de la acción para una serie de otros herbicidas, entre otros también para herbicidas de la serie de las imidazolinonas (véase por ejemplo, el documento EP-A-0502014).

El efecto herbicida de las combinaciones herbicidas de acuerdo con la invención también puede ser intensificado mediante el uso de aceites vegetales. Se entiende por aceites vegetales los 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 también sus productos de transesterificación, por ejemplo, alquilésteres como metiléster de aceite de colza o etiléster de aceite de colza.

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

- 10 Ejemplos de ésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ son 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 alquilésteres C₁-C₂₀ de ácido graso C₁₀-C₂₂, como los que pueden obtenerse por ejemplo, por transesterificación de los antes mencionados glicerol- o glicolésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ con alcoholes C₁-C₂₀ (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede efectuarse según procedimientos conocidos, como se han descrito por ejemplo, en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart.

- 15 Como alquilésteres C₁-C₂₀ de ácido graso C₁₀-C₂₂ son preferidos metiléster, etiléster, propiléster, butiléster, 2-etilhexiléster y dodeciléster. Como glicol y glicerolésteres de ácido graso C₁₀-C₂₂ son preferidos los glicolésteres y glicerolésteres de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ individuales o mezclados, en especial de aquellos ácidos grasos con número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico y especialmente ácidos grasos C₁₈ como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoléico o ácido linolénico.

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

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

- 30 Para la aplicación las formulaciones disponibles en forma comercial, p. ej. como polvos humectables para pulverización, concentrados emulsionables, dispersiones y granulados dispersables en agua, se diluyen con agua dado el caso del modo habitual. 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.

- 35 Los principios activos pueden aplicarse sobre las plantas, partes de las plantas, semillas de las plantas o la superficie de cultivo (suelo agrícola), preferentemente sobre las plantas y partes de las plantas verdes y dado el caso adicionalmente sobre el suelo agrícola. Una posibilidad de la aplicación es la distribución conjunta de los principios activos en forma de mezclas de tanque, mezclándose las formulaciones concentradas formuladas de modo óptimo de los distintos principios activos conjuntamente en el tanque con agua y esparciendo el caldo de pulverización obtenido.

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

A. Ejemplos de formulación de tipo general

- 45 a) Se obtiene un agente en polvo espolvoreable mezclando 10 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos y 90 partes en peso de talco como sustancia inerte y triturándolas en un molino de percusión.

b) Un polvo humectable dispersable fácilmente en agua se obtiene mezclando 25 partes en peso de un principio activo/una 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 triturándolas en un molino de clavijas.

- 50 c) Un concentrado en dispersión fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos con 5 partes en peso de triestirilfenolpoliglicoléter (Soprophor BSU), 1 parte en peso de ligninsulfonato de sodio (Vanisperse CB) y 74 partes en peso de agua y triturándolas en un molino de bolas con fricción hasta una fineza de menos de 5 micrómetros.

- 55 d) Una dispersión oleosa fácilmente dispersable en agua se obtiene mezclando 20 partes en peso de un principio activo/una mezcla de principios activos con 6 partes en peso de alquilfenolpoliglicoléter (Triton® X 207), 3 partes

en peso de isotridecanolpoliglicoléter (8 EO) y 71 partes en peso de aceite mineral parafínico (intervalo de ebullición por ejemplo, aprox. 255 a 277°C) y triturándolas en un molino de bolas con fricción hasta una fineza de menos de 5 micrómetros.

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

10 f) Se obtiene un granulado dispersable en agua mezclando
75 partes en peso de un principio activo/una 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
triturándolas en un molino de clavijas y granulando el polvo en un lecho fluidizado por pulverización de agua como líquido de granulación.

15 g) Se obtiene también un granulado dispersable en agua homogeneizando
25 partes en peso de un principio activo/una 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,
20 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

25 a) Descripciones de procedimientos

Ensayos de invernadero

30 En la realización estándar del ensayo se sembraron las semillas de diferentes biotipos (procedencia) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 h de luz, temperatura diurna 20-22°C, temperatura nocturna 15-18°C) hasta el momento de la aplicación. Las macetas se trataron en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de la invención, mezclas del estado de la técnica o con los componentes aplicados en forma individual. La aplicación de los principios activos o combinaciones de principios activos formulados como WG, WP, 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/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos.

40 Aproximadamente 3 semanas después de la aplicación se evaluó a simple vista el efecto sobre el suelo y/o las hojas de acuerdo con una escala de 0-100% en comparación con un grupo comparativo sin tratar: 0% = sin efecto visible en comparación con el grupo comparativo sin tratar; 100% = efecto completo en comparación con el grupo comparativo sin tratar.

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

45 1. Efecto sobre las malezas en la preemergencia: Se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según necesidad.

55 2. Efecto sobre las malezas en la postemergencia: Se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 a tres semanas después de comenzar el cultivo, en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según necesidad.

3. Acción selectiva en la preemergencia: Se sembraron semillas de diferentes tipos de cultivos (procedencias) en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron y regaron según necesidad.

4. Acción selectiva en la postemergencia: Se sembraron semillas de diferentes tipos de cultivos (procedencias) en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de iniciado el cultivo, en una cinta de pulverización de laboratorio con caldos de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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 la pre- y postemergencia en diferentes condiciones de cultivo: Se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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.

6. Efecto sobre las malezas en la pre- y postemergencia en diferentes condiciones de riego: Se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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). 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 la pre- y postemergencia en diferentes condiciones de suelo: Se sembraron semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas y gramíneas invasoras en una maceta con tierra natural de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Para una comparación del efecto herbicida se cultivaron las plantas en diferentes tierras de cultivo, que variaron entre suelo arenoso y tierra arcillosa pesada y diferentes contenidos de sustancias orgánicas. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron

nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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).

8. Efecto sobre las malezas en la pre- y postemergencia 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 con tierra natural de un suelo de una parcela estándar (limo arcilloso; no estéril) de 8-13 cm de diámetro y se cubrió con una capa de recubrimiento de aproximadamente 1 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento, las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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).

9. Efecto sobre las malezas y selectividad de cultivo en la pre- y postemergencia con diferentes condiciones de sembrado: semillas de diferentes biotipos (procedencias) de malezas, gramíneas invasoras y tipos (procedencias) de cultivo se sembraron en una maceta con tierra natural de 8-13 cm de diámetro y se cubrieron con una capa de recubrimiento de aproximadamente 0-5 cm. Las macetas a continuación se cultivaron en un invernadero (12-16 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 de pulverización que contenían los agentes de la invención, con mezclas o bien con los componentes aplicados en forma individual como WG, WP, EC u otras formulaciones. La cantidad de agua usada para la aplicación por pulverización fue de 100-600 l/ha. Tras el tratamiento las plantas se colocaron nuevamente en los invernaderos y se fertilizaron 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).

Ensayos de campo

En ensayos de campo, en condiciones naturales y una preparación habitual de la parcela de tierra y una infestación natural o artificial con plantas dañinas antes o después de la siembra de plantas de cultivo o bien antes o después de la emergencia de las plantas, se aplicaron los agentes de la invención, las mezclas del estado de la técnica o bien los componentes individuales y en el período de 4 semanas a 8 meses después del tratamiento se evaluaron a simple vista en comparación con parcelas sin tratamiento. Para ello se registraron porcentualmente los daños de las plantas de cultivo y el efecto contra plantas dañinas, así como también los demás efectos que se analizaban en el respectivo ensayo.

b) Resultados

Se usaron las siguientes abreviaturas:

BBCH = el código BBCH brinda información sobre el 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 (equivalente a la cantidad de renuevos de macollamiento o de brotes laterales).

PE = aplicación de pre-emergencia en el suelo; BBCH de las semillas/plantas 00-10.

PO = aplicación de post-emergencia 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 su mecanismo de acción (sin. 'Mode of Action'; MoA).

HRAC grupo A = inhibidores de acetilcoenzima-A-carboxilasa (MoA: ACCase). HRAC grupo B = inhibidores de acetolactatosintasa (MoA: ALS).

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

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

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

Los efectos de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención cumplen con los requerimientos necesarios y resuelven así el objetivo de mejorar el perfil de aplicación del principio activo herbicida aclonifeno (entre otros, la puesta

a disposición de soluciones más flexibles con respecto a las cantidades de aplicación necesarias con un efecto de invariable a aumentado).

En lo que respecta a 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 de importancia económica, se calcularon los efectos herbicidas sinérgicos por medio de la fórmula de Colby (cf. S.R. Colby; Weeds 15 (1967), 20-22):

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

en la que significa:

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

E^C = valor esperado según Colby en % con 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 E^C : Δ sinergismo (+ Δ)

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

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

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

		<i>Lolium spp.</i>	<i>Lolium spp.</i>
	Dosis g de SA/ha	Resistente a HRAC grupo A	Resistente a HRAC grupo B
(A) aclonifeno	225	25	50
(B) piroxasulfona	13	45	70
(C) picolinafeno	25	10	5
(A) + (B) + (C)	225+13+25	90	95
Cálculo según Colby		$E^C = 63$; $\Delta +27$	$E^C = 86$; $\Delta +9$
Pinoxadeno + cloquintocet-mexilo ⁽¹⁾ ; HRAC grupo A (ACCase)	60+15	40	-
Mesosulfuron + yodosulfuron + mefenpir ⁽¹⁾ ; HRAC grupo B (ALS)	15+3+45	-	0
Observación: Uso de los productos BANDUR para aclonifeno, SAKURA para piroxasulfona y SNIPER para picolinafeno; (1) producto comparativo para mostrar la resistencia existente en los diferentes biotipos.			

En la especie de planta estudiada se pudo demostrar por medio de la mezcla un claro efecto sinérgico frente a biotipos resistentes de HRAC grupos A y B ($\Delta +27$ % o bien $\Delta +9$ %).

REIVINDICACIONES

1. Agentes herbicidas que contienen como componentes de acción herbicida
 - A) aclonifeno (componente A),
 - B) piroxasulfona (componente B) y
 - C) picolinafeno (componente C),
- que contienen para los respectivos componentes herbicidas las cantidades de aplicación indicadas a continuación:
 - componente A: en general 10 - 5000 g de SA/ha, preferentemente 80 - 3000 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 80 - 1000 g de SA/ha de aclonifeno;
 - componente B: en general 10 - 300 g de SA/ha, preferentemente 25 - 100 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 25 - 75 g de SA/ha de piroxasulfona;
 - componente C: en general 1 - 500 g de SA/ha, preferentemente 10 - 300 g de SA/ha, de manera especialmente preferente 30 - 200 g de SA/ha de picolinafeno.
2. Agentes herbicidas de acuerdo con la reivindicación 1, que adicionalmente contienen aditivos y/o adyuvantes de formulación habituales en la protección de plantas.
3. Agentes herbicidas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, que adicionalmente contienen uno o varios otros componentes del grupo de los principios activos agroquímicos que comprende insecticidas, fungicidas y protectores.
4. Uso de los agentes herbicidas definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 para combatir plantas dañinas.
5. Uso de los agentes herbicidas definidos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 para combatir plantas dañinas resistentes a herbicidas.
6. 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 3 se aplican juntos o separados sobre las plantas, partes de las plantas, semillas de plantas o la superficie en la que crecen las plantas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 para combatir selectivamente plantas dañinas en cultivos de plantas.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que los cultivos de plantas se obtuvieron modificados por ingeniería genética o mediante selección de mutaciones.