



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 262 018**

51 Int. Cl.:  
**A01N 47/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03795675 .2**

86 Fecha de presentación : **09.09.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1536685**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.06.2005**

54 Título: **Proceso para la preparación de una composición de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta.**

30 Prioridad: **12.09.2002 US 410197 P**  
**07.05.2003 US 468706 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2006**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2006**

73 Titular/es:  
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY**  
**1007 Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es: **Keenan, Joseph, J.;**  
**Pugh, Luann, M. y**  
**Roche, Robert, T.**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 262 018 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

Proceso para la preparación de una composición de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta.

5 **Antecedentes de la invención**

Desde el descubrimiento de los herbicidas de tipo sulfonamida que comprenden las sulfonilureas y las triazolopirimidinas, se han desarrollado comercialmente más de dos docenas de herbicidas de tipo sulfonilurea y cerca de media docena de herbicidas de tipo triazolopirimidina para el control selectivo de las malas hierbas en una amplia variedad de cultivos (The Pesticide Manual, Twelfth Edition, C. D. S. Tomlin, ed., British Crop Protection Council, Surrey, U. K., 2000). Como el modo de acción de estos herbicidas de tipo sulfonamida consiste en la inhibición del enzima acetolactato sintasa (ALS) que se encuentra en plantas pero no en animales, los herbicidas de tipo sulfonamida proporcionan una valiosa combinación entre una excelente eficacia contra las malas hierbas con cantidades de aplicación pequeñas y una toxicidad hacia animales muy baja.

Los herbicidas de tipo sulfonamida, como otros compuestos químicos de aplicación en agricultura, se pueden formular como concentrados en diversas formas distintas, incluyendo composiciones líquidas como concentrados emulsificables, y composiciones sólidas como gránulos y polvos mojables. Las composiciones granulares pueden, de forma conveniente, transferirse y medirse como un líquido, pero a diferencia de los líquidos, muy poco del residuo queda adherido a las paredes del contenedor del producto. Además, se evitan los disolventes orgánicos y vapores. Comparados con los polvos mojables, los gránulos se hallan relativamente libres de polvo. Un tipo particularmente útil de gránulos son aquellos que son dispersables en agua. Los gránulos dispersables en agua, que se describen algunas veces como “autosuspensibles en seco”, se desintegran de forma inmediata cuando se añaden a agua para formar una solución o una suspensión, que a continuación puede pulverizarse sobre el lugar a tratar. También representa una ventaja de las composiciones granulares el hecho de que tengan una buena resistencia al desgaste, una baja adhesividad y una densidad uniforme.

Los gránulos dispersables en agua pueden fabricarse mediante una gran variedad de procesos, incluyendo la granulación de lecho fluído, la granulación en cazuola, el secado por pulverización, la mezcla intensiva, la compactación, la extrusión de pasta y la extrusión por calor (como por ejemplo la extrusión por fusión). Las dimensiones físicas y la porosidad de los gránulos dispersables en agua dependen del proceso de fabricación utilizado. La granulación de lecho fluído, el secado por pulverización y la mezcla intensiva dan gránulos que se rompen rápidamente y se dispersan en agua, debido a las propiedades dimensionales de los gránulos, como su pequeño tamaño, su superficie irregular y su porosidad. Por otra parte, la extrusión de pasta y la extrusión por calor proporcionan unos gránulos de un diámetro y forma relativamente consistentes. Este diámetro consistente de los gránulos extruídos los hace útiles para obtener mezclas uniformes, como las que se describen en U. S. Patent No. 6,022, 552.

La composición de los gránulos es un factor importante para la obtención de una dispersión suficientemente rápida de gránulos extruídos. Las partículas dispersadas en disolución no deberían ser mayores de 50 micras en su dimensión mayor para evitar una deposición prematura, que puede resultar en una aplicación irregular del pesticida. Así pues, es necesario que todos los componentes del producto formulado se dispersen o disuelvan de forma rápida y completa en el agua de disolución. (Si todos los componentes se disuelven completamente, pueden considerarse como dispersados a nivel molecular). La dispersibilidad en agua de los gránulos se determina no sólo por la composición de los gránulos sino también por la composición y otras propiedades del medio acuoso al cual se añaden los gránulos. Por ejemplo, bajas temperaturas y altas concentraciones de solutos puede retardar de forma importante la desintegración de los gránulos.

Los gránulos extruídos se preparan normalmente, de forma más conveniente y económica, a través de un proceso de extrusión de pasta utilizando agua para plastificar una mezcla en polvo, que seguidamente se seca después de la extrusión. La extrusión de pasta evita la necesidad de incluir aglutinantes que se reblandecen a temperaturas elevadas, tal como requiere un proceso de extrusión por calor. Sin embargo, la utilización de agua en la extrusión de pasta como plastificador excluye la posible inclusión de ingredientes generadores de gas activados por agua, que de otra forma pueden utilizarse para acelerar la desintegración y la dispersión de gránulos extruídos por calor o compactados.

Además de alcanzar un nivel satisfactorio de desintegración y dispersión de los gránulos, la limpieza del equipamiento de pulverización también puede ser un factor importante. Ya que los herbicidas de tipo sulfonamida contienen una clase muy activa de herbicidas, es deseable limpiar a fondo el equipamiento de pulverización antes de que el equipamiento se utilice para tratar posteriormente un cultivo sensible al herbicida de sulfonamida utilizado en la aplicación previa. El proceso de limpieza puede requerir un proceso de enjuague que requiere cierto tiempo y resulta en aguas residuales que necesitan un tratamiento medioambiental adecuado. Además, el proceso de limpieza puede verse afectado si el equipamiento de pulverización contiene depósitos orgánicos restantes de aplicaciones químicas de protección de cultivos anteriores o de otros compuestos químicos mezclados con la composición de herbicida de sulfonamida.

La PCT Patent Application Publication WO 93/16596 describe un método para reducir la contaminación de herbicidas de tipo sulfonilurea residual de un equipamiento de pulverización que requiere como primer paso que la formulación del ingrediente activo de sulfonilurea se halle en la forma de una sal soluble en agua apropiada para su

uso en agricultura. Aunque se conocen diversos métodos para la preparación de sales de herbicidas de tipo sulfonamida a partir de las correspondientes formas del ácido libre, como los procesos para preparar el ingrediente activo del herbicida de tipo sulfonamida a menudo proporciona la forma del ácido libre bien directamente o como parte del aislamiento, la conversión a una sal requeriría un paso de proceso adicional. Serían preferibles formulaciones que mejorasen las propiedades de limpieza del equipamiento de pulverización donde la forma de ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida se utiliza directamente en el proceso de formulación.

Ahora se descubre un proceso para preparar de forma conveniente formulaciones de un herbicida de tipo sulfonamida granular por extrusión de pasta que no sólo posea una dispersibilidad en agua satisfactoria, sino también unas mejores propiedades respecto a la limpieza del equipamiento de pulverización.

### Breve exposición de la invención

Esta invención trata sobre un proceso para la preparación de una composición herbicida de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta que comprende

(a) la preparación de una mezcla que contiene

(i) del 2 al 90% en peso, sin tener en cuenta el agua, de uno o más ingredientes activos que comprenden al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida;

(ii) del 0 al 95% en peso, sin tener en cuenta el agua, de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo consistente en agentes humectantes, dispersantes, lubricantes, agentes antiaglutinantes, estabilizadores químicos y diluyentes; y

(iii) al menos alrededor de un 50% equivalente de base seleccionada de entre equivalentes de base inorgánica con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida; donde la suma de los porcentajes en peso de todos los ingredientes en la mezcla suman un total del 100%, sin tener en cuenta el agua; y

(iv) agua suficiente para convertir la mezcla en una pasta extruible;

(b) extrusión de la mezcla preparada en (a) a través de una boquilla o una pantalla para formar un extrudato; y

(c) secado del extrudato. La invención también trata sobre una composición herbicida de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta preparada mediante el proceso mencionado anteriormente.

### Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto que una composición herbicida de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta que tiene no sólo una excelente dispersibilidad en agua, sino también unas propiedades de limpieza del equipamiento de pulverización significativamente mejoradas, se obtiene mediante la extrusión de una mezcla que contiene al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida, mediante la inclusión en la mezcla de extrusión de al menos alrededor de un 50% equivalente de base seleccionada de entre equivalentes de una base inorgánica con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa del ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida con el mayor pKa. Por ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida se quiere decir la forma ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida (donde el herbicida de tipo sulfonamida está desprotonado en su centro sulfonamida ácido). La mezcla de extrusión también puede contener la forma salina de uno o más herbicidas de tipo sulfonamida entre los componentes de la mezcla, pero sólo la forma ácida del herbicida de tipo sulfonamida presente se considera para calcular la proporción de al menos alrededor del 50% equivalente de base seleccionada de entre los equivalentes de base inorgánica. Normalmente, los herbicidas de tipo sulfonamida que se añaden para preparar la mezcla de extrusión están al menos en un 10% en forma de ácido, típicamente al menos en un 50%, más típicamente al menos en un 80% y más típicamente al menos en un 90% en forma de ácido.

Los valores de pKa de los herbicidas de tipo sulfonamida se determinan en agua a temperatura ambiente, típicamente alrededor de 20 a 25°C. Los valores de pKa se pueden determinar mediante métodos convencionales como los procedimientos que se muestran a continuación en el Ejemplo Analítico 1, y los valores determinados para los herbicidas comerciales se publican generalmente en obras de referencia tales como The Pesticide Manual, Twelfth Edition editado por C. D. S. Tomlin (British Crop Protection Council, Surrey, UK, 2000). Para comodidad del lector, la Tabla A que se muestra a continuación presenta los valores de pKa para muchos de los herbicidas de tipo sulfonamida que se pueden adquirir comercialmente.

# ES 2 262 018 T3

## TABLA A

*Pesos Moleculares y Valores de pKa de Algunos Herbicidas de tipo Sulfonamida*

	<u>Sulfonamida</u>	<u>Peso Mol.</u>	<u>pKa</u>	<u>Sulfonamida</u>	<u>Peso Mol.</u>	<u>pKa</u>
	<i>Sulfonilureas</i>					
	amidosulfuron	369.4	3.6	pirazosulfuron-etil	414.4	3.7
10	azimsulfuron	424.4	3.6	rimsulfuron	431.4	4.0
	bensulfuron-metil	410.4	5.2	sulfometuron-metil	364.4	5.2
	clorimuron-etil	414.8	4.2	sulfosulfuron	470.5	3.5
	clorsulfuron	357.8	3.6	tifensulfuron-metil	387.4	4.0
15	cinosulfuron	413.4	4.7	triasulfuron	401.8	4.6
	ciclosulfamuron	421.4	5.0	tribenuron-metil	395.4	5.0
	etametsulfuron-metil	410.4	4.6	trifloxisulfuron	437.1	4.8
	flazasulfuron	407.3	4.4	triflusulfuron-metil	492.4	4.4
20	flupyrsulfuron-metil	465.4	4.9			
	halosulfuron-metil	434.8	3.4	<i>Triazolopirimidinas</i>		
	imazosulfuron	412.8	4.0	florasulam	359.3	4.5
	yodosulfuron-metil	507.3	3.2	metosulam	418.3	4.8
	metsulfuron-metil	381.4	3.3	flumetsulam	325.3	4.6
25	nicosulfuron	410.4	4.6	diclosulam	406.2	4.0
	oxasulfuron	406.4	5.1	cloransulam-metil	429.8	4.8
	primisulfuron-metil	468.3	3.5	penoxsulam	483.4	5.1
30	prosulfuron	419.4	3.8			

El porcentaje de al menos alrededor del 50% equivalente de base en la mezcla de extrusión de acuerdo con esta invención se selecciona de entre equivalentes de base inorgánicas, es decir, proporcionado por bases inorgánicas. A continuación se describen en mayor detalle algunas de las bases inorgánicas particularmente apropiadas. Los términos “% equivalente de base” y “equivalentes de base” se refieren al hecho de que algunas bases inorgánicas pueden proporcionar más de un equivalente de basicidad por mol. En el contexto de la presente invención, el número de equivalentes de base por mol de base está limitado a los equivalentes de base con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto de uno o más componentes del ácido libre de sulfonamida en la mezcla. El cálculo del número de moles de base necesario para proporcionar al menos un 50% equivalente de base se describe a continuación en más detalle.

Los valores de pKa de ácidos conjugados de bases se puede determinar mediante cualquiera de los métodos convencionales. Los valores publicados se pueden encontrar en diversas referencias, como *The Chemist's Companion* de A.J. Gordon y R.A. Ford (Wiley-Interscience, New York, 1972). Para la comodidad del lector, la Tabla B presenta los valores de pKa de ácido conjugado para algunas de las bases comunes.

## TABLA B

*Pesos moleculares y Valores de pKa de Ácidos Conjugados de Algunas Bases*

	<u>Base</u>	<u>Peso molecular</u>	<u>Primer pKa</u>	<u>Segundo pKa</u>	<u>Tercer pKa</u>
55	LiOH	23.95	14.0	-	-
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73.89	10.2	6.4	-
	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	115.79	12.7	7.2	2.1
	NaOH	40.00	14.0	-	-
60	NaHCO <sub>3</sub>	84.01	6.4	-	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105.99	10.2	6.4	-
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	124.01	10.2	6.4	-
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.96	7.2	2.1	-
65	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	163.94	12.7	7.2	2.1
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	380.13	12.7	7.2	2.1
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	265.90	9.0	7.0	2.0

## ES 2 262 018 T3

TABLA B (continuación)

Base	Peso molecular	Primer pKa	Segundo pKa	Tercer pKa
5 KOH	56.11	14.0	-	-
KHCO <sub>3</sub>	100.12	6.4	-	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.21	10.2	6.4	-
10 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	174.18	7.2	2.1	-
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	212.28	12.7	7.2	2.1
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	330.35	9.0	7.0	2.0

15 El % equivalente de base seleccionado de entre equivalentes de base inorgánica se calcula respecto al número total de moles de uno o más herbicidas de tipo sulfonamida añadidos en la forma de su ácido libre (es decir, no como sales), teniendo en cuenta la basicidad de los equivalentes de base inorgánica para los cuales el pKa del ácido conjugado en agua es al menos 2.1 unidades mayor que el pKa del herbicida de tipo sulfonamida con el mayor pKa. Por ejemplo, si un mol de tifensulfuron-metil y un mol de tribenuron-metil en la forma de sus ácidos libres se añaden a la mezcla, se considera el el pKa del tribenuron-metil (5.0) en lugar del pKa del tifensulfuron-metil (4.0), ya que el primer pKa es mayor. En este ejemplo, el número total de moles de herbicidas de tipo sulfonamida en forma de ácido libre es dos moles, y el 50% equivalente de una base inorgánica requeriría un equivalente de base. El ácido fosfórico contiene tres átomos de hidrógeno ácidos, con unos valores de pKa respectivos de 2.1, 7.2 y 12.7. Como sólo 7.2 y 12.7 son al menos 2.1 unidades mayores que 5.0, el fosfato de sodio es dibásico (es decir, proporciona dos equivalentes de base por mol) en relación al requerimiento de que la diferencia de pKa sea al menos de 2.1 unidades.

25 Así pues, medio mol de fosfato de sodio (es decir, una cantidad correspondiente a la mitad del peso molecular) proporcionaría un equivalente base. El ácido carbónico posee dos átomos de hidrógeno ácidos, con unos valores de pKa acuosos respectivos de 6.4 y 10.2. Como sólo 10.2 es al menos 2.1 unidades mayor que 5.0, el carbonato de sodio es monobásico (es decir, proporciona un equivalente de base por mol) en relación al requerimiento de que la diferencia de pKa sea al menos de 2.1 unidades. Así pues un mol (es decir la cantidad correspondiente al peso molecular) de carbonato de sodio proporcionarían un equivalente de base.

35 Con muchos herbicidas de tipo sulfonamida, en particular aquellos con una solubilidad en agua tamponada a pH 7 a temperatura ambiente (es decir entre 20 y 30°C) mayor de alrededor de 1000 mg/L, las composiciones preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención para incluir alrededor del 50% equivalente de base respecto al ácido libre de herbicida de tipo sulfonamida reducirá de forma sustancial los residuos en el equipamiento de pulverización. La adición de bases en particularmente beneficiosa para las composiciones de extrusión de pasta de herbicidas de tipo sulfonamida con una solubilidad en agua tamponada a pH 7 menor de alrededor de 10,000 mg/L, ya que para los herbicidas de tipo sulfonamida más solubles raramente se encuentran residuos en el tanque de pulverización. (Algunos ejemplos ilustrativos de herbicidas de tipo sulfonamida con una solubilidad en agua tamponada a pH 7 entre 1000 y 10.000 mg/L son clorimuron-etil, metsulfuron-metil, tifensulfuron-metil y tribenuron-metil.) Con los herbicidas de tipo sulfonamida que tengan una solubilidad en agua tamponada a pH 7 menor de alrededor de 1000mg/L, pueden necesitarse más de un 50% equivalente de base en relación al ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida en las composiciones preparadas de acuerdo con la presente invención para reducir de forma significativa los residuos en el equipamiento para pulverización. (Algunos ejemplos ilustrativos de herbicidas de tipo sulfonamida con una solubilidad en agua tamponada a pH 7 menor de 1000 mg/L son bensulfuron-metil y sulfometuron-metil.) Para las composiciones de estos herbicidas de tipo sulfonamida, típicamente alrededor del 75 al 100% equivalente de base reduce de forma significativa los residuos de la pulverización, y cantidades mayores (es decir, hasta alrededor del 200% equivalente) de base pueden ser útiles en la reducción de residuos a niveles insignificantes.

50 La solubilidad de los herbicidas de tipo sulfonamida en agua tamponada a pH 7 se puede determinar mediante métodos convencionales, como el procedimiento que se muestra más adelante en el Ejemplo Analítico 2.

55 Así pues, para mejorar las propiedades de limpieza del equipamiento de pulverización, la mezcla de extrusión de acuerdo con el proceso de la presente invención contiene preferentemente al menos alrededor del 75% equivalente de base, y más preferiblemente al menos alrededor del 100% equivalente de base respecto a uno o más ácidos libres de herbicidas de tipo sulfonamida. Además, si la mezcla contiene otras sustancias ácidas además de los ácidos libres de los herbicidas de tipo sulfonamida, debería añadirse más base de forma correspondiente. Se puede incluir más de un 100% equivalente de base respecto a uno o más ácidos libres de herbicidas de tipo sulfonamida, mientras que la mezcla no incluya ingredientes inestables frente a la base.

65 La base en la mezcla de extrusión de acuerdo con el proceso de la presente invención contiene al menos una base inorgánica. Las bases inorgánicas que son particularmente apropiadas para esta invención incluyen aquellas que tienen cationes derivados de metales alcalinos o amonio, y contraiones seleccionados de entre aniones carbonato, fosfato, óxido, hidróxido y silicato, incluyendo formas diméricas, triméricas y poliméricas, como pirofosfato, tripolifosfato, polifosfato, trisilicato, etc. Algunas bases inorgánicas ilustrativas incluyen, sin estar limitadas a, fosfato de sodio (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), hidrógeno fosfato de sodio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), fosfato de potasio (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), hidrógeno fosfato de potasio

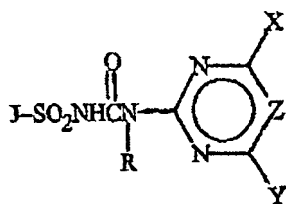
(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), hidrógeno fosfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidrógeno carbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidrógeno carbonato de potasio (KHCO<sub>3</sub>), óxido de litio (Li<sub>2</sub>O), hidróxido de litio (LiOH), carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hidróxido de sodio (NaOH), fosfato de litio (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), metasilicato de litio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), hidróxido de potasio (KOH), metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), ortosilicato de sodio (Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), pirofosfato de potasio (K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), trimetafosfato de sodio ((NaPO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), hexametafosfato de sodio ((NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), polifosfato de sodio (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, pirofosfato de sodio (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), tripolifosfato de sodio (trifosfato de sodio, Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>) y trisilicato de sodio (Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub>), incluyendo sus formas anhídrido e hidratadas.

Por razones de coste, eficacia y conveniencia, se prefieren las bases inorgánicas que contienen un catión de un metal alcalino seleccionado de entre sodio (Na<sup>+</sup>) y potasio (K<sup>+</sup>), más preferiblemente sodio. También se prefieren por razones de coste, eficacia y conveniencia las bases inorgánicas que contienen un contraion seleccionado de entre carbonato de hidrógeno (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), fosfato de hidrógeno (HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) y fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), más preferiblemente carbonato y fosfato. Las bases inorgánicas preferidas incluyen, pues, hidrógeno carbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, carbonato de potasio, hidrógeno fosfato de potasio y fosfato de potasio. Estas bases inorgánicas incluyen formas hidratadas como carbonato de sodio monohidrato, hidrógeno fosfato de sodio heptahidrato, fosfato de sodio dodecahidrato, carbonato de potasio sesquihidrato, hidrógeno fosfato de potasio trihidrato y fosfato de potasio octahidrato. Las bases inorgánicas más preferidas son el carbonato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de potasio y fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas. Una de las bases inorgánicas más preferidas es el carbonato de sodio, incluyendo sus formas hidratadas. Otra de las bases inorgánicas más preferidas es el fosfato de sodio, incluyendo sus formas hidratadas. Mientras las bases inorgánicas usadas en solitario son de utilidad, en ciertas situaciones puede ser ventajoso el uso de mezclas de bases inorgánicas.

Durante la adición de agua para preparar la pasta de extrusión, el calor de hidratación de las bases anhidras puede, dependiendo de la cantidad y la naturaleza de la base y la capacidad refrigeradora del equipamiento de mezcla o amasado, provocar un aumento considerable en la temperatura con un efecto potencialmente indeseable sobre la constitución química y/o la extrusibilidad de la pasta. Si el aumento de temperatura provocado por las bases anhidras fuera excesivo, se prefieren las formas hidratadas en lugar de las formas anhídrido de las bases para la preparación de la mezcla de extrusión. Como el calor de hidratación del fosfato de sodio anhídrido es particularmente grande, su forma dodecahidrato es una de las formas de fosfato de sodio preferidas para el proceso de la presente invención.

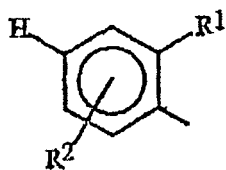
Los herbicidas de tipo sulfonamida tienen como característica estructural molecular esencial un motivo sulfonamida (-S(O)<sub>2</sub>NH-). Tal como se hace referencia aquí, los herbicidas de tipo sulfonamida comprenden de forma particular herbicidas de tipo sulfonilurea donde el motivo sulfonamida es uno de los componentes en un motivo sulfonilurea (-S(O)<sub>2</sub>NHC(O)NH(R)-) y de herbicidas de tipo triazolopirimidina en los cuales el extremo sulfonilo del motivo sulfonamida está conectado a la posición 2 de un anillo [1,2,4] triazolopirimidina sustituido, y el extremo amino del motivo sulfonamida está conectado a un grupo arilo, típicamente un fenilo, sustituido. En los herbicidas de tipo sulfonilurea, el extremo sulfonilo del motivo sulfonilurea está conectado, bien directamente o mediante un átomo de oxígeno o un grupo amino o metileno sustituido opcional, a un grupo cíclico o acíclico típicamente sustituido. En el extremo opuesto de la sulfonilurea, el grupo amino, que puede tener un sustituyente como metilo (siendo R CH<sub>3</sub>) en lugar de hidrógeno, está conectado a un grupo heterocíclico, típicamente una pirimidina simétrica o un anillo de triazina, que posee uno o dos sustituyentes como metilo, etilo, trifluorometilo, metoxi, etoxi, metilamino, dimetilamino, etilamino y halógenos.

Algunas de las sulfonilureas representativas que se contemplan para su uso en la presente invención son aquellas de fórmula:

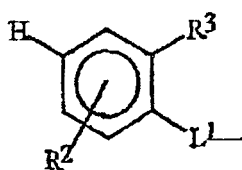


donde:

J se selecciona de entre el grupo consistente en



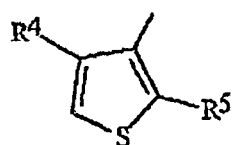
J-1



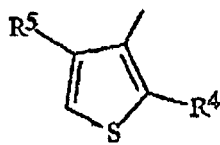
J-2



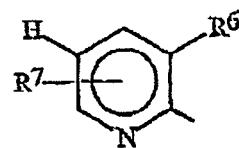
J-3



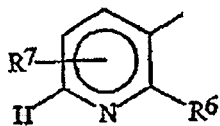
J-4



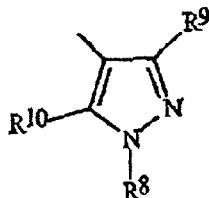
J-5



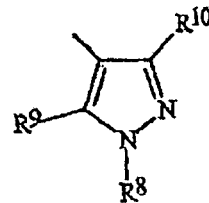
J-6



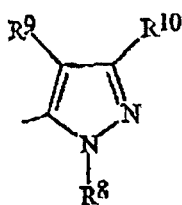
J-7



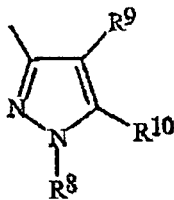
J-8



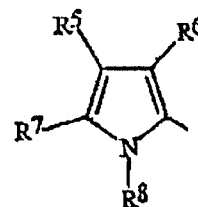
J-9



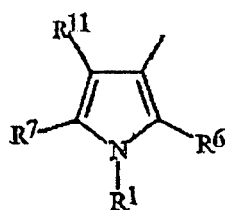
J-10



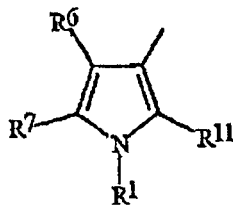
J-11



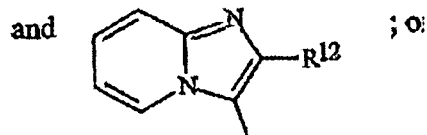
J-12



J-13



J-14



J-15

J es R<sup>13</sup>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)-;

R es H o CH<sub>3</sub> ;

R<sup>1</sup> es F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxialcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, C(O)NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>19</sup>, C(O)R<sup>20</sup>, CH<sub>2</sub>CN o L ;

R<sup>2</sup> es H, F, Cl, Br, I, CN, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> o OCF<sub>2</sub>H ;

R<sup>3</sup> es Cl, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(O)CH<sub>3</sub>, C(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C(O)-ciclopropilo, SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> o OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>;

R<sup>4</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, C(O)NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>19</sup>, C(O)R<sup>20</sup> o L ;

R<sup>5</sup> es H, F, Cl, Br o CH<sub>3</sub> ;

R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, F, Cl, Br, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, C(O)NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>19</sup>, C(O)R<sup>20</sup> o L ;

## ES 2 262 018 T3

R<sup>7</sup> es H, F, Cl, CH<sub>3</sub> o CF<sub>3</sub> ;

R<sup>8</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o piridilo;

5 R<sup>9</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, F, Cl, Br, NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup>, S(O)<sub>n</sub>R<sup>19</sup>, OCF<sub>2</sub>H, C(O)R<sup>20</sup>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> o L;

R<sup>10</sup> es H, Cl, F, Br, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>;

10 R<sup>11</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, haloalqueno C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, F, Cl, Br, CO<sub>2</sub>R<sup>14</sup>, C(O)NR<sup>15</sup>R<sup>16</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>17</sup>R<sup>18</sup> S(O)R<sup>19</sup>, C(O)R<sup>20</sup> o L;

R<sup>12</sup> es halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

15 R<sup>13</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>14</sup> se selecciona de entre el grupo consistente en alilo, propargilo, oxetan-3-ilo y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido opcionalmente por al menos un miembro seleccionado independientemente de entre halógeno, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y CN;

20 R<sup>15</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

R<sup>16</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ;

R<sup>17</sup> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, alilo o ciclopropilo;

25

R<sup>18</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

R<sup>19</sup> es C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquilo, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alilo o propargilo;

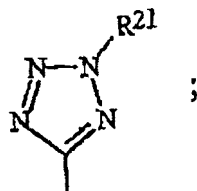
30 R<sup>20</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sustituido opcionalmente por halógeno;

n es 0,1 o 2;

L es

35

40



45

L<sup>1</sup> es CH<sub>2</sub>, NH o O ;

50 R<sup>21</sup> se selecciona de entre el grupo H y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

X se selecciona de entre el grupo H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, halógeno, alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxialcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y di(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alquil) amino;

55

Y se selecciona de entre el grupo H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alcoxialcoxilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, amino, alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, di(alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) amino, alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquinoxilo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, alquiltioalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquilsulfonilalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, alquilsulfonilalquilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, azido y ciano; y

60

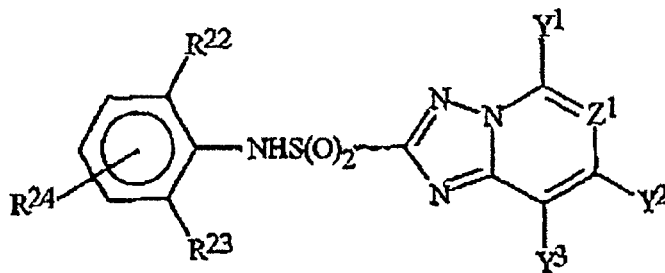
Z se selecciona de entre el grupo CH y N; mientras que (i) cuando uno o ambos X e Y son haloalcoxilo C<sub>1</sub>, entonces Z es CH; y (ii) cuando X es halógeno, entonces Z es CH e Y es OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, N(OCH<sub>3</sub>) CH<sub>3</sub>, NHCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> o OCF<sub>2</sub>H.

65



## ES 2 262 018 T3

Algunas triazolopirimidinas representativas que se contemplan para su utilización en esta invención son aquellas que poseen la fórmula:



donde  $R^{22}$  y  $R^{23}$  se seleccionan de forma independiente de entre halógeno, nitro, alquilo  $C_1-C_4$ , haloalquilo  $C_1-C_4$ , alcoxilo  $C_1-C_4$ , haloalcoxilo  $C_1-C_4$  y alcoxicarbonilo  $C_2-C_3$ ;

$R^{24}$  se selecciona de entre H, halógeno, alquilo  $C_1-C_2$  y alcoxilo  $C_1-C_2$ ;

$Y^1$  se selecciona de entre H, alquilo  $C_1-C_2$  y alcoxilo  $C_1-C_2$ ;

$Y^2$  se selecciona de entre H, F, Cl, Br, alquilo  $C_1-C_2$  y alcoxilo  $C_1-C_2$ ;

$Y^3$  se selecciona de entre H, F y metoxilo; y

$Z^1$  se selecciona de entre CH y N; mientras al menos uno de  $Y^1$  e  $Y^2$  sea distinto de H.

Son destacables dichas triazolopirimidinas en las cuales  $Y^3$  es H o F.

En las recitaciones anteriores, el término “alquilo”, usado solo o en palabras compuestas como “alquiltio” o “haloalquilo” incluye alquilos de cadena lineal o ramificada, como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, o los distintos isómeros del butilo. El término “cicloalquilo” incluye, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo y ciclopentilo. El término “alqueni-  
nilo” incluye alquenos de cadena lineal o ramificada, como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, y los distintos isómeros del butenilo. El término “alqueni-  
nilo” también incluye polienos como 1,2-propadienilo y 2, 4-butadienilo. El término “alquinilo” incluye alquinos de cadena lineal o ramificada, como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo y los distintos isómeros del butinilo. El término “alquinilo” también incluye los motivos formados por múltiples enlaces triples, como 2,5-hexadiinilo. El término “alcoxi” incluye, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propiloxilo, isopropiloxilo y los distintos isómeros del butoxilo. El término “alcoxialquilo” denota una sustitución alcoxilo sobre el alquilo. Algunos ejemplos de “alcoxialquilo” incluyen  $CH_3OCH_2$ ,  $CH_3OCH_2CH_2$ ,  $CH_3CH_2OCH_2$ ,  $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2$  y  $CH_3CH_2OCH_2CH_2$ . El término “alcoxialcoxilo” denota una sustitución alcoxilo sobre el alcoxilo. El término “alqueni-  
loxi” incluye motivos alqueni-  
loxilo de cadena lineal o ramificada. Algunos ejemplos de “alqueni-  
loxi” incluyen  $H_2C=CHCH_2O$ ,  $(CH_3)CH=CHCH_2O$  y  $CH_2=CHCH_2CH_2O$ . El término “alquiniloxi” incluye motivos alquiniloxilo de cadena lineal o ramificada. Algunos ejemplos de “alquiniloxi” incluyen  $HC=CCH_2O$  y  $CH_3C=CCH_2O$ . El término “alquiltio” incluye motivos alquiltio de cadena lineal o ramificada como metiltio, etiltio, y los distintos isómeros del propiltio. El término “alquiltioalquilo” denota una sustitución alquiltio sobre el alquilo. Algunos ejemplos de “alquiltioalquilo” incluyen  $CH_3SCH_2$ ,  $CH_3SCH_2CH_2$ ,  $CH_3CH_2SCH_2$ ,  $CH_3CH_2CH_2CH_2SCH_2$  y  $CH_3CH_2SCH_2CH_2$ ; El término “alquilsulfonilalquilo” y “alquilsulfonilalquilo” incluyen los correspondientes sulfóxidos y sulfonas, respectivamente. Otros sustituyentes como por ejemplo “alquilamino”, “dialquilamino” se definen de forma análoga.

El número total de átomos de carbono en el grupo sustituyente se indica mediante el sufijo “ $C_i-C_j$ ” donde i y j son números entre 1 y 5. Por ejemplo, alquilo  $C_1-C_4$  designa desde metilo a butilo, incluyendo los distintos isómeros. Como ejemplos adicionales, alcoxialquilo  $C_2$  designa  $CH_3OCH_2$ ; alcoxialquilo  $C_3$  designa, por ejemplo,  $CH_3CH(OCH_3)$ ,  $CH_3OCH_2CH_2$  o  $CH_3CH_2OCH_2$ ; y alcoxialquilo  $C_4$  designa los distintos isómeros de un grupo alquilo sustituido con un grupo alcoxilo que contiene un total de cuatro átomos de carbono, algunos ejemplos de los cuales son  $CH_3CH_2CH_2OCH_2$  y  $CH_3CH_2OCH_2CH_2$ .

El término “halógeno”, bien solo o en palabras compuestas como “haloalquilo”, incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se utiliza en palabras compuestas como “haloalquilo”, dicho alquilo puede estar parcial o totalmente sustituido con átomos de halógeno que pueden ser iguales o distintos. Algunos ejemplos de “haloalquilo” incluyen  $F_3C$ ,  $ClCH_2$ ,  $CF_3CH_2$  y  $CF_3CCl_2$ .

Los términos “haloalcoxilo”, “haloalquiltio”, y similares, se definen de forma análoga al término “haloalquilo”. Algunos ejemplos de “haloalcoxilo” incluyen  $CF_3O$ ,  $CCl_3CH_2O$ ,  $HCF_2CH_2CH_2O$  y  $CF_3CH_2O$ . Algunos ejemplos de “haloalquiltio” incluyen  $CCl_3S$ ,  $CF_3S$ ,  $CCl_3CH_2S$  y  $ClCH_2CH_2CH_2S$ .

Los siguientes herbicidas de tipo sulfonilurea ilustran las sulfonilureas útiles para la presente invención: ami-

dosulfuron (N-[[[(4, 6-dimetoxi-2-pirimidinilo)amino]carbonil]amino]-sulfonil]-N-metilmetanosulfonamida), azimsulfuron (N[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]carbonil]-1-metil-4-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)-1H-pirazol-5-sulfonamida), bensulfuron-metil (metil 2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]-sulfonil]metil] benzoato), clorimuron-etil (etil 2-[[[[[(4-cloro-6-metoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil] benzoato), clorsulfuron (2-  
5 cloro-N [ [(4-metoxi-6-metil-1, 3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencensulfonamida), cinosulfuron (N-[[[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]-2-(2-metoxietoxi)bencen-sulfonamida), ciclosulfamuron (N-[[[2-(ciclopropilcarbonil)fenil]amino]sulfonil]-N<sup>1</sup>-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea), etametsulfuron-metil (metil 2-[[[[[4-etoxi-6-(metilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato), etoxisulfuron (2-etoxifenil [[ (4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]sulfamato), flupyralsulfuron-metil (metil 2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-  
10 3-(trifluorometil)-2-piridensulfonamida), foramsulfuron (2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil] amino]sulfonil]-4-(formilamino)-N,N-dimetilbenzamida), halosulfuron-metil (metil 3-cloro-5-[[[( 4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxilato), imazosulfuron (2-cloro-N-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-imidazo[1,2-a]piridin-3-sulfonamida), yodosulfuron-metil (metil 4-yodo-2-[[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato), mesosulfuron-metil (metil 2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]-sulfonil]-4-[(metilsulfonil)amino] metil]benzoato), metsulfuron-metil(metil 2-  
15 [[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]-benzoato), nicosulfuron (2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]-sulfonil]-N,N-dimetil-3-piridincarboxamida), oxasulfuron (3-oxetanil 2-[[[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino-sulfonil]benzoato), primisulfuron-metil (metil 2-[[[[[4,6-bis(trifluorometoxi)-2-pirimidinil]amino]carbonil]amino]sulfonil]-benzoato), prosulfuron (N-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]-2-(3,3,3-trifluoropropil)bencensulfonamida)), pirazosulfuron-etil (etil 5-[[[[[ 4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxilato), rimsulfuron (N-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-3-(etilsulfonil)-2-piridinsulfonamida), sulfometuron-metil (metil 2-[[[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato), sulfosulfuron (N-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-2-(etilsulfonil)imidazol[1,2-a]piridina-3-sulfonamida), tifensulfuron-metil (metil 3-[[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]-carbonil]amino]sulfonil]-2-tiofencarboxilato), triasulfuron (2-(2-cloroetoxi)-N-[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencensulfonamida), tribenuron-metil (metil 2-[[[[N-( 4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)-N-metilamino]carbonil]-amino]sulfonil]benzoato), trifloxisulfuron (N-[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]-carbonil]-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-2-piridinsulfonamida), triflusulfuron-metil (metil 2-[[[[[4-dimetilamino]6-(2,2,2-trifluoroetoxi)1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]amino]-sulfonil]-3-metilbenzoato) y tritosulfuron (N-[[[4-metoxi-6-( trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]-2-( trifluorometil)bencensulfonamida).

Se prefieren las siguientes sulfonilureas para su uso en la invención que aquí se revela:

35 azimsulfuron, bensulfuron-metil, clorimuron-etil, clorsulfuron, etametsulfuron-metil, flupyralsulfuron-metil, metsulfuron-metil, nicosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron-metil, tifensulfuron-metil, tribenuron-metil y triflusulfuron-metil.

Los siguientes herbicidas de tipo triazolopirimidina ilustran las triazolopirimidinas de utilidad en la presente invención: cloransulam-metil (metil 3-cloro-2-[[[(5-etoxi-7-fluoro[1,2,4]-triazolo[1,5-c]pirimidin-2-il)sulfonil]amino] benzoato, diclosulam (N-(2,6-diclorofenil)-5-etoxi-7-fluoro[1,2,4]triazolo[1,5-c]pirimidin-2-sulfonamida), florasulam (N-(2,6-difluorofenil)-8-fluoro-5-metoxi[1,2,4]triazolo[1,5-c]piridin-2-sulfonamida), flumetsulam (N-(2,6-difluorofenil)-5-metil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-2-sulfonamida), metosulam (N-(2,6-dicloro-3-metilfenil)-5,7-dimetoxi [1,2,4]triazolo-[1,5-a]pirimidin-2-sulfonamida) y penoxsulam (2-(2,2-difluoroetoxi)-N-(5,8-dimetoxi[1,2,4]triazolo [1,5-c]pirimidin-2-il)-6-(trifluorometil)bencensulfonamida).

45 En el proceso de la presente invención son notables los herbicidas de tipo sulfonamida seleccionados de entre el grupo consistente en amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metil, clorimuron-etil, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron-metil, etoxisulfuron, flupyralsulfuron-metil, flazasulfuron, foramsulfuron, halosulfuron-metil, imazosulfuron, yodosulfuron-metil, mesosulfuron-metil, metsulfuron-metil, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron-metil, prosulfuron, pirazosulfuron-etil, rimsulfuron, sulfometuron-metil, sulfosulfuron, tifensulfuron-metil, triasulfuron, tribenuron-metil, trifloxisulfuron, triflusulfuron-metil, tritosulfuron, cloransulam-metil, diclosulam, florasulam, flumetsulam y metosulam.

Los ejemplos de realización preferidos incluyen:

55 Preferido 1. El proceso de la invención donde la mezcla contiene amidosulfuron.

60 Preferido 1A. El proceso de Preferido 1 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al amidosulfuron.

Preferido 1B. El proceso de Preferido 1 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al amidosulfuron.

65 Preferido 1 C. El proceso de Preferido 1, 1A o 1B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

## ES 2 262 018 T3

Preferido 2. El proceso de la invención donde la mezcla contiene azimsulfuron.

Preferido 2A. El proceso de Preferido 2 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al azimsulfuron.

5

Preferido 2B. El proceso de Preferido 2 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al azimsulfuron.

Preferido 2C. El proceso de Preferido 2, 2A o 2B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

10

Preferido 3. El proceso de la invención donde la mezcla contiene bensulfuron-metil.

15

Preferido 3A. El proceso de Preferido 3 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al bensulfuron-metil.

Preferido 3B. El proceso de Preferido 3 o 3A donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de potasio y fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

20

Preferido 4. El proceso de la invención donde la mezcla contiene clorimuron-etil.

Preferido 4A. El proceso de Preferido 4 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al clorimuron-etil.

25

Preferido 4B. El proceso de Preferido 4 o 4A donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

30

Preferido 5. El proceso de la invención donde la mezcla contiene clorsulfuron.

Preferido 5A. El proceso de Preferido 5 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al clorsulfuron.

35

Preferido 5B. El proceso de Preferido 5 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al clorsulfuron.

Preferido 5C. El proceso de Preferido 5, 5A o 5B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

40

Preferido 6. El proceso de la invención donde la mezcla contiene cinosulfuron.

45

Preferido 6A. El proceso de Preferido 6 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al cinosulfuron.

Preferido 6B. El proceso de Preferido 6 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al cinosulfuron.

50

Preferido 6C. El proceso de Preferido 6, 6A o 6B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

55

Preferido 7. El proceso de la invención donde la mezcla contiene ciclosulfamuron.

Preferido 7A. El proceso de Preferido 7 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al ciclosulfamuron.

60

Preferido 7B. El proceso de Preferido 7 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al ciclosulfamuron.

Preferido 7C. El proceso de Preferido 7, 7A o 7B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

65

## ES 2 262 018 T3

Preferido 8. El proceso de la invención donde la mezcla contiene etametsulfuron-metil.

Preferido 8A. El proceso de Preferido 8 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al etametsulfuron-metil.

5

Preferido 8B. El proceso de Preferido 8 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al etametsulfuron-metil.

Preferido 8C. El proceso de Preferido 8, 8A o 8B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

10

Preferido 9. El proceso de la invención donde la mezcla contiene etoxisulfuron.

Preferido 9A. El proceso de Preferido 9 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al etoxisulfuron.

15

Preferido 9B. El proceso de Preferido 9 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al etoxisulfuron.

20

Preferido 9C. El proceso de Preferido 9, 9A o 9B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

25

Preferido 10. El proceso de la invención donde la mezcla contiene flupyrsulfuron-metil.

Preferido 10A. El proceso de Preferido 10 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al flupyrsulfuron-metil.

30

Preferido 10B. El proceso de Preferido 10 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al flupyrsulfuron-metil.

Preferido 10C. El proceso de Preferido 10, 10A o 10B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

35

Preferido 11. El proceso de la invención donde la mezcla contiene flazasulfuron.

Preferido 11A. El proceso de Preferido 11 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al flazasulfuron.

40

Preferido 11B. El proceso de Preferido 11 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al flazasulfuron.

45

Preferido 11C. El proceso de Preferido 11, 11A u 11B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 12. El proceso de la invención donde la mezcla contiene foramsulfuron.

50

Preferido 12A. El proceso de Preferido 12 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al foramsulfuron.

Preferido 12B. El proceso de Preferido 12 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al foramsulfuron.

55

Preferido 12C. El proceso de Preferido 12, 12A o 12B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

60

Preferido 13. El proceso de la invención donde la mezcla contiene halosulfuron-metil.

Preferido 13A. El proceso de Preferido 13 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al halosulfuron-metil.

65

Preferido 13B. El proceso de Preferido 13 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al halosulfuron-metil.

## ES 2 262 018 T3

Preferido 13C. El proceso de Preferido 13, 13A o 13B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

5

Preferido 14. El proceso de la invención donde la mezcla contiene imazosulfuron.

Preferido 14A. El proceso de Preferido 14 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al imazosulfuron.

10

Preferido 14B. El proceso de Preferido 14 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al imazosulfuron.

Preferido 14C. El proceso de Preferido 14, 14A o 14B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

15

Preferido 15. El proceso de la invención donde la mezcla contiene yodosulfuron-metil.

20

Preferido 15A. El proceso de Preferido 15 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al yodosulfuron-metil.

Preferido 15B. El proceso de Preferido 15 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al yodosulfuron-metil.

25

Preferido 15C. El proceso de Preferido 15, 15A o 15B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

30

Preferido 16. El proceso de la invención donde la mezcla contiene mesosulfuron-metil.

Preferido 16A. El proceso de Preferido 16 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al mesosulfuron-metil.

35

Preferido 16B. El proceso de Preferido 16 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al mesosulfuron-metil.

Preferido 16C. El proceso de Preferido 16, 16A o 16B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

40

Preferido 17. El proceso de la invención donde la mezcla contiene metsulfuron-metil.

45

Preferido 17A. El proceso de Preferido 17 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al metsulfuron-metil.

Preferido 17B. El proceso de Preferido 17 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al metsulfuron-metil.

50

Preferido 17C. El proceso de Preferido 17, 17A o 17B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

55

Preferido 18. El proceso de la invención donde la mezcla contiene nicosulfuron.

Preferido 18A. El proceso de Preferido 18 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al nicosulfuron.

60

Preferido 18B. El proceso de Preferido 18 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al nicosulfuron.

Preferido 18C. El proceso de Preferido 18, 18A o 18B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

65

## ES 2 262 018 T3

Preferido 19. El proceso de la invención donde la mezcla contiene oxasulfuron.

Preferido 19A. El proceso de Preferido 19 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al oxasulfuron.

5 Preferido 19B. El proceso de Preferido 19 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al oxasulfuron.

10 Preferido 19C. El proceso de Preferido 19, 19A o 19B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 20. El proceso de la invención donde la mezcla contiene primisulfuron-metil.

15 Preferido 20A. El proceso de Preferido 20 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al primisulfuron-metil.

20 Preferido 20B. El proceso de Preferido 20 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al primisulfuron-metil.

25 Preferido 20C. El proceso de Preferido 20, 20A o 20B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 21. El proceso de la invención donde la mezcla contiene prosulfuron.

30 Preferido 21A. El proceso de Preferido 21 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al prosulfuron.

Preferido 21B. El proceso de Preferido 21 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al prosulfuron.

35 Preferido 21C. El proceso de Preferido 21, 21A o 21B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

40 Preferido 22. El proceso de la invención donde la mezcla contiene pirazosulfuron-etil.

Preferido 22A. El proceso de Preferido 22 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica relative topirazosulfuron-etil.

45 Preferido 22B. El proceso de Preferido 22 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al pirazosulfuron-etil.

50 Preferido 22C. El proceso de Preferido 22, 22A o 22B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 23. El proceso de la invención donde la mezcla contiene rimsulfuron.

55 Preferido 23A. El proceso de Preferido 23 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al rimsulfuron.

Preferido 23B. El proceso de Preferido 23 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al rimsulfuron.

60 Preferido 23C. El proceso de Preferido 23, 23A o 23B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

65 Preferido 24. El proceso de la invención donde la mezcla contiene sulfometuron-metil.

Preferido 24A. El proceso de Preferido 24 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al sulfometuron-metil.

## ES 2 262 018 T3

Preferido 24B. El proceso de Preferido 24 o 24A donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de potasio y fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

5 Preferido 25. El proceso de la invención donde la mezcla contiene sulfosulfuron.

Preferido 25A. El proceso de Preferido 25 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al sulfosulfuron.

10 Preferido 25B. El proceso de Preferido 25 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al sulfosulfuron.

15 Preferido 25C. El proceso de Preferido 25, 25A o 25B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 26. El proceso de la invención donde la mezcla contiene tifensulfuron-metil.

20 Preferido 26A. El proceso de Preferido 26 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al tifensulfuron-metil.

25 Preferido 26B. El proceso de Preferido 26 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al tifensulfuron-metil.

30 Preferido 26C. El proceso de Preferido 26, 26A o 26B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 27. El proceso de la invención donde la mezcla contiene tribenuron-metil.

35 Preferido 27A. El proceso de Preferido 27 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al tribenuron-metil.

Preferido 27B. El proceso de Preferido 27 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al tribenuron-metil.

40 Preferido 27C. El proceso de Preferido 27, 27A o 27B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 28. El proceso de la invención donde la mezcla contiene trifloxisulfuron.

45 Preferido 28A. El proceso de Preferido 28 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al trifloxisulfuron.

50 Preferido 28B. El proceso de Preferido 28 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al trifloxisulfuron.

Preferido 28C. El proceso de Preferido 28, 28A o 28B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

55 Preferido 29. El proceso de la invención donde la mezcla contiene triflusulfuron-metil.

Preferido 29A. El proceso de Preferido 29 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al triflusulfuron-metil.

60 Preferido 29B. El proceso de Preferido 29 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al triflusulfuron-metil.

65 Preferido 29C. El proceso de Preferido 29, 29A o 29B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 30. El proceso de la invención donde la mezcla contiene tritosulfuron.

## ES 2 262 018 T3

Preferido 30A. El proceso de Preferido 30 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al tritosulfuron.

5 Preferido 30B. El proceso de Preferido 30 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al tritosulfuron.

10 Preferido 30C. El proceso de Preferido 30, 30A o 30B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 31. El proceso de la invención donde la mezcla contiene cloransulam-metil.

15 Preferido 31A. El proceso de Preferido 31 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al cloransulam-metil.

Preferido 31B. El proceso de Preferido 31 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al cloransulam-metil.

20 Preferido 31 C. El proceso de Preferido 31,31A o 31B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 32. El proceso de la invención donde la mezcla contiene diclosulam.

25 Preferido 32A. El proceso de Preferido 32 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al diclosulam.

30 Preferido 32B. El proceso de Preferido 32 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al diclosulam.

35 Preferido 32C. El proceso de Preferido 32, 32A o 32B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, hidrógeno carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 33. El proceso de la invención donde la mezcla contiene florasulam.

40 Preferido 33A. El proceso de Preferido 33 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al florasulam.

Preferido 33B. El proceso de Preferido 33 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al florasulam.

45 Preferido 33C. El proceso de Preferido 33, 33A o 33B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 34. El proceso de la invención donde la mezcla contiene flumetsulam.

50 Preferido 34A. El proceso de Preferido 34 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al flumetsulam.

55 Preferido 34B. El proceso de Preferido 34 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al flumetsulam.

60 Preferido 34C. El proceso de Preferido 34, 34A o 34B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Preferido 35. El proceso de la invención donde la mezcla contiene metosulam.

65 Preferido 35A. El proceso de Preferido 35 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al metosulam.

Preferido 35B. El proceso de Preferido 35 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al metosulam.



## ES 2 262 018 T3

Preferido 35C. El proceso de Preferido 35,35A o 35B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

5 Preferido 36. El proceso de la invención donde la mezcla contiene penoxsulam.

Preferido 36A. El proceso de Preferido 36 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base inorgánica respecto al penoxsulam.

10 Preferido 36B. El proceso de Preferido 36 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base inorgánica respecto al penoxsulam.

15 Preferido 36C. El proceso de Preferido 36, 36A o 36B donde la base inorgánica contiene al menos una base seleccionada de entre carbonato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, carbonato de potasio, fosfato de potasio e hidrógeno fosfato de potasio, incluyendo sus formas hidratadas.

Las composiciones preferidas incluyen aquellas preparadas mediante los procesos preferidos de la invención.

20 La mezcla de extrusión de acuerdo con el proceso de esta invención y la composición granular dispersable en agua preparada a partir de ella puede incluir otros ingredientes activos además de los herbicidas de tipo sulfonamida. Estos otros ingredientes activos pueden incluir herbicidas, reguladores del crecimiento de la planta, protectores frente al herbicida, insecticidas, protectores frente a la alimentación por parte de insectos, miticidas, nematocidas, bactericidas y fungicidas. De forma más corriente, los otros ingredientes activos serán herbicidas o protectores frente a los herbicidas. Algunos ejemplos de herbicidas incluyen acetoclor, acifluorfen, aclonifen, alaclor, alloxidim, ametryn, amicarbazone, amitrole, anilofos, asulam, atrazine, azafenidin, beflubutamid, benazolin, benfluralin, benfuresate, bensulide, bentazone, benzobiclon, benzofenap, bifenox, bilanafos, bispiribac, bromacil, bromobutide, bromoxinil, butaclor, butafenacil, butamifos, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrole, carbetamide, carfentrazone-etil, cloramben, clorbromuron, clorflurenol-metil, cloridazon, clorotoluron, clorpropham, clorthal-dimetil, clorthiamid, cinidon-etil, cinmetilin, cletodim, clodinafop-propargil, clomazone, clomeprop, clopiralid, cumyluron, cianazina, cicloato, cicloxidim, cyhalofop-butil, 2,4-D, daimuron, 2,4-DB, dazomet, desmedipham, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclofop-metil, difenzoquat metilsulfato, diflufenican, diflufenzopyr, dimefuron, dimepiperato, dimetaclor, dimetametryn, dimetenamid, dime-  
25 tipin, dinitramine, dinoterb, diphenamid, diquat dibromuro, ditiopyr, diuron, endothal, EPTC, esprocarb, etalfuralin, etofumesate, etobenzanid, fenoxaprop-P-etil, fenrazamida, fenuron, flamprop-M, fluaizifop-butil, fluaizifop-P-butil, fluaizolato, flucarbazona, flucloralin, flufenacet, flumiclorac-pentil, flumioxazin, fluometuron, fluoroglicofen-etil, fluridone, fluorocloridone, fluroxipyr, flurtamone, fluthiacet-metil, fomesafen, glufosinate, glyphosate, haloxifop, hexazinone, imazametabenz-metil, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazetapyr, indanofan, ioxinil, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutole, isoxaclortole, lactofen, lenacil, linuron, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mefluidide, mesotrione, metamitron, metazaclor, metabenziazuron, metildymron, metobenzuron, metobromuron, metolaclor, S-metolaclor, metoxuron, metribuzin, molinate, monolinuron, naproanilide, napropamida, naptalam, neburon, norflurazon, orbencarb, oryzalin, oxadiargil, oxadiazon, oxaziclomefone, oxifluorfen, paraquat dicloruro, pe-  
30 bulate, pendimetalin, pentanoclor, pentoxazona, phenmedipham, picloram, picolinafen, piperophos, pretilaclor, prodiamine, prometon, prometryn, propaclor, propanil, propaquizafop, propazina, propham, propisoclor, propizamida, prosulfocarb, piraflufen-etil, pirazolinato, pirazoxifen, piribenzoxim, piributicarb, piridate, piriftalid, piriminobac-metil, piritiobac, quinclozac, quinmerac, quizalofop, quizalofop-P, setoxidim, siduron, simazine, simetryn, sulcotrione, sulfentrazone, 2,3, 6-TBA, tebutam, tebuthiuron, tepraloxidim, terbacil, terbumeton, terbutilazina, terbutryn, thenil-  
35 clor, thiazopyr, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, tri-alato, triaziflam, triclopyr, trietazine, trifluralin and vernolate. Algunos protectores frente a herbicidas ilustrativos incluyen benoxacor, BCS (1-bromo-4-[(clorometil)sulfonil]benceno), cloquintocet-mexyl, cyometrinil, diclormid, 2-(diclorometil)-2-metil-1, 3-dioxolano (MG 191), fenclorazole-etil, fenclorim, flurazole, fluxofenim, furilazole, isoxadifen-etil, mafenpyr-etil, metoxifenona ((4-metoxi-3-metilfenil)(3-metilfenil)-metanona), anhídrido naftálico y oxabetrinil. Son destacables las composiciones donde la razón molar de los otros ingredientes activos frente a los herbicidas de tipo sulfonamida está entre 1:100 y 100:1.

55 Son destacables los procesos de esta invención donde la mezcla de extrusión comprende sulfometuron-metil y una base que comprende fosfato de sodio, o comprende tifensulfuron-metil y una base que comprende carbonato de sodio, o comprende tribenuron-metil y una base que comprende carbonato de sodio. Otra ilustración destacable de una combinación de bases bases inorgánicas, consiste en un proceso de la presente invención donde la mezcla de extrusión comprende tribenuron-metil y una base que comprende carbonato de sodio y fosfato de sodio. También son destacables las composiciones herbicidas de tipo sulfonamida obtenidas por extrusión de pasta que preparadas mediante el proceso que se ha destacado.

60 La mezcla de extrusión de acuerdo con el proceso de la presente invención puede contener opcionalmente hasta un 95%, típicamente desde un 5 hasta un 70% y a menudo desde un 20 a un 50% en peso en base al aditivo libre de agua, de compuestos seleccionados entre entre agentes humectantes, dispersantes, lubricantes, agentes antiaglutinantes, estabilizadores químicos y diluyentes. Cualquier persona con experiencia en el campo de la técnica entenderá el propósito y la selección de estos aditivos.

65 Los agentes humectantes incluyen pero no están limitados a alquilosulfosuccinatos, lauratos, sulfato de alquilo y ésteres de fosfato, dioles acetiánicos, alcoholes etoxifluorados, siliconas etoxiladas, etoxilatos de alquifenol, benceno

## ES 2 262 018 T3

sulfonatos, benceno alquil-sustituídos, sulfonatos de alquil  $\alpha$ -olefina, naftalensulfonatos, sulfonatos de naftaleno alquil-sustituídos, condensados de sulfonatos de naftaleno y sulfonatos de naftaleno alquil-sustituídos con formaldehído, y alcohol etoxilatos. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 10% (por ejemplo, de un 0.1 a un 5%) en peso de agente humectante sin tener en cuenta el agua. Las composiciones preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden contener cantidades considerablemente mayores de agentes humectantes (por ejemplo, hasta alrededor del 90% en peso) si las cantidades de ingredientes activos y base se limitan de forma correspondiente para acomodar la cantidad de agente humectante.

Los dispersantes incluyen pero no están limitados a sales de sodio, calcio y amonio de ligninsulfonatos (opcionalmente polietoxilados); sales de sodio y amonio de copolímeros anhídrido maleico; sales de sodio de ácido fenolsulfónico condensado; y condensados de sulfonato de naftaleno-formaldehído. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 10% (por ejemplo, desde un 0.1 a un 5%) en peso, sin tener en cuenta el agua, de dispersantes. Los ligninsulfonatos como el lignosulfonato de sodio son particularmente útiles para el proceso y la composición de la invención.

Los lubricantes incluyen pero no están limitados a polivinilpirrolidona, polivinilalcohol y polietilén óxido. Tienen un peso molecular promedio mayor de 50,000, una temperatura de flujo fundido de al menos 98°C, y no se comportan como surfactantes. Se prefiere el polietilén óxido. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 3% (por ejemplo, desde un 0.01 hasta un 2%) en peso, sin tener en cuenta el agua, del lubricante. Niveles más altos son menos deseables, ya que pueden hacer más lento el proceso de desintegración del gránulo.

Los agentes antiaglutinantes previenen el aglutinamiento de los gránulos, que puede ocurrir durante el almacenamiento en un almacén donde la temperatura sea elevada. Las bases inorgánicas como fosfatos de sodio y amonio utilizadas para proporcionar los equivalentes de base también pueden ayudar a prevenir el aglutinamiento de los gránulos. Tal como se hace referencia aquí, el término “agente antiaglutinante” no incluye bases inorgánicas con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre de sulfonamida. Los agentes antiaglutinantes incluyen, pero no están limitados a, fosfato de sodio y amonio que no tengan un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto que el componente ácido libre de la sulfonamida (por ejemplo, dihidrógeno fosfato de sodio), acetato de sodio, hidróxido de magnesio (todos los hidratos opcionales), cloruro de calcio anhidro, tamices moleculares, alquilosulfosuccinatos de sodio, óxidos de calcio y bario. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 10% (por ejemplo, desde el 0.1 hasta el 5%) en peso, sin tener en cuenta el agua, del agente antiaglutinante.

Los estabilizantes químicos previenen la descomposición del ingrediente activo durante el almacenamiento. Las bases inorgánicas como fosfato de litio, sodio y potasio utilizados para proporcionar los equivalentes de base también pueden ayudar a prevenir la descomposición del ingrediente activo. Tal como se hace referencia aquí, el término “estabilizante químico” no incluyen las bases inorgánicas con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre de sulfonamida. Los estabilizantes químicos incluyen, pero no están limitados a, fosfato de litio, sodio y potasio que no tengan un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre de sulfonamida (por ejemplo, dihidrógeno fosfato de sodio); sulfatos de metales alcalinotérreos y metales de transición como magnesio, zinc, aluminio y hierro; cloruro y óxido de calcio; y anhídrido bórico. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 10% (por ejemplo, desde el 0.1 hasta el 5%) en peso, sin tener en cuenta el agua, de estabilizante químico.

Los diluyentes, que incluyen pero no están limitados a aglutinantes y compuestos de relleno, pueden ser solubles o insolubles en agua. Las bases inorgánicas como los fosfatos de metales alcalinos utilizados para proporcionar los equivalentes de base también pueden actuar como aglutinantes o compuestos de relleno. Tal como se utiliza aquí, el término “diluyente” no incluye las bases inorgánicas con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre de sulfonamida. Los diluyentes solubles en agua pueden ser, por ejemplo, sales o carbohidratos que se disuelven rápidamente en agua; algunos ejemplos no limitantes incluyen fosfatos de metales alcalinos que no tengan un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre de sulfonamida (por ejemplo, hidrógeno fosfato de sodio), fosfatos de alcalinotérreos, sulfatos de sodio, potasio, magnesio y zinc, cloruro de sodio y potasio, sorbitol, benzoato de sodio, lactosa y sucrosa. Los diluyentes insolubles en agua incluyen, pero no están limitados a arcillas, sílices sintéticas y diatomáceas, silicatos de calcio y magnesio, dióxido de titanio, óxido de aluminio, calcio y zinc, carbonato de calcio y magnesio, sulfato de sodio, potasio, calcio y bario, y carbón. Se prefieren los diluyentes solubles en agua. Son destacables las composiciones que contienen hasta un 85% (por ejemplo, desde el 5 hasta el 70%) en peso, sin tener en cuenta el agua, de diluyente. Los diluyentes preferidos en el proceso y la composición de la invención son los sacáridos, incluyendo monosacáridos (por ejemplo, glucosa) y disacáridos (por ejemplo, lactosa, sucrosa), en una cantidad desde alrededor del 0.5 hasta alrededor del 50% en peso sin tener en cuenta el agua. Se prefieren en particular los disacáridos como lactosa y sucrosa.

En la preparación de la mezcla de extrusión, los otros componentes de la mezcla se mezclan típicamente para formar una composición homogénea antes de la adición del agua para convertir la mezcla en una pasta tratable por extrusión. Se destaca una composición sólida (por ejemplo, un polvo) que contiene desde el 2 hasta el 90% en peso sin tener en cuenta el agua de uno o más ingredientes activos que contienen al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida; desde el 0.5 hasta el 94% en peso sin tener en cuenta el agua de un sacárido, preferiblemente un disacárido como lactosa o sucrosa; desde un 1 hasta un 20% en peso sin tener en cuenta el agua de un componente surfactante que contiene preferiblemente un dispersante, por ejemplo un dispersante de tipo ligninsulfonato (por ejemplo,

## ES 2 262 018 T3

lignosulfonato de sodio), y opcionalmente un agente humectante, por ejemplo una sal de sulfato de laurilo (por ejemplo, sulfato de lauril sodio); y al menos alrededor de un 50% equivalente de base seleccionada de entre equivalentes de base inorgánica con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el mayor pKa del componente ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida; donde al menos un 10% del contenido del herbicida de tipo sulfonamida en la composición se halla en la forma de ácido libre. Dicha composición sólida que contienen sacárido puede contener de forma opcional ingredientes adicionales; la suma del% en peso de todos los ingredientes en dicha composición suma un total del 100% sin tener en cuenta el agua.

Las mezclas homogéneas no húmedas pueden molerse, si se considera necesario, para formar un polvo para la extrusión. El tamaño de las partículas en el polvo para la extrusión puede variar considerablemente y todavía proporcionar, de acuerdo con el proceso de la presente invención, una composición de tipo sulfonamida que posea una buena dispersibilidad, eficacia herbicida y unas buenas propiedades de limpieza del equipamiento de pulverización.

Típicamente, después del molido, el polvo para la extrusión tiene un tamaño medio de partículas menor de alrededor de 60 micras ( $\mu\text{m}$ ), y para al menos un 90% de las partículas es menor de alrededor de 300 micras, donde el tamaño de partícula es el diámetro esférico equivalente de la partícula, es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. El molido utilizando equipamientos tales como un molino de martillos pueden proporcionar típicamente polvos considerablemente finos, que pueden aumentar la velocidad de dispersión o mejorar otras propiedades de las composiciones de sulfonamida preparadas mediante el presente proceso. El tamaño medio de partícula es la media del momento del volumen, que también recibe el nombre de media del volumen y media de De Broucker, para las partículas en el polvo para la extrusión. En referencia a la distribución del tamaño de partículas del polvo, los porcentajes de partículas también son en base al volumen (por ejemplo, "al menos el 90% de las partículas son menores de alrededor de 300 micras" significa que al menos el 90% del volumen agregado de las partículas consiste en partículas que tienen diámetros esféricos equivalentes menores de alrededor de 300 micras). Los principios del análisis del tamaño de partículas son bien conocidos por aquellos con experiencia en el campo de la técnica; para consultar un artículo técnico que proporciona un resumen, ver A. Rawle, "Basic Principles of Particle Size Analysis" (documento MRK034 publicado por Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK). Las distribuciones del volumen de partículas en polvos pueden medirse fácilmente mediante técnicas como Dispersión de Luz Láser de Ángulo Bajo (Low Angle Laser Light Scattering) (conocido también como LALLS y Difracción de Láser), que se basa en el hecho de que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Algunos instrumentos que se pueden adquirir comercialmente apropiados para el análisis de la distribución de volumen de partículas en polvos utilizando LALLS incluyen el Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Se prefiere el proceso de esta invención en el cual el polvo para la extrusión tiene un tamaño medio de partícula menor de alrededor de 30 micras, más preferiblemente menor de alrededor de 20 micras y todavía más preferiblemente menor de alrededor de 15 micras, y en el cual al menos el 90% de las partículas son menores de alrededor de 100 micras, más preferiblemente menores de alrededor de 40 micras y todavía más preferiblemente menores de alrededor de 30 micras.

De forma alternativa, el molido de los componentes se puede llevar a cabo separadamente antes de su incorporación a la mezcla. En algunos casos, es suficiente con moler solo los componentes insolubles en agua. Entre los molinos adecuados se incluyen, sin estar limitados a, molinos rotatorios de alta velocidad de laboratorio, como el Techmar® A 10 Analytical Mill, y molinos de martillos de escala comercial y molinos de clasificación por aire, como los fabricados por Hosokawa Micron Powder Systems, Summit, NJ.

Para fabricar la mezcla apropiada para el proceso de extrusión, se añade agua para formar una pasta tratable por extrusión. La mezcla de los componentes secos se añade típicamente en un mezclador de baja o moderada fuerza de cizalla, o amasadora, mojada con agua y mezclada hasta que se obtiene una pasta extrudible. El agua se puede añadir bien como un spray o como una corriente. Típicamente, se requiere de un 5 a un 50% de agua en base al peso de la mezcla seca de componentes (es decir, de 5 a 50 partes de agua a 100 partes en peso de la mezcla de componentes secos) para producir una pasta extraíble. De forma alternativa, se pueden añadir al agua ingredientes solubles en agua. Algunos de los ingredientes solubles en agua que se pueden añadir incluyen por ejemplo, pero sin estar limitados a, otros solventes volátiles como alcoholes de bajo peso molecular (por ejemplo, metanol, etanol e isopropanol), así como ingredientes de la formulación no volátiles descritos anteriormente (por ejemplo, agentes humectantes, dispersantes, lubricantes, agentes antiaglutinantes, estabilizadores químicos y diluyentes) que sean solubles en agua. Además, parte o todos los ingredientes de los equivalentes de base inorgánica en la mezcla pueden disolverse primero en agua. Típicamente el agua que se añade no contiene ingredientes solubles en agua distintos de las impurezas que se encuentran normalmente en el agua corriente (es decir, potable). Entre las mezclas apropiadas se incluyen, sin estar limitadas a, procesadores de alimentos, mezcladores de brazo sigma (como un "Kneadermaster" fabricado por The Patterson Foundry & Machine Co., East Liverpool, OH), moldeadoras rotativas y amasadoras continuas (como aquellas que se pueden adquirir de LCI Corporation, Charlotte, NC.).

La extrusión se lleva a cabo haciendo pasar la pasta a través de una extrusora de pasta para producir el extrudato (una cinta extraída húmeda). Algunos ejemplos de extrusoras de pasta incluyen, sin estar limitadas a, extrusoras de cesta, extrusoras radiales, y extrusoras de cúpula; como las que se pueden adquirir de LCI Corporation, Charlotte, NC. La extrusora se equipa con una boquilla o una pantalla, con agujeros de diámetro típicamente desde 0.3 a 3 mm, preferiblemente desde 0.5 a 1.5 mm y todavía más preferiblemente desde 0.7 a 1.0 mm.

Seguidamente se seca el extrudato. Se puede utilizar una amplia variedad de métodos de secado para secar el extrudato. Algunos métodos de secado convencionales incluyen bandejas, por rotación, de lecho fluido y de lecho fluido con

vibración. Los métodos de secado que someten al extrudato a vibración, rotación u otras formas de agitación también servirán para romper la cinta extraída en longitudes más cortas y, finalmente, en gránulos que pueden ser dispensados mediante medición volumétrica. Se prefiere el secado mediante lecho fluído, ya que la fluidización aumentará la fractura de las cintas extraídas sometidas al proceso de secado debido al impacto en los gránulos discretos. Se prefiere especialmente el secado mediante lecho fluído con vibración. El secado a niveles de humedad menores del 5% (preferiblemente menos del 3%) medido mediante balance de humedad, como el que se puede adquirir de Mettler, Inc., Toledo, OH, produce gránulos endurecidos sin adhesión. Se prefieren gránulos endurecidos y no pegajosos, ya que tienen una menor tendencia a la aglomeración. Temperaturas de secado mayores que alrededor de 40°C, preferiblemente al menos 60°C, pero que no superen los 110°C y que típicamente no excedan los 90°C, producen de forma eficiente los niveles de humedad requeridos.

Antes del empaquetamiento y la utilización, los gránulos extruídos secos se pasan típicamente por un tamiz para eliminar partículas finas y cualquier fragmento aglomerado, así como posiblemente romper los gránulos extraídos en tamaños más pequeños. Así pues, el proceso de esta invención puede comprender además una etapa de tamizado del extrudato seco. La composición de los gránulos con longitudes apropiadas para la dispersión por medición volumétrica se puede obtener rompiendo los gránulos secos utilizando un proceso de tamizado para obtener una distribución de longitudes desde alrededor de 0.3 hasta alrededor de 7 mm, preferiblemente desde alrededor de 0.5 hasta alrededor de 5 mm y todavía más preferiblemente desde alrededor de 0.7 hasta alrededor de 4 mm. De forma alternativa los gránulos secos se pueden romper utilizando un tamiz centrífugo tal como se describe en la U. S. Patent No. 6.270.025 para producir distribuciones de longitudes que son especialmente apropiadas para la preparación de mezclas homogéneas tal como se describe en la U. S. Patent No. 6.022.552. Además de tener unas propiedades de limpieza del tanque de pulverización significativamente mejoradas, se ha descubierto que las formulaciones preparadas a partir de mezclas que contienen al menos alrededor de un 50% equivalente de una base de acuerdo con el proceso de la presente invención también proporcionan un control de las malas hierbas sustancialmente mejor bajo ciertas circunstancias que otras formulaciones preparadas a partir de mezclas que contienen menor cantidad o nada de base. Ya que el control de las malas hierbas tiene un límite del 100%, las formulaciones de esta invención tendrán un mayor control de las malas hierbas en circunstancias donde dichas otras formulaciones proporcionen un control mucho menor del 100%. Estas circunstancias incluyen el tratamiento de especies de malas hierbas difíciles de controlar, que solo se pueden suprimir en lugar de ser controladas de forma eficiente por dichas otras formulaciones. La mejor eficacia herbicida de las formulaciones de esta invención también puede observarse en el control sobre especies de malas hierbas que son fáciles de tratar con bajos niveles de aplicación, para los cuales dichas otras formulaciones sólo proporcionan supresión.

Otras circunstancias donde las formulaciones de esta invención pueden proporcionar un control de las malas hierbas significativamente mejorado incluyen aplicaciones utilizando volúmenes de pulverización relativamente pequeños. Las formulaciones de la presente invención pueden no necesitar la adición de surfactantes suplementarios líquidos al espray además de aquellos incluidos en la formulación, aunque la adición de dichos surfactantes puede también ser beneficiosa para el control de las malas hierbas mediante las formulaciones de la presente invención.

Sin más elaboración, se cree que una persona con experiencia en el campo de la técnica utilizando la descripción precedente puede utilizar la presente invención en toda su extensión. Los siguientes Ejemplos son, así pues, meramente ilustrativos y no son limitantes para la revelación en ningún modo.

### Ejemplos analíticos

#### Ejemplo Analítico 1

##### *Ejemplo ilustrativo para el procedimiento de determinación del pKa de un herbicida de tipo sulfonamida*

Se prepara una solución tampón de reserva disolviendo acetato de sodio trihidrato (6.8 g), fosfato de sodio decahidrato (19.0 g) y borato de sodio decahidrato (19.1 g) en agua altamente purificada (500 mL). Esta solución tampón de reserva se diluye típicamente 100 veces con agua altamente purificada para dar una solución tampón de prueba 0.001 M que tiene un pH entre pH 9 y pH 10. Si se considera necesario, se puede preparar una concentración más alta del tampón. Se prepara una solución de reserva del herbicida de tipo sulfonamida en un disolvente orgánico, preferiblemente un disolvente miscible con agua como acetona. La concentración de la solución de reserva no debería exceder el menor valor entre 1M o la mitad de la concentración de saturación del disolvente orgánico utilizado.

Se utiliza un espectrofotómetro de luz UV/visible equipado con control de temperatura capaz de mantener la temperatura a la temperatura de prueba (por ejemplo, 20°C) para obtener los espectros de la sulfonamida a diferentes valores de pH. La solución tampón de prueba 0.001 M se utiliza como referencia. Los espectros se recogen para alícuotas de la solución de reserva de sulfonamida añadida a una solución de ácido clorhídrico (pH < 2) y una solución de hidróxido de sodio (pH > 10) respectivamente. La longitud de onda analítica óptima, a la cual las formas ácida y básica (sal) de la sulfonamida difieren la una de la otra de forma apreciable en la absorbancia se registra y se utiliza para subsiguientes análisis. Se añade una alícuota de la solución de sulfonamida de reserva a un matraz y el disolvente se evapora bajo nitrógeno. Se añade solución tampón (0.001 M, 100 mL) al matraz, y la mezcla se agita magnéticamente para formar la solución de prueba. El pH se mide utilizando un medidor de pH calibrado capaz de resolver diferencias de 0.1 unidades de pH o menos. El pH de la solución de prueba se ajusta aproximadamente a pH 2 utilizando ácido clorhídrico, y a continuación se añade una solución de hidróxido sódico en porciones para obtener un cambio de alrededor de 0.5 o menos unidades de pH por porción hasta un pH de 10 a 12, y la absorbancia UV/visible

## ES 2 262 018 T3

se mide como función del cambio en pH en la longitud de onda analítica. Se realiza un análisis de regresión basado en un modelo no lineal de mínimos cuadrados para una representación de la absorbancia respecto al pH para determinar el pH al cual el ácido libre de la sulfonamida y la sal de sulfonamida están presentes en cantidades equimolares; este pH es el pKa de la sulfonamida. Preferiblemente la prueba se repite para asegurar precisión.

### 5 Ejemplo Analítico 2

*Proceso ilustrativo para la determinación de la solubilidad de un herbicida de tipo sulfonamida en un tampón de pH 7*

10 Se prepara una solución tampón de pH 7 de reserva añadiendo una solución de hidróxido sódico acuoso (0.1 M, 145 mL) a una solución de fosfato de dihidrógeno potasio acuoso (0.1 M, 250 mL), y seguidamente se añade suficiente agua destilada para ajustar el volumen final a 500 mL.

15 Se añade al menos 1 vez hasta alrededor de 5 veces la cantidad de sulfonamida que se necesita para la saturación a un recipiente para el mezclado que contiene solución tampón de reserva a la temperatura de prueba (por ejemplo, 20°C). La mezcla se agita magnéticamente a oscuras mientras se mantiene a la temperatura de prueba. Se toman muestras periódicamente para el análisis. Se centrifugan muestras utilizando una centrifuga de alta velocidad de temperatura controlada a la temperatura de prueba durante alrededor de 20 minutos a  $\geq 12000G$  para eliminar las partículas suspendidas. Se toma una alícuota de cada sobrenadante para someterla a análisis.

20 La concentración de sulfonamida en el sobrenadante se determina mediante el método de cromatografía líquida de alta (HPLC), apropiado para la sulfonamida en particular. Típicamente, el HPLC utilizará una columna cromatográfica de fase inversa y detección por UV. El método debería incluir la preparación de curvas de mejor ajuste de calibración en base a al menos tres estándares utilizando análisis de regresión lineal. Además, el pH del sobrenadante se mide utilizando un medidor de pH calibrado capaz de resolver diferencias de 0.1 o menos unidades de pH para verificar que el pH es de 7. Se toman sucesivamente muestras del recipiente de mezclado y se analizan hasta que tres muestras sucesivas muestren poca o ninguna variación en la concentración. Preferiblemente la prueba se repite para asegurar precisión.

### 30 Ejemplos del proceso de formulación

Las formulaciones se prepararon combinando ingredientes en los porcentajes indicados para fabricar de 20 a 50 gramos de mezcla sin humedad. A menos que se especifique de otro modo, las formulaciones contenían un 50% de herbicida de tipo sulfonamida, un 0.5% de Supralate<sup>®</sup> ME Dry (lauril sulfato de sodio, distribuido por Witco Inc., Greenwich, CT), un 5% de Reax<sup>®</sup> 88B (lignosulfonato de sodio, distribuido por Westvaco Corp., N. Charleston Heights, SC), y una base inorgánica en la cantidad necesaria para que de el equivalente de base indicado (respecto al herbicida de tipo sulfonamida) en la composición final. Para equilibrar la composición de la formulación se añadió sucrosa y/o lactosa monohidrato. La mezcla se mezcló y se molió en un molino rotatorio de alta velocidad. La mezcla molido (de 10 a 15 g) y agua (de 2 a 5 mL) se combinaron utilizando como mezclador el molino rotatorio a una velocidad más baja para formar una pasta, que seguidamente se sometió a extrusión a través de una válvula de 1.0 mm. El extrudato húmedo se secó a 70°C en un horno de vacío y a continuación se pasó por un tamiz a través de pantallas de 0.71-2 mm para obtener el producto en forma de gránulos. La composición de las formulaciones de ejemplo se resume en la Tabla 1.

45 **TABLA 1**  
*Resumen de las Formulaciones Ejemplo*

50 Ej.	Ingrediente herbicida de tipo sulfonamida	Sulfonamida (%)	Supralate ME (%)	Reax 88B (%)	Sucrosa (%)	Lactosa (*) (%)	Ingrediente Base	Base (%)
55 1	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	43.5	Ninguno	-
2	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	34.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	9.0
60 3	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	6.5	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	37.0
4	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	36.5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7.0
5	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	16.5	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27.0
65 6	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	40.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4
7	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	29.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14.0

## ES 2 262 018 T3

TABLA 1 (continuación)

Ej.	Ingrediente herbicida de tipo sulfonamida	Sulfonamida (%)	Supralate ME (%)	Reax 88B (%)	Sucrosa (%)	Lactosa (*) (%)	Ingrediente Base	Base (%)
8	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	36.5	KHCO <sub>3</sub>	7.0
9	Thifensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	1.0	17.5	KHCO <sub>3</sub>	26.0
10	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	3.0	41.5	Ninguno	-
11	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	3.0	38.6	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (**)	2.9
12	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	3.0	35.9	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (**)	5.6
13	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	3.0	30.1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (**)	11.4
14	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	3.0	19.1	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (**)	22.4
15	Sulfometuron-metil	36.5	0.4	3.6	2.2	24.5	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (**)	32.8
16	Sulfometuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	0.5	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45.0
17	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	44.5	Ninguno	-
18	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	41.1	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4
19	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	37.8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.7
20	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	31.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13.0
21	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	18.5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.0
22	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	44.5	Ninguno	-
23	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	37.8	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.7
24	Bensulfuron-metil	50.0	0.5	5.0	0.0	18.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.5

(\*) El porcentaje en peso también incluye el agua de hidratación y las impurezas técnicas en las formulaciones.

(\*\*) El Na<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> se añadió en la forma de dodecahidrato, pero la cantidad que se da en la lista se calcula en base al equivalente anhidro.

Las composiciones granulares se evaluaron mediante la siguiente prueba de limpieza para determinar el residuo de herbicida de tipo sulfonamida que podría permanecer potencialmente en los depósitos orgánicos de un tanque de pulverización.

### *Procedimiento de prueba de limpieza en el laboratorio*

La prueba se llevó a cabo dispersando en agua una muestra de la composición granular para producir una concentración que se utiliza normalmente cuando se aplica un herbicida: 600 ppm para el thifensulfuron-metil y 350 ppm para el sulfometuron-metil, bensulfuron-metil y tribenuron-metil. La cantidad apropiada de gránulos se añadió a agua corriente (300 mL) en un vaso de precipitados y se agitó magnéticamente durante 2 minutos. Después de la agitación, se añadió Tilt® 250 (1.5 mL, formulación de propiconazol, que se puede adquirir comercialmente de Syngenta, Basilea, Suiza). A continuación la mezcla se agitó durante otros 2 minutos, después de los cuales la dispersión resultante se dispersó en tres alícuotas de 100 mL a botellas de polietileno de 4 oz (118 mL). Las botellas se taparon, se invirtieron dos veces y se dejaron reposar durante toda la noche.

Después de reposar durante toda la noche, cada botella individual se invirtió dos veces y se vertió el contenido líquido. Se añadió agua corriente (10 mL) y la botella se invirtió hasta que todos los sedimentos se suspendieron de nuevo, y entonces los contenidos se vertieron. Se añadió agua corriente (100 mL) y la botella se invirtió dos veces y se dejó reposar sin tocarla durante 10 minutos. La botella se invirtió dos veces más y los contenidos se vertieron. Se añadió acetonitrilo (10 mL) a la botella para extraer los materiales restantes. La solución de acetonitrilo se analizó mediante

## ES 2 262 018 T3

cromatografía líquida de fase inversa con detección por UV. El grado de limpieza (la concentración de herbicida de tipo sulfonamida en la solución de acetonitrilo) se da en ppm en la Tabla 2 que se muestra a continuación. Los valores de limpieza más bajos indican una limpieza más efectiva que los valores más altos. La prueba de limpieza se repitió dos veces para los ejemplos de formulación 1, 10 y 17, que no contenían base, y los dos grupos de resultados se muestran por separado.

TABLA 2

*Resumen de las formulaciones evaluadas utilizando la prueba de limpieza*

Ej.	Ingrediente herbicida de tipo sulfonamida	Sulfonamida (%)	Ingrediente Base	Base (%)	% Equivalente de Base respecto a S.U. aproximado	Grado de limpieza (como ppm S.U.)
1	Thifensulfuron-metil	50.0	Ninguno	-	0	203, 150
2	Thifensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	9.0	49	2
3	Thifensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	37.0	202	0
4	Thifensulfuron-metil	50.0	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7.0	51	66
5	Thifensulfuron-metil	50.0	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	27.0	197	4
6	Thifensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4	50	9
7	Thifensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14.0	204	0
8	Thifensulfuron-metil	50.0	KHCO <sub>3</sub>	7.0	54	3
9	Thifensulfuron-metil	50.0	KHCO <sub>3</sub>	26.0	201	0
10	Sulfometuron-metil	50.0	Ninguno	-	0	2800, 310
11	Sulfometuron-metil	50.0	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.9	13	280
12	Sulfometuron-metil	50.0	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5.6	25	270
13	Sulfometuron-metil	50.0	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11.4	50	290
14	Sulfometuron-metil	50.0	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	22.4	99	50
15	Sulfometuron-metil	36.5	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	32.8	197	1
16	Sulfometuron-metil	50.0	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45.0	198	2
17	Bensulfuron-metil	50.0	Ninguno	-	0	330, 190
18	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3.4	26	190
19	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.7	51	220
20	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	13.0	100	120
21	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	26.0	199	6
22	Bensulfuron-metil	50.0	Ninguno	-	0	70
23	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.7	50	5
24	Bensulfuron-metil	50.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.5	198	0

## ES 2 262 018 T3

Los Ejemplos de Formulación 1, 10, 17 y 22 ilustran composiciones herbicidas de tipo sulfonamida granulares de extrusión de pasta convencionales que contienen poca o ninguna base inorgánica. Tal como se puede ver en los datos de la Tabla 2, las composiciones granulares preparadas de acuerdo al proceso de la presente invención que contienen alrededor de un 50 por ciento equivalente de base resultaron en niveles de herbicida de tipo sulfonamida recuperados en la solución de lavado de acetonitrilo mucho más bajos cuando el herbicida de tipo sulfonamida era thifensulfuron-metil; el carbonato de sodio fue particularmente eficaz en base a un % en peso en el proceso de la presente invención para producir una composición de thifensulfuron-metil con bajo residuo. Para el tribenuron-metil, un 50 por ciento de equivalente de base proporcionó un efecto muy sustancial. Para sulfometuron-metil y bensulfuron-metil, se necesitó alrededor de un 100 por cien de equivalente de base para alcanzar un efecto sustancial, e incrementar la cantidad de base hasta alrededor de 200 por cien de equivalente redujo el residuo a niveles insignificantes. Ello indica que las composiciones granulares preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención puede resultar en residuos de sulfonamida significativamente menores en el equipamiento de pulverización.

### Ejemplos de prueba de los herbicidas

#### Preparación de la Formulación

Se prepararon muestras de las formulaciones de los Ejemplos 1, 5 y 7 (thifensulfuron-metil) y de los Ejemplos 22 y 24 (tribenuron-metil) se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en la sección de Ejemplos del Proceso de Formulación.

#### Bioensayo en Invernadero

Las distintas formulaciones de thifensulfuron-metil y tribenuron-metil se evaluaron en pruebas separadas en *Convolvulus arvensis* L. (correhuela) y *Galium aparine* L. (galio). Ambas especies se plantaron aproximadamente a una profundidad de 1 a 2 cm en macetas de plástico de 15 cm. Una vez apareció, el *Convolvulus arvensis* se entresacó en dos plantas, y el *Galium aparine* se entresacó en tres plantas. Las macetas contenían un medio de crecimiento sintético (medio de macetas Redi-Earth®, Scotts-Sierra Horticultural Products Company, Marysville, OH 43041) y se regaron y fertilizaron para conseguir un crecimiento rápido. Unas luces de haluro metálico que proporcionaban  $160 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$  de radiación activa fotosintética suplementaron la intensidad natural durante un fotoperiodo de 16 h cuando la intensidad de la luz era menor de  $500 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{s}$ . La temperatura diurna fue de  $28 \pm 2^\circ\text{C}$  y la temperatura nocturna fue de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ . El *Convolvulus arvensis* y el *Galium aparine* fueron de 10 a 13 cm y de 4 a 6 cm, respectivamente.

Las mezclas de pulverización se hicieron con agua desionizada a temperatura ambiente. Los tratamientos se pulverizaron en un volumen de 94 L/ha aproximadamente una hora después de la preparación. Los tratamientos se replicaron cuatro veces y se aplicaron con una boquilla de chorro plano (modelo TeeJet® chorro plano SS8001E, Spraying Systems Co., Wheaton, IL, 60188) a una altura de 51 cm con una presión de pulverización ajustada a 138 kPa. El surfactante cetareth-25 (polietilén glicol éter del alcohol cetearilo (mezcla de alcoholes cetilo y estearilo) que contiene un promedio de 25 unidades de etilén glicol) se utilizó a un 0.1% del volumen de pulverización allí donde se indica. Los brotes de las plantas se pesaron 15 días después del tratamiento, y la inhibición en el peso de los tallos recién cortados se comparó con el de las plantas sin tratar. Las medias, expresadas como porcentaje de inhibición, se listan en la Tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)



ES 2 262 018 T3

TABLA 3

Comparación de la actividad de las formulaciones de thifensulfuron-metil y tribenuron-metil sobre *Convolvulus arvensis* y el *Galium aparine* con y sin un 0.1% en peso de surfactante no iónico, cetareth-25

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Herbicida	Razón (g.a.i/ha)	Formulación	Surfactante no iónico	% de inhibición del convolvulus	% de inhibición de galium
thifensulfuron-metil	15	Ej. 1	Ninguno	35	87
			Cetareth-25	84	97
		Ej. 5	Ninguno	72	89
			Cetareth-25	91	98
		Ej. 7	Ninguno	69	88
			Cetareth-25	94	96
	45	Ej. 1	Ninguno	61	94
			Cetareth-25	89	97
		Ej. 5	Ninguno	79	92
			Cetareth-25	94	99
		Ej. 7	Ninguno	78	96
			Cetareth-25	95	98
tribenuron-metil	15	Ej. 22	Ninguno	81	61
			Cetareth-25	88	92
		Ej. 24	Ninguno	84	83
			Cetareth-25	90	94
	45	Ej. 22	Ninguno	78	90
			Cetareth-25	92	96
		Ej. 24	Ninguno	89	91
			Cetareth-25	93	96

50

55

60

65

Tal como se puede ver en los resultados que se muestran en la Tabla 3, las formulaciones de thifensulfuron-metil de extrusión de pasta preparadas a partir de las mezclas que contienen base de acuerdo con el proceso de la presente invención (es decir, los Ejemplos de Formulación 5 y 7) proporcionaron un control mucho mejor sobre *Convolvulus arvensis* que la formulación de comparación preparada a partir de una mezcla sin base añadida (es decir, el Ejemplo de Formulación 1). Mientras que añadir el surfactante cetareth-25 a la solución de pulverización aumentó la eficacia en comparación del Ejemplo de Formulación 1, el surfactante también aumentó además la eficacia de los Ejemplos de Formulación 5 y 7, así que los mejores resultados para el control de *Convolvulus arvensis* se obtuvo utilizando el cetareth-25 con los Ejemplos de Formulación 5 y 7 preparado de acuerdo con el proceso de esta invención. También se puede ver en los resultados que se muestran en la Tabla 3, las formulaciones de tribenuron-metil obtenidas por extrusión de pasta preparadas a partir de mezclas que contienen base de acuerdo con el proceso de esta invención (es decir, el Ejemplo de Formulación 24) mientras que un control mucho mejor de *Convolvulus arvensis* en ambos niveles de aplicación probados, y un control de *Galium aparine* mucho mejor a un nivel de aplicación más bajo (15 g a.i./ha) que las formulaciones de comparación preparadas a partir de una mezcla sin base añadida (es decir, el Ejemplo de Formulación 22). La eficacia de ambas formulaciones de tribenuron-metil se incrementó añadiendo el surfactante cetareth-25 a la solución de pulverización. En este experimento de bioensayo las formulaciones preparadas de acuerdo con el proceso de la presente invención mostraron la mayor ventaja sobre las malas hierbas que no eran controladas apropiadamente por las formulaciones de comparación a los niveles de aplicación probados. Los resultados demostraron otros beneficios destacables además de unas mejores propiedades de limpieza del equipo de pulverización preparadas de acuerdo al proceso de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de una composición herbicida de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta que comprende
- (a) la preparación de una mezcla que contiene
- 10 (i) desde un 2 a un 90% en peso sin tener en cuenta el agua de uno o más ingredientes activos que contiene al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida;
- 15 (ii) desde un 0 a un 95% en peso sin tener en cuenta el agua de uno o más aditivos seleccionados de entre el grupo consistente en agentes humectantes, dispersantes, lubricantes, agentes antiaglutinantes, estabilizadores químicos y diluyentes; y
- 20 (iii) al menos alrededor de un 50% equivalente de base seleccionado de entre equivalentes de base inorgánica con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida; donde la suma de los porcentajes en peso de todos los ingredientes en la mezcla suman un total del 100% sin tener en cuenta el agua; y
- (iv) agua suficiente para convertir la mezcla en una pasta extruible;
- (b) extrusión de la mezcla preparada en (a) a través de una boquilla o una pantalla para formar un extrudato; y
- 25 (c) secado del extrudato.
2. El proceso de la Reivindicación 1 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 75% equivalente de base.
3. El proceso de la Reivindicación 2 donde la mezcla contiene al menos alrededor de un 100% equivalente de base.
- 30 4. El proceso de la Reivindicación 1 donde la base contiene una base inorgánica seleccionada de entre el grupo consistente en hidrógeno carbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrógeno fosfato de sodio, fosfato de sodio, hidrógeno carbonato de potasio, carbonato de potasio, hidrógeno fosfato de potasio y fosfato de potasio.
- 35 5. El proceso de la Reivindicación 4 donde la base contiene una base inorgánica seleccionada de entre el grupo consistente en carbonato de sodio, fosfato de sodio, carbonato de potasio y fosfato de potasio.
6. El proceso de la Reivindicación 5 donde la base contiene carbonato de sodio.
- 40 7. El proceso de la Reivindicación 5 donde la base contiene fosfato de sodio.
8. El proceso de la Reivindicación 7 donde el fosfato de sodio está en la forma del dodecahidrato.
9. El proceso de la Reivindicación 1 donde la mezcla contiene desde alrededor del 0.5 hasta alrededor del 50% en peso, sin tener en cuenta el agua, de un sacárido.
- 45 10. El proceso de la Reivindicación 1 donde al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida se selecciona de entre el grupo consistente en amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron-metil, clorimuron-etil, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron-metil, etoxisulfuron, flupyrsulfuron-metil, flazasulfuron, foramsulfuron, halosulfuron-metil, imazosulfuron, yodosulfuron-metil, mesosulfuron-metil, metsulfuron-metil, nicosulfuron, oxasulfuron, primisulfuron-metil, prosulfuron, pirazosulfuron-etil, rimsulfuron, sulfometuron-metil, sulfosulfuron, tifensulfuron-metil, triasulfuron, tribenuron-metil, trifloxisulfuron, triflusulfuron-metil, tritosulfuron, cloransulam-metil, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam y penoxsulam.
- 50 11. El proceso de la Reivindicación 10 donde al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida se selecciona de entre el grupo consistente en azimsulfuron, bensulfuron-metil, clorimuron-etil, clorsulfuron, etametsulfuron-metil, flupyrsulfuron-metil, metsulfuron-metil, nicosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron-metil, tifensulfuron-metil, tribenuron-metil y triflusulfuron-metil.
- 55 12. El proceso de la Reivindicación 1 donde al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida es sulfometuron-metil y la base contiene fosfato de sodio.
- 60 13. El proceso de la Reivindicación 1 donde al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida es tifensulfuron-metil y la base contiene carbonato de sodio.
- 65 14. El proceso de la Reivindicación 1 donde al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida es tribenuron-metil y la base contiene carbonato de sodio.

## ES 2 262 018 T3

15. El proceso de la Reivindicación 1 donde en (a) se añade suficiente agua para fabricar una pasta extrudible a una composición sólida que contiene de un 2 a un 90% en peso sin tener en cuenta el agua de uno o más ingredientes activos que contienen al menos un ácido libre de un herbicida de tipo sulfonamida, de un 0.5 a un 94% en peso sin tener en cuenta el agua de un sacárido, desde un 1 a un 20% en peso sin tener en cuenta el agua de un componente surfactante, al menos alrededor de un 50% equivalente de base seleccionado de entre equivalentes de base inorgánica con un pKa ácido conjugado al menos 2.1 unidades mayor que el pKa más alto del componente ácido libre del herbicida de tipo sulfonamida, y opcionalmente otros ingredientes; la suma de los % en peso de todos los ingredientes en la composición sólida suma un total de un 100% sin tener en cuenta el agua; y al menos un 10% del contenido del herbicida de tipo sulfonamida en la composición sólida se hallan en la forma de ácido libre.

16. El proceso de la Reivindicación 1 que comprende además una etapa de cribado del extrudato seco.

17. Una composición herbicida de sulfonamida obtenida por extrusión de pasta preparada mediante el proceso de la Reivindicación 1.