

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 599**

51 Int. Cl.:
A01N 33/18 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09783418 .8**
96 Fecha de presentación: **25.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2334174**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2011**

54 Título: **Concentrados de productos activos líquidos, emulsionables en agua**

30 Prioridad:
26.09.2008 EP 08165282

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
KRAPP, MICHAEL;
KOLB, KLAUS y
SEAMAN, GRAHAM

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 393 599 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).

DESCRIPCION

Concentrados de productos activos líquidos, emulsionables en agua

5 La presente invención se refiere a concentrados de productos activos líquidos, emulsionables en agua, que contienen al menos una dinitroanilina herbicida, en especial pendimetalina, y al menos un herbicida de imidazolinona, en especial imazamox.

La aplicación conjunta de dinitroanilinas herbicidas con herbicidas de imidazolinona conduce, como es sabido, a un buen control de plantas nocivas monocotiledóneas y dicotiledóneas a combatir (véase, por ejemplo, la US 4 749 404, la US 4 822 405 y la EP 1042954). Por lo tanto, en principio es deseable poner a disposición formulaciones que contienen ambos productos activos.

10 Sin embargo, en este caso se plantea el problema de que los herbicidas de imidazolinona, debido a su propiedad de formar sales hidrosolubles, se formulan frecuentemente en forma de concentrados acuosos. Por el contrario, las dinitroanilinas herbicidas son típicamente compuestos apolares con solubilidad en agua reducida. Por lo tanto, habitualmente se formulan en forma de concentrados emulsionables, es decir, en forma de disoluciones de dinitroanilina en disolventes orgánicos apolares, no miscibles con agua, que contienen adicionalmente sustancias tensioactivas para la emulsión del disolvente. Debido a la fuerte diferencia de polaridad es difícil poner a disposición
15 co-formulaciones líquidas estables de ambos productos activos.

La US 4 822 405 describe una co-formulación de herbicidas de imidazolinona y dinitroanilinas herbicidas en forma de una emulsión de aceite en agua. En estas formulaciones, la dinitroanilina se presenta en forma de gotitas emulsionadas de una disolución de dinitroanilina en un disolvente orgánico no miscible con agua, mientras que el
20 herbicida de imidazolinona se presenta disuelto en la fase acuosa en forma de una sal amónica, o bien sales amónicas substituidas. Tales formulaciones son problemáticas respecto a su estabilidad al almacenaje, en especial su estabilidad al almacenaje a altas y bajas temperaturas. También la dilución de la formulación con agua, necesaria para la aplicación, puede conducir a problemas, como cremaje y/o sedimentación de la fase orgánica de productos activos.

25 La US 4 749 404 describe a su vez una co-formulación de imazaquina con un herbicida de dinitroanilina, como pendimetalina, en forma de un concentrado emulsionable, que es obtenible mediante mezclado de una disolución de imazaquina en un alcohol, como alcohol tetrahidrofurfúrico con una disolución de dinitroanilina en un disolvente orgánico no miscible con agua, que contiene sustancias tensioactivas. Los alcoholes necesarios para la disolución de imazaquina conducen a costes elevados de formulación, y debido a limitaciones de autorización son
30 problemáticos.

La US 5 679 619 describe co-formulaciones de pendimetalina con herbicidas de imidazolinona en forma de concentrados en suspensión, presentándose pendimetalina en la fase acuosa en forma de partículas suspendidas, y presentándose el herbicida de imidazolinona disuelto en la fase acuosa en forma de sal amónica. Tampoco éstas
35 formulaciones son satisfactorias respecto a su estabilidad al almacenaje. Además, en el caso de suspensiones acuosas de dinitroanilinas, en especial en el caso de pendimetalina, existe el peligro de una cristalización de producto activo, que conduce a un aumento de partícula y con ello a una sedimentación de producto activo.

La EP 496989 describe a su vez co-formulaciones de herbicidas de imidazolinona con compuestos de 2,6-dinitroanilina en forma de concentrados emulsionables. Estas formulaciones contienen mayores cantidades de disolventes orgánicos polares, como N-metilpirrolidona, ciclohexanona o dipropilenglicol, que se requieren para la
40 disolución del herbicida de imidazolinona en la fase de concentrado emulsionable no miscible con agua. Estos disolventes orgánicos son problemáticos en parte respecto a su autorización, y además constituyen un factor de coste adicional en la obtención de formulaciones.

En la aplicación común de dinitroanilinas y herbicidas de imidazolinona se ha mostrado conveniente además aplicar
45 mayores cantidades de adyuvantes, en especial aquellos del grupo de ésteres de ácidos grasos etoxilados de compuestos polihidroxílicos, para aumentar la efectividad de los productos activos citados anteriormente. En principio es deseable poner a disposición co-formulaciones que contienen ya estos adyuvantes. No obstante, en este caso se produce el problema de que la incorporación de mayores cantidades de adyuvantes en una formulación reducen su estabilidad al almacenaje, y puede conducir a problemas en la aptitud para dilución con agua.

50 Por consiguiente, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición una co-formulación estable al almacenaje de al menos una dinitroanilina herbicida, en especial pendimetalina, con al menos un herbicida de imidazolinona, en especial imazamox, que contiene una mayor cantidad de al menos una sustancia tensioactiva no iónica que actúa como adyuvante, en especial una sustancia del grupo ésteres de ácido graso etoxilados de compuestos polihidroxílicos. La formulación se debía distinguir además por una elevada estabilidad a la dilución, es

decir, se debía poder diluir con agua sin problemas, sin que se produjera una precipitación de productos activos y/u otros componentes. En especial es deseable que se pueda prescindir de disolventes orgánicos polares.

Sorprendentemente se descubrió que este problema se soluciona mediante concentrados de productos activos líquidos, emulsionables en agua, que contienen los siguientes componentes:

- 5 a) 100 a 400 g/l de al menos una dinitroanilina herbicida (componente a);
- b) 5 a 100 g/l de al menos un herbicida de imidazolinona en forma de su sal amónica o sal amónica substituida (componente b);
- c) 20 a 100 g/l de agua (componente c);
- 10 d) 15 a 150 g/l de al menos una sustancia tensioactiva aniónica, que presenta al menos un grupo ácido sulfónico, en forma de su sal amónica sódica, potásica, amónica, o amónica substituida (componente d);
- e) 5 a 100 g/l de al menos una sustancia tensioactiva polímera no iónica, que presenta al menos un grupo óxido de polietileno y al menos un resto seleccionado entre grupos óxido de polialquileno con 3 a 4 átomos de carbono (componente e);
- 15 f) 50 a 250 g/l de al menos una sustancia tensioactiva no iónica, seleccionada entre ésteres de ácidos grasos etoxilados de compuestos polihidroxílicos, poliglucósidos de alquilo, alquilfenoles etoxilados con 4 a 16 átomos de carbono, y alcanoles etoxilados con 8 a 22 átomos de carbono (componente f);
- g) al menos un disolvente de hidrocarburo hasta 1 l (componente g); refiriéndose los datos cuantitativos de los componentes a) a f) en g/l al volumen total de concentrado de productos activos.

20 Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es un concentrado de productos sólidos líquido emulsionable en agua, que contiene los componentes a) a g) en las cantidades indicadas anteriormente. En este caso, los datos cuantitativos de los componentes a) a f) en g/l se refieren al volumen total de concentrado de productos activos.

25 La invención está vinculada a una serie de ventajas: a pesar de la presencia simultánea de agua y disolventes de hidrocarburo no miscibles con agua, con presencia simultánea de mayores cantidades de diversas sustancias tensioactivas, no se llega a una disgregación de la formulación. La formulación es además estable a temperatura durante un intervalo de tiempo más largo, es decir, no se observan fenómenos de disgregación en el almacenaje a bajas temperaturas, a modo de ejemplo por debajo de 0°C, a modo de ejemplo -10°C, ni a temperaturas elevadas, por encima de 40°C o incluso 50°C. Además, los concentrados de productos activos según la invención presentan estabilidad química, es decir, también en el caso de tiempo de almacenaje más largo, por regla general de varios meses, a temperatura elevada, a modo de ejemplo a temperaturas por encima de 40°C, o incluso por encima de 50°C, tiene lugar una degradación de productos activos nula o al menos no digna de mención. Los concentrados de productos activos según la invención se pueden diluir con agua sin problema también con dureza del agua elevada, sin llegar a una sedimentación o cremaje del producto activo.

35 En el caso de dilución con agua de los concentrados de productos activos según la invención se obtienen emulsiones estables que siguen siendo estables generalmente al menos 24 horas, y frecuentemente al menos 48 horas, sin llegar a una separación de fases, o incluso a una precipitación de producto activo. Por lo tanto, los concentrados de productos activos según la invención y las diluciones acuosas obtenibles a partir de los mismos posibilitan una aplicación sin problema de los productos activos.

40 La viscosidad de los concentrados de productos activos según la invención es reducida, y se sitúa a 20°C típicamente en el intervalo de 5 a 100, frecuentemente 10 a 60, y en especial 15 a 35 mPas (determinado según CIPAC MT 22.1).

Los concentrados de productos activos según la invención contienen como componente a) al menos una dinitroanilina herbicida en una cantidad de 100 a 400 g/l, en especial en una cantidad de 150 a 300 g/l, y de modo especialmente preferente en una cantidad de 200 a 280 g/l, referido al volumen total de la formulación.

45 Las dinitroanilinas herbicidas son conocidas por el especialista, a modo de ejemplo por la US 3 257 190, la US 3 321 292, la US 3 367 949, así como por C. D. S. Tomlin, "The Pesticide Manual", 13ª edición, BCPC (2003), así como por "The Compendium of Pesticide Common Names": [HTTP://www.alanwood.net/pesticides/](http://www.alanwood.net/pesticides/). Son ejemplos de dinitroanilinas benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina y trifluralina. Dinitroanilinas preferentes son pendimetalina y

trifluralina. Según una forma especialmente preferente de ejecución de la invención, en el caso de la dinitroanilina herbicida se trata de pendimetalina.

5 Como componente activo b) adicional, los concentrados de productos activos según la invención contienen al menos un herbicida de imidazolinona en forma de su sal amónica o sal amónica substituida en una cantidad preferentemente de 7 a 80 g/l, frecuentemente 8 a 60 g/l, y en especial 10 a 50 g/l, referido al volumen total del concentrado de productos activos.

10 Los herbicidas de imidazolinona presentan típicamente un grupo carboxilo, y por lo tanto son aptos para la formación de sales con aminoácidos. Se entiende por sales amónicas de herbicidas de imidazolinona la sal formada mediante reacción de ácido libre del herbicida de imidazolinona con amoniaco. Se entiende por una sal amónica substituida el producto de reacción del ácido libre del herbicida de imidazolinona con una amina primaria, secundaria o terciaria, en especial una amina de la fórmula general



15 donde R^1 representa alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, que porta, en caso dado, un substituyente del grupo hidroxilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono, y donde R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan hidrógeno, o presentan uno de los significados citados para R^1 . Son ejemplos de sales amónicas substituidas las sales amónicas del respectivo herbicida de imidazolinona con metilamina, isopropilamina, dimetilamina, diisopropilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, 2-hidroxi-etilamina, 2-(2-hidroxi-etoxi)et-1-ilamina, di(2-hidroxi-1-etil)amina, bencilamina y similares. Sales preferentes son las sales amónicas.

20 Herbicidas de imidazolinona y sus sales son conocidos por el especialista, a modo de ejemplo por la D. L. Schaner, S. L. O'Connor "The Imidazolinone Herbicides", CRC Press Inc., Boca Raton FL, así como por "The Compendium of Pesticide Common Names", [HTTP://www.alanwood.net/pesticides/](http://www.alanwood.net/pesticides/). A los herbicidas de imidazolinona pertenecen especial imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin e imazetapir. Herbicidas de imidazolinona preferentes son imazamox, imazapic e imazapir. En una forma especialmente preferente de ejecución de la invención, en el caso del herbicida de imidazolinona se trata de imazamox. Los concentrados de productos activos según la invención contienen en especial los herbicidas de imidazolinona citados anteriormente en forma de sus sales amónicas. En una forma de ejecución especialmente preferente se trata de imazamox en forma de su sal amónica.

30 Los herbicidas de imidazolinona presentan un centro de asimetría en el anillo de imidazolinona, y por lo tanto se pueden presentar en forma racémica o en forma de su enantiómero R o S, o en forma de una mezcla de enantiómeros, que está enriquecida respecto al enantiómero R. Los enantiómeros de los herbicidas de imidazolinona son conocidos por la US 5 973 154, así como por la US 6 339 158. En una forma de ejecución especialmente preferente, el concentrado de productos activos contiene R-imazamox en forma de una sal amónica o sal amónica substituida, o una mezcla de R-imazamox y S-imazamox en forma de sus sales amónicas, o sales amónicas substituidas, que está enriquecida respecto a R-imazamox.

35 En los concentrados de productos activos según la invención, la proporción ponderal de componente a) respecto a componente b) se sitúa en el intervalo de 1 : 1 a 80 : 1, frecuentemente en el intervalo de 2 : 1 a 50 : 1, preferentemente en el intervalo de 4 : 1 a 35 : 1, en especial en el intervalo de 5 : 1 a 25 : 1, o en el intervalo de 5 : 1 a 30 : 1, calculándose el herbicida de imidazolinona como ácido libre.

40 Como componente c) adicional, los concentrados de productos activos según la invención contienen 20 a 100 g/l, preferentemente 40 a 90 g/l, y en especial 50 a 80 g/l de agua. Preferentemente se emplea agua desionizada, que contiene menos de 200 ppm, en especial menos de 100 ppm, y especialmente menos de 50 ppm de cationes metálicos polivalentes, como iones calcio, iones magnesio o iones hierro.

45 Los concentrados de productos activos según la invención contienen como componente d) al menos una sustancia tensioactiva aniónica, que presenta al menos un grupo ácido sulfónico. En las composiciones según la invención, la sustancia tensioactiva está contenida en forma de su sal sódica, potásica, amónica o amónica substituida. En este caso, las expresiones "sal amónica", o bien "sal amónica substituida", tienen los significados citados anteriormente para las sales amónicas, o bien sales amónicas substituidas, de herbicidas de imidazolinona. El concentrado de productos activos según la invención contiene preferentemente al menos una sustancia tensioactiva aniónica en forma de su sal amónica.

50 El componente d) sirve tanto para la estabilización del concentrado de productos activos, como también para la estabilización de la emulsión de productos activos producida en la dilución con agua.

Son ejemplos de sustancias tensioactivas aniónicas apropiadas según la invención las sales sódicas, amónicas, y amónicas substituidas de:

- semisulfatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (a continuación llamados también sulfatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono), como por ejemplo sulfato de laurilo (sulfato de dodecilo), sulfato de isotridecilo, sulfato de cetilo y sulfato de estearilo;
- 5 - ácidos sulfónicos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (a continuación llamados también sulfonatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono), como por ejemplo sulfonato de laurilo, sulfonato de isotridecilo, sulfonato de cetilo y sulfonato de estearilo;
- 10 - ácidos arilsulfónicos, en especial ácidos bencenosulfónicos de alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, como por ejemplo ácido cumilsulfónico, ácido octilbencenosulfónico, ácido isooctilbencenosulfónico, ácido nonilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido isotridecilbencenosulfónico, ácido nonilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido isotridecilbencenosulfónico, ácido tetrapropilbencenosulfónico, ácido bencenosulfónico de alquilo con 10 a 13 átomos de carbono, ácido naftilsulfónico, ácido naftilsulfónico de mono- y di-alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, como por ejemplo ácido dibutilnaftilsulfónico;
- 15 - ácidos alquildifenileter(di)sulfónicos de mono- y di-alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, como por ejemplo eterdisulfonato de dodecildifenilo;
- sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos;
- etersulfatos de oligooxi-alquilenos con 2 a 3 átomos de carbono-alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, en especial de semisulfatos de alcoholes etoxilados con 8 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo semisulfatos de alcohol láurico etoxilado, alcohol cetílico etoxilado o alcohol esteárico etoxilado;
- 20 - etersulfatos de oligooxi-alquilenos con 2 a 3 átomos de carbono-alquilbenceno con 1 a 16 átomos de carbono, en especial sulfatos o etoxilatos de alquilfenoles con 1 a 16 átomos de carbono;
- ésteres de mono- y di-alquilo con 4 a 18 átomos de carbono (= sulfosuccinatos de dialquilo con 4 a 18 átomos de carbono), como por ejemplo sulfosuccinato de dioctilo;
- 25 - condensados de ácido naftalinsulfónico, de ácido naftalinsulfónico de alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o ácido fenolsulfónico con formaldehído (= condensados de naftalinsulfonato con 1 a 16 átomos de carbono-formaldehído, condensados de naftalinsulfonato de alquilo con 1 a 16 átomos de carbono-formaldehído, y condensados de fenolsulfonato-formaldehído);
- mono-, di- y triestirilfeniletersulfatos de oligooxi-alquilenos con 2 a 3 átomos de carbono, en especial oligoetoxilatos de mono-, di- y triestirilfenol.
- 30 Entre éstos son preferentes:
 - las sales sódicas y amónicas de ácidos bencenosulfónicos de alquilo con 4 a 20 átomos de carbono, a modo de ejemplo las sales sódicas y amónicas de ácido octilbencenosulfónico, ácido isooctilbencenosulfónico, ácido nonilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido isotridecilbencenosulfónico, ácido tetrapropilbencenosulfónico, ácido bencenosulfónico de alquilo con 10 a 13 átomos de carbono, así como mezclas, en especial mezclas de isómeros de los ácidos alquilbencenosulfónicos citados anteriormente, siendo especialmente preferentes las sales amónicas de los ácidos alquilbencenosulfónicos citados anteriormente; las sales sódicas y amónicas de semisulfatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono (a continuación denominados también sales sódicas, o bien amónicas de sulfatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono), en especial las sales sódicas y amónicas de sulfato de laurilo, sulfato de dodecilo, sulfato de isotridecilo, sulfato de cetilo y sulfato de estearilo; sales sódicas y amónicas de ésteres de mono- y dialquilo con 4 a 18 átomos de carbono de ácido sulfosuccínico, en especial las sales sódicas y amónicas de sulfosuccinato de dihexilo, de sulfosuccinato de di-n-octilo, de sulfosuccinato de di-iso-octilo y de sulfosuccinato de di-2-etilhexilo; así como mezclas de las sustancias tensioactivas aniónicas citadas anteriormente.
 - 35
 - 40
 - 45 Entre estas son especialmente preferentes las sales sódicas y amónicas de ácidos bencenosulfónicos con 4 a 20 átomos de carbono, a modo de ejemplo las sales sódicas y amónicas de ácido octilbencenosulfónico, ácido isooctilbencenosulfónico, ácido nonilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido isotridecilbencenosulfónico, ácido tetrapropilbencenosulfónico, ácido bencenosulfónico de alquilo con 10 a 13 átomos de carbono, así como mezclas, en especial mezclas de isómeros de los ácidos alquilbencenosulfónicos citados anteriormente, siendo muy especialmente preferentes las sales amónicas de los ácidos alquilbencenosulfónicos citados anteriormente.
 - 50

En una forma especialmente preferente de ejecución de la invención, el concentrado de productos activos contiene como componente d) al menos una sal amónica de un ácido bencenosulfónico de alquilo con 4 a 20 átomos de carbono, y en especial la sal amónica de un ácido bencenosulfónico de alquilo con 8 a 16 átomos de carbono, por ejemplo la sal amónica de ácido octilbencenosulfónico, de ácido isoctilbencenosulfónico, de ácido nonilbencenosulfónico, de ácido decilbencenosulfónico, de ácido dodecilbencenosulfónico, de ácido isotridecilbencenosulfónico, o una mezcla de sales amónicas.

El concentrado de productos activos según la invención contiene frecuentemente el componente d) en una cantidad de 20 a 100 g/l, preferentemente 20 a 80 g/l, en especial en una cantidad de 20 a 50 g/l, referida al volumen total de concentrado de productos activos.

Además, el concentrado de productos activos según la invención contiene como componente e) una sustancia tensioactiva no iónica, que presenta al menos uno, por ejemplo uno o dos grupos óxido de polietileno, y al menos uno, por ejemplo uno o dos grupos óxido de poli-alquileo con 3 a 4 átomos de carbono, en especial al menos uno, por ejemplo uno o dos grupos óxido de polipropileno. Además, la sustancia tensioactiva no iónica puede presentar también uno o varios, por ejemplo un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. La sustancia tensioactiva polímera no iónica presenta preferentemente un peso molecular promedio en número de al menos 1500 Dalton, por ejemplo 1500 a 100000 Dalton, en especial al menos 2000 Dalton, por ejemplo 2000 a 40000 Dalton. La sustancia tensioactiva no iónica presenta preferentemente un valor HLB según Griffin en el intervalo de 5 a 20, y en especial en el intervalo de 8 a 18.

La sustancia tensioactiva polímera no iónica se selecciona preferentemente entre copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, en especial entre copolímeros de dos bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, y copolímeros de tres bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, pudiendo presentar los copolímeros de dos y tres bloques también un resto alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. El peso molecular promedio en número de copolímeros de dos bloques y copolímeros de tres bloques de óxido de etileno-óxido de propileno se sitúa preferentemente en el intervalo de 1500 a 100000 Dalton, en especial 2000 a 40000 Dalton.

El concentrado de productos activos según la invención contiene preferentemente el componente e) en una cantidad de 7 a 80 g/l, preferentemente 10 a 70 g/l, en especial en una cantidad de 15 a 50 g/l, referido al volumen total de concentrado de producto activo.

Preferentemente, la proporción ponderal de componente d) respecto a componente e) en los concentrados de productos activos según la invención se sitúa en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 5, frecuentemente 10 : 1 a 1 : 3, y en especial en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 2.

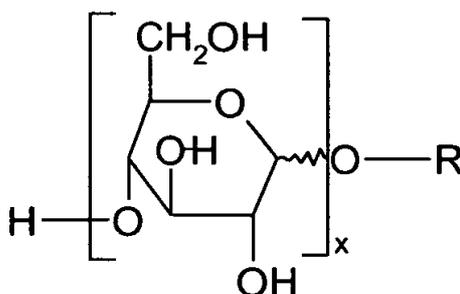
Como otro componente f), el concentrado de productos activos según la invención contiene al menos una sustancia tensioactiva no iónica, que se denomina también adyuvante. Según la invención, ésta se selecciona entre ésteres de ácidos grasos etoxilados de compuestos polihidroxílicos, poliglucósidos de alquilo, alquilfenoles etoxilados con 4 a 16 átomos de carbono y alcanoles etoxilados con 8 a 22 átomos de carbono, así como mezclas de estas sustancias. La cantidad de componente f) asciende frecuentemente a 100 hasta 250 g/l, y preferentemente a 150 hasta 200 g/l, referido al volumen total de concentrado de productos activos según la invención.

En el caso de ésteres de ácidos grasos etoxilados de compuestos polihidroxílicos se trata generalmente de etoxilatos de mono-, di- o triésteres de ácidos grasos con compuestos polihidroxílicos alifáticos o cicloalifáticos, que presentan generalmente 3, 4, 5 o 6 grupos hidroxilo y 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, presentando generalmente los ésteres no etoxilados de ácidos grasos con compuestos polihidroxílicos al menos uno, preferentemente 2, 3 o 4 grupos hidroxilo libres. Los componentes de ácido graso en estas sustancias se derivan habitualmente de ácidos grasos saturados, mono- o poliinsaturados, presentando los ácidos grasos generalmente 6 a 22, y en especial 8 a 18 átomos de carbono. Son ejemplos de componentes de ácido graso apropiados en estas sustancias ácidos grasos saturados, como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico y ácido cerótico, restos derivados de ácidos grasos insaturados, como ácido undecilénico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vacénico, ácido icosénico, ácido cetoleico, ácido erúxico y ácido nervónico, así como ácidos grasos poliinsaturados, como ácido linoleico, ácido α -linolénico, ácido γ -linolénico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico, así como mezclas de los ácidos grasos citados anteriormente.

Entre estos son preferentes monoésteres de ácidos grasos etoxilados de glicerina, así como mono- y diésteres de ácido graso etoxilados de sorbitano, o bien de anhídrido de sorbitano, presentando los restos ácido graso en estos compuestos preferentemente 8 a 20, y en especial 10 a 18 átomos de carbono. Los restos ácido graso pueden ser saturados o mono- o poliinsaturados, y se derivan típicamente de los ácidos grasos citados anteriormente y sus mezclas, en especial de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido linoleico y sus mezclas.

El grado de etoxilado, es decir, el número medio de unidades reiterativas derivadas de óxido de etileno asciende típicamente a 5 hasta 50, y en especial 10 a 40 (media numérica).

- 5 Se entiende por poliglucósidos de alquilo agentes tensioactivos no iónicos, que son obtenibles mediante reacción catalizada por vía ácida de glucosa o almidón con alcoholes grasos, que presentan generalmente 8 a 22 átomos de carbono (véase también Römpp-Lexikon Chemie, tomo 1 A-Cl, página 118, 10, edición completamente revisada, 1996, editorial Thieme, Stuttgart, New York). Los poliglucósidos de alquilo presentan típicamente la siguiente estructura:



- 10 donde x en media asciende a 1,1 hasta 2,0, y en especial 1,2 a 1,6, y R representa un resto alquilo lineal o ramificado unido a través del átomo de oxígeno anómero de glucosa, preferentemente con 8 a 22 átomos de carbono.

Entre los alquilfenoles etoxilados con 4 a 16 átomos de carbono son preferentes aquellos con un grado de etoxilado en el intervalo de 2 a 40, y en especial en el intervalo de 4 a 30, a modo de ejemplo octilfenol etoxilado, nonilfenol etoxilado, dodecilfenol etoxilado e isotridecilfenol etoxilado.

- 15 Entre los alcoholes etoxilados con 8 a 22 átomos de carbono son preferentes aquellos con un grado de etoxilado de 2 a 40, y en especial 4 a 30, en especial alcoholes etoxilados con 10 a 18 átomos de carbono, como decanol etoxilado, dodecanol etoxilado, tridecanol etoxilado, isotridecanol etoxilado, alcohol láurico etoxilado y alcohol esteárico etoxilado.

- 20 Como componente f) son especialmente preferentes ésteres de ácidos grasos etoxilados de sorbitano, en especial monoésteres de ácidos grasos etoxilados de sorbitano (polisorbatos), presentando el resto ácido graso típicamente 8 a 22 átomos de carbono, y en especial 10 a 18 átomos de carbono, y siendo derivado en especial de uno de los siguientes ácidos grasos o una mezcla de los mismos: ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido palmitoleico, ácido oleico y ácido linoleico. En este caso, el grado de etoxilado se sitúa típicamente en el intervalo de 5 a 40, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 10 a 30. En una
25 forma muy especialmente preferente de ejecución de la invención, en el caso del componente f) se trata de monolaurato de sorbitano etoxilado.

- Como componente adicional, las composiciones según la invención contienen al menos un disolvente de hidrocarburo. La cantidad de disolvente de hidrocarburo se situará típicamente en el intervalo de 100 a 750 g/l, y en especial en el intervalo de 200 a 600 g/l, referido al volumen total de formulación. El disolvente de hidrocarburo presenta preferentemente un punto de ebullición a presión normal en el intervalo de 120 a 300°C, en especial en el intervalo de 150 a 250°C. En el ámbito de esta invención se entiende por hidrocarburos aromáticos compuestos aromáticos mono- y polinucleares, que portan, en caso dado, uno o varios substituyentes alifáticos, en especial grupos alquilo. Entre éstos cuentan tolueno, xilenos, en especial mezclas de hidrocarburos aromáticos, que se obtienen como fracciones en la destilación, en especial a partir de productos de petróleo, en el citado intervalo de
35 puntos de ebullición. A tal efecto cuentan en especial productos comerciales que son conocidos bajo los nombres comerciales Solvesso®, en especial Solvesso® 100, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, Aromatic®, en especial Aromatic® 150 y Aromatic® 200, Hydrosol®, en especial Hydrosol® A 200 e Hydrosol® A 230/270, Caromax®, en especial Caromax® 20 y Caromax® 28, Aromat K 150, Aromat K 200, Shellsol®, en especial Shellsol® A 100 y Shellsol® A 150, y Fin FAS-TX, en especial Fin FAS-TS 150 y Fin FAS-TX 200. Son especialmente preferentes las mezclas Solvesso® 150 ND y Solvesso® 200 ND (Exxon-Mobil Chemical), en las que se redujo el contenido en el carcinógeno potencial naftalina. De este modo, Solvesso® 150 ND contiene predominantemente hidrocarburos aromáticos con 10 u 11 átomos de carbono, que entran en ebullición en el intervalo de 175 a 209°C, y en cuyo caso se trata sobre todo de alquilbencenos, mientras que Solvesso® 200 ND contiene predominantemente hidrocarburos aromáticos con 10 a 14 átomos de carbono, que entran en ebullición en el intervalo de 235 a 305°C, y en cuyo caso se trata sobre todo de alquilnaftalinas. Otro ejemplo de los hidrocarburos aromáticos citados en este caso es un producto comercializado bajo el nombre comercial Hisol SAS-296, en cuyo
45 caso se trata de una mezcla de 1-fenil-1-xililetano y 1-fenil-1-etilfeniletano.

Los componentes a) a g) citados anteriormente constituyen generalmente al menos un 95 % en peso, en especial al menos un 99 % en peso, y especialmente al menos un 99,5 % en peso de concentrado de productos activos según la invención.

5 Se ha mostrado ventajoso que el concentrado de productos activos según la invención, referido a su peso total, no contenga más de un 5 % en peso, en especial no más de un 1 % en peso, y especialmente no más de un 0,5 % en peso, o no contenga esencialmente ningún disolvente orgánico miscible con agua. Se entiende por esto substancias orgánicas, líquidas a temperatura ambiente, que presentan a 25°C una solubilidad en agua de al menos 50 g/l, frecuentemente al menos 100 g/l. Entre éstas cuentan alcanoles con 1 a 4 átomos de carbono, como metanol, etanol, propanol, isopropanol y n-butanol, alquilenglicoles con 2 a 6 átomos de carbono, como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, hexilenglicol, di- y tri-alquilenglicoles, N-alquilactamas, como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dialquilsulfonas, como dimetilsulfóxido, éteres cíclicos, como tetrafurano, dioxano o alcohol tetrahidrofurfurílico.

15 Además, para la estabilidad de la formulación se ha mostrado ventajoso que contenga menos de 200 ppm, en especial menos de 100 ppm, y de modo especialmente preferente menos de 50 ppm de cationes metálicos polivalentes, a modo de ejemplo cationes metálicos alcalinotérreos, iones hierro u otros cationes de metales de transición.

20 Además de los componentes citados anteriormente, los concentrados de productos activos según la invención pueden contener otros componentes, como se emplean habitualmente en formulaciones. Entre éstos cuentan agentes para el ajuste del valor de pH, en especial ácidos, a modo de ejemplo ácidos alcanocarboxílicos con 1 a 10 átomos de carbono, como ácido acético y ácido propiónico, y sus sales, en especial sus sales amónicas, sódicas y potásicas, como acetato amónico, acetato sódico, acetato potásico y propionato sódico, amoniaco, bases amónicas, por ejemplo las aminas citadas anteriormente de la fórmula $NR^1R^2R^3$, sales tampón (in)orgánicas, como hidrogenocarbonatos, carbonatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos, como hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, hidrogenoortofosfato disódico, dihidrogenoortofosfato sódico, amonioortofosfato sódico, hidrogenofosfato potásico, hidrogenoortofosfato dipotásico, dihidrogenoortofosfato potásico, amoniohidrogenoortofosfato potásico y similares. La cantidad de tales agentes no sobrepasa generalmente 0,5 g/l, y se sitúa frecuentemente en el intervalo de 0,1 a 5 g/l, referido al volumen total de la formulación. La cantidad de estos agentes se selecciona preferentemente de manera que el valor de pH resultante de la fase acuosa se sitúa en el intervalo de 5 a 9, y en especial en el intervalo de 6 a 8.

30 Además, los concentrados de productos activos según la invención contienen antiespumantes. Antiespumantes apropiados comprenden polisiloxanos, como por ejemplo polidimetilsiloxano, alcoholes de cadena larga, compuestos orgánicos de flúor, ácidos grasos y sus sales, así como mezclas de los mismos. Los antiespumantes se emplean habitualmente en cantidades de 0,01 a 1 gramo por litro de concentrado de productos activos.

35 Los concentrados de productos activos según la invención pueden contener además agentes conservantes. Los agentes conservantes apropiados para evitar el ataque bacteriano de las composiciones según la invención comprenden formaldehído, ésteres alquílicos de ácido para-hidroxibenzoico, benzoato sódico, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, orto-fenil-fenol, diclorofeno, hemiformal de alcohol bencílico, derivados de tiazolinona e isotiazolinona, como por ejemplo alquilisotiazolinonas y benzoisotiazolinonas, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico, así como mezclas de los mismos. Son ejemplos de productos bactericidas adquiribles en el comercio Proxel® (ICI), Acticide® RS (Thor Chemie), Kathon® (Rohm & Haas) y Acticide MBS (Thor Chemie). Por regla general, la fracción de agentes conservantes no sobrepasará 1 g/l, y se situará habitualmente en el intervalo de 0,01 a 1 gramo por litro.

45 Los concentrados de productos activos según la invención se pueden obtener generalmente de manera sencilla mediante mezclado de las substancias de contenido hasta que se ha formado un líquido evidentemente homogéneo. El orden en que se efectúa la adición de substancias de contenido es habitualmente de significado subordinado. A modo de ejemplo, las substancias de contenido se pueden añadir a un depósito, y la mezcla obtenida de este modo se homogeneiza de este modo mediante agitación hasta que se ha formado un líquido homogéneo. Preferentemente se disuelve en primer lugar la dinitroanilina en una cantidad parcial o total de disolvente de hidrocarburo g), y la disolución obtenida de este modo se mezcla con una disolución acuosa de herbicida de imidazolinona en forma de su sal y las demás substancias de contenido del concentrado de productos activos, a modo de ejemplo mediante mezclado de una disolución de dinitroanilina en el componente g), que contiene al menos una parte de componentes d), e) y/o f), con una disolución acuosa de sal de herbicida de imidazolinona, que contiene, en caso dado, una parte o la cantidad total de componentes d), e) y/o f). En especial se procede de manera que en primer lugar se disuelve la dinitroanilina, así como la cantidad principal, o en especial la cantidad total de componentes d), e) y f), en el disolvente de hidrocarburo, y la disolución obtenida de este modo se mezcla con una disolución acuosa de sal de herbicida de imidazolinona, que contiene, en caso dado, la cantidad restante de componentes d), e) y/o f). La disolución de la sal de herbicida de imidazolinona se obtiene generalmente mediante suspensión del ácido libre del herbicida de imidazolinona en agua, seguida de una base apropiada para la formación de sales, por ejemplo un hidróxido o carbonato metálico alcalino, amoniaco o una amina substituida $NR^1R^2R^3$, neutralizándose base,

excedente en caso dado, mediante adición de un ácido, por ejemplo ácido acético. El mezclado se efectúa típicamente a temperaturas de 10°C a 90°C, en especial de 10°C a 60°C.

5 Temperaturas más elevadas, a modo de ejemplo 35°C o 40°C o más elevadas, son posiblemente convenientes para acelerar la formación de la microemulsión. Por otra parte, el mezclado se puede llevar a cabo por regla general también a temperaturas más bajas, aproximadamente a 10°C hasta 35°C.

10 Además es objeto de la invención el empleo de los concentrados de productos activos aquí descritos para el combate del crecimiento vegetal indeseable, en especial para el combate de hongos nocivos en plantas de cultivo, en especial de plantas nocivas en cultivos de leguminosas, en especial en cultivos de legumbres, como guisantes y habas. Los concentrados de productos activos según la invención son apropiados para el combate de una pluralidad de plantas nocivas monocotiledóneas y dicotiledóneas, en especial para el combate de tipos de Polygonum, tipos de Fumaria, tipos de Cerastium, tipos de Rhaphanus, adormideras, ranunculáceas, tipos de Anthemis, Aethusa spp. y tipos de Capsella.

15 Los concentrados de productos activos según la invención se aplican típicamente en una cantidad tal que una cantidad total de productos activos aplicados (cantidad de aplicación total) se sitúa en el intervalo de 100 a 4500 g/ha, en especial en el intervalo de 200 a 2200 g/ha. La cantidad de aplicación de herbicida de imidazolinona, calculada como ácido libre, se sitúa típicamente en intervalo de 5 a 500 g/h, en especial en el intervalo de 10 a 250 g/ha. La cantidad de aplicación de herbicida de dinitroanilina se sitúa típicamente en el intervalo de 95 a 4000 g/ha, en especial en el intervalo de 190 a 2000 g/ha.

20 La aplicación de los concentrados de productos activos según la invención se puede efectuar en cultivo previo, es decir, antes del crecimiento de las plantas nocivas, como también tras el crecimiento. Los concentrados de productos activos según la invención son apropiados en especial para el combate de hongos nocivos en cultivo previo.

25 Los concentrados de productos activos según la invención se aplican habitualmente diluidos con agua. A tal efecto, los concentrados de productos activos según la invención se diluyen con agua a la concentración de aplicación deseada, preferentemente con menos de 50 partes de agua, por ejemplo 50 a 5000 partes de agua, en especial con al menos 100 partes de agua, por ejemplo 50 a 5000 partes de agua, por parte en peso de concentrado de producto activo. La dilución se efectúa habitualmente añadiéndose al agua el concentrado de productos activos según la invención. Para el mezclado rápido del concentrado con agua se emplea habitualmente agitación, como por ejemplo mezclado. Sin embargo, por regla general no es necesaria una agitación. Aunque la temperatura para el órgano de dilución no es un factor crítico, habitualmente se llevan a cabo diluciones a temperaturas en el intervalo de 0°C a 30°C, en especial a 10°C hasta 30°C, o a temperatura ambiente. El agua empleada para la dilución es generalmente agua corriente. No obstante, el agua puede contener ya compuestos hidrosolubles, que se emplean en protección fitosanitaria, como por ejemplo nutrientes, fertilizantes o pesticidas.

30 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación de la invención.

35 Se emplearon los siguientes materiales de aplicación:

imazamox: pureza > 95 %;

pendimetalina: pureza > 95;

emulsionante aniónico d1): disolución al 50-70 % en peso de dodecibencenosulfonato de calcio en isobutanol;

40 emulsionante aniónico d2): disolución al 50-70 % en peso de dodecibencenosulfonato amónico en un disolvente de hidrocarburo aromático;

emulsionante aniónico d3): disolución al 60-70 % en peso de dioctilsulfosuccinato sódico en un disolvente de hidrocarburo aromático;

45 emulsionante no iónico e1): copolímero en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno no iónico, M_N 9000, valor HLB 14 (Antarox B500, Rhodia);

emulsionante no iónico e2): copolímero en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno no iónico, M_N 6000, valor HLB 14 (Witconol NS 500K, Akzo Nobel);

ES 2 393 599 T3

adyuvante no iónico f1): monooleato de polioxietilen(20)-sorbitano (polisorbato 20); disolvente de hidrocarburo g): mezcla de compuestos aromáticos de alquilo con un intervalo de ebullición de 244-299°C y un contenido en naftalina por debajo de un 0,9 % en peso (Solvesso® 200 ND, Exxon);

amoniaco concentrado (al 34 % en peso);

5 antiespumante 1: polidimetilsiloxano (Rhodorsil 481, Rhodia);

antiespumante 2: emulsión acuosa de polidimetilsiloxano (SAG 220, Kurt Obermeier GmbH & Co. KG).

Prescripción de obtención general:

10 Se disolvió pendimetalina fundida en el disolvente de hidrocarburo en la cantidad deseada. A tal efecto se añadió sucesivamente el adyuvante no iónico f1, el emulsionante aniónico d1, d2 o d3, y el emulsionante no iónico e1 o e2, y se agitó hasta que se obtuvo una disolución homogénea.

Se suspendió imazamox en forma de ácido libre en la cantidad de agua deseada, y se neutralizó con disolución de amoniaco acuosa concentrada, obteniéndose una disolución clara. El valor de pH de la disolución se ajustó a pH 6,4-6,7 con ácido acético al 10 %. A continuación se añadió la cantidad deseada de hidrogenoortofosfato disódico y dihidrogenoortofosfato potásico, y se agitó hasta que se obtuvo una disolución homogénea de imazamox-amonio.

15 En un mezclador de laboratorio de alta velocidad con disposición rotor-estator (Silverson L4RT con tamiz de emulsión) se dispuso la disolución de pendimetalina. A tal efecto se añadió el antiespumante y la disolución acuosa de imazamox-amonio y se agitó 10 minutos con velocidad de agitación máxima.

La composición de los ejemplos 1 a 14 y ejemplos comparativos V1 a V4 se indica en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

Componente	V1	V2	V3	V4
Pendimetalina [g/l]	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7
Amoniaco (34 %) [g/l]	3,9	3,9	3,9	3,9
Agua [g/l]	65	65	65	65
AE d1) [g/l] ¹⁾	32	0	0	0
AE d2) [g/l] ¹⁾	0	12,8	19,2	0
AE d3) [g/l] ¹⁾	0	0	0	15,7
NE e1) [g/l]	0	51,2	44,8	51,4
NE e2) [g/l]	32	0	0	0
Adyuvante f1) [g/l]	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/l]	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/l]	0,05	0,05	0,05	0,05
KW	Hasta 1 l	Hasta 1 l	Hasta 1 l	Hasta 1 l

20

ES 2 393 599 T3

Tabla 1, continuación:

Componente	1	2	3	4
Pendimetalina [g/l]	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7
Amoniaco (34 %) [g/l]	3,9	3,9	3,9	3,9
Agua [g/l]	65	65	65	65
AE d1) [g/l] ¹⁾	0	0	0	0
AE d2) [g/l] ¹⁾	44,8	38,4	32	25,6
AE d3) [g/l] ¹⁾	0	0	0	0
NE e1) [g/l]	19,2	25,6	32	38,4
NE e2) [g/l]	0	0	0	0
Adyuvante f1) [g/l]	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/l]	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/l]	0,05	0,05	0,05	0,05
KW	Hasta 1 l	Hasta 1 l	Hasta 1 l	Hasta 1 l

Tabla 1, continuación:

Componente	5	6	7	8	9
Pendimetalina [g/l]	250	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Amoniaco (34 %) [g/l]	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Agua [g/l]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/l] ¹⁾	32	0	0	0	0
AE d2) [g/l] ¹⁾	0	0	0	0	0
AE d3) [g/l] ¹⁾	62,8	54,9	47,1	39,2	31,3
NE e1) [g/l]	12,9	17,2	25,7	32,1	38,5
NE e2) [g/l]	0	0	0	0	0
Adyuvante f1) [g/l]	167	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/l]	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14

(continuación)

Componente	5	6	7	8	9
Na ₂ HPO ₄ [g/l]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
KW	Hasta 1 l				

Tabla 1, continuación:

Componente	10	11	12	13	14
Pendimetalina [g/l]	250	250	250	250	250
Imazamox	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Amoniaco (34 %) [g/l]	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Agua [g/l]	65	65	65	65	65
AE d1) [g/l] ¹⁾	0	0	0	0	0
AE d2) [g/l] ¹⁾	28,8	25,6	0	0	0
AE d3) [g/l] ¹⁾	0	0	53,8	50	46
NE e1) [g/l]	35,2	38,4	19,3	22,5	25,5
NE e2) [g/l]	0	0	0	0	0
Adyuvante f1) [g/l]	167	167	167	167	167
KH ₂ PO ₄ [g/l]	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
Na ₂ HPO ₄ [g/l]	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
KW	Hasta 1 l				

5

AE = emulsionante aniónico,

NE = emulsionante no iónico,

KW = disolvente de hidrocarburo,

1) se indica la cantidad de disolución de emulsionante empleada de hecho.

10 Control de las formulaciones:

Para la determinación de la estabilidad química de la formulación se determinó el contenido en pendimetalina según métodos conocidos por la literatura, así como el contenido en imazamox por medio de HPLC en fase inversa (columna cromatográfica, por ejemplo, Zorbax Eclipse Typ 250 x 4,6 mm; eluyente, por ejemplo, mezcla de acetonitrilo/agua/tetrahidrofurano) antes y después de almacenaje.

15 Para la determinación de la estabilidad física se almacenaron las respectivas formulaciones a 30°C bajo agitación en agua CIPAC-A o agua CIPAC-D, de modo que resultó una concentración determinada de formulación. A

continuación se almacenaron las diluciones en una probeta hasta 24 h, y se valoró la formación de espuma, aceite o crema.

Ejemplo comparativo 1

5 El concentrado de producto activo del ejemplo comparativo 1 no mostraba separación de fases tras 4 semanas a -5°C. Después de 12 semanas a 40°C, o bien después de 2 semanas a 54°C, se había formado un precipitado poco soluble.

En la dilución del concentrado de productos activos del ejemplo comparativo 1 con agua CIPAC-A, o bien agua CIPAC-D, a concentraciones de un 4,5 % v/v, así como un 1,1 % v/v, se obtuvo emulsiones espontáneas, que no mostraban separación de fases tampoco 24 horas a 20°C.

10 **Ejemplos 1 a 4, ejemplos comparativos V2 y V3**

15 Los concentrados de productos activos de los ejemplos 1 a 4 y de los ejemplos comparativos V2 y V3 se almacenaron 10 días a 20°C, y se valoraron respecto a la apariencia óptica. Los concentrados de productos activos de los ejemplo 1 a 4 eran ligeramente turbios, mientras que en el caso de los concentrados de productos activos de los ejemplos comparativos V2 y V3 se observó una clara separación en dos o más fases. Después de 10 días a 20°C, los concentrados de productos activos eran ligeramente turbios, y los concentrados de productos activos de los ejemplos 2 y 3 eran claros. Los concentrados de productos activos de los ejemplos comparativos V2 y V3 eran turbios tras agitación, y mostraban claramente 2 fases en el caso del ejemplo comparativo V3.

20 Para la determinación de la estabilidad a alta temperatura se almacenaron muestras de concentrados de productos activos de los ejemplos 1 a 4, y del ejemplo comparativo V3, en cubetas a 25, 30, 40, 45, 50 y 54°C durante una hora respectivamente, y a continuación se valoró visualmente la apariencia óptica. Los resultados se reúnen en la tabla 2.

Tabla 2

Temperatura de almacenaje [°C]	1	2	3	4	V3
54	Turbio	Turbio	Turbio	Claro	Separación de fases
50	Turbio	Turbio	Turbio	Claro	Separación de fases
45	Turbio	Turbio	Turbio	Claro	Separación de fases
40	Turbio	Turbio	Claro	Claro	Separación de fases
30	Turbio	Claro	Claro	Claro	Separación de fases
25	Claro	Claro	Claro	Claro	Separación de fases

25 Para la determinación de la estabilidad a la dilución se diluyeron los concentrados de productos activos con agua CIPAC-A, o bien agua CIPAC-D, respectivamente a concentraciones de un 4,5 % v/v, así como un 0,33 % v/v. Con excepción del ejemplo comparativo V2 se obtuvo emulsiones espontáneamente en todos los casos. Respectivamente 100 ml de las emulsiones obtenidas se almacenaron en probetas 2 h a 30°C, y a continuación se determinó la formación de aceite, o bien crema. Los resultados se reúnen en la siguiente tabla 3.

ES 2 393 599 T3

Tabla 3

	1	2	3	4	V2
	Dilución con agua CIPAC-A a un 4,5 % v/v				
Aceite [ml]	0	0	0	0	2
Crema [ml]	0	0	0	0	
	Dilución con agua CIPAC-D a un 4,5 % v/v				
Aceite [ml]	0	0	0	0	2
Crema [ml]	0	0	0	0	
	Dilución con agua CIPAC-A a un 0,33 % v/v				
Aceite [ml]	0	0	0	0	0
Crema [ml]	0	0	0	0	0,5
	Dilución con agua CIPAC-A a un 0,33 % v/v				
Aceite [ml]	0	0	0	0	0
Crema [ml]	0	0	0	0	0,5

Ejemplos 5 a 9, ejemplo comparativo V4

- 5 Para la determinación de la estabilidad a alta temperatura se almacenaron muestras de concentrados de productos activos de los ejemplos 5 a 9 y del ejemplo comparativo V4 en cubetas respectivamente una hora a -5, 0, 54, 60, 65, 70, 75 y 80°C, así como a -10 a +10°C (ciclo de temperatura, respectivamente oscilante 12 h, 5 ciclos), y a continuación se valoró visualmente la apariencia óptica. Los resultados se reúnen en la tabla 4.

Tabla 4

Temperatura de almacenaje [°C]	5	6	7	8	9	V4
80	++	++	++	-	-	-
75	++	++	++	++	-	-
70	++	++	++	++	-	-
65	++	++	++	++	0	-
60	++	++	++	++	+	-
54	++	++	++	++	++	-
0	++	++	++	+	+	-
-5	++	++	++	+	+	-

(continuación)

Temperatura de almacenaje [°C]	5	6	7	8	9	V4
-10/+10	++	++	++	+	+	-
"++" = claro, "+" = ligeramente turbio, "o" = turbio, "-" = separación de fases						

Ejemplos 10 a 14

- 5 Para la determinación de la estabilidad a la temperatura se almacenaron muestras de los concentrados de productos activos de los ejemplos 10 a 14 en cubetas a -10, -5, 0, 10, 23, 30, 40 y 50°C, así como a -10 hasta +10°C, respectivamente 8 semanas (ciclo de temperatura, respectivamente oscilante 12 h, 5 ciclos), y a continuación se valoró visualmente la apariencia óptica. Los resultados se reúnen en la tabla 5.

Tabla 5

Temperatura de almacenaje [°C]	10	11	12	13	14
50	+	+	+	+	+
40	+	+	+	+	+
30	+	+	+	+	+
23	+	+	+	+	+
10	+	+	+	+	+
0	o	-	+	+	+
-5	+	-	+	+	+
-10	-	-	+	+	+
-10/+10	++	++	+	+	+
"++" = claro, "+" = ligeramente turbio, "o" = turbio, "-" = separación de fases					

10

- 15 Para la determinación de la estabilidad a la dilución se diluyó el concentrado de productos activos del ejemplo 13 con agua CIPAC-A, o bien agua CIPAC-D, inmediatamente tras su obtención, así como tras almacenaje durante 2 semanas a 54°C, respectivamente a concentraciones de un 4,5 % v/v, así como un 0,5 % v/v. La formación de emulsión tuvo lugar sin problema en todos los casos. Las emulsiones obtenidas se valoraron respectivamente 30 minutos, 2 h y 24 h tras dilución y almacenaje de la emulsión a 30°C, respecto a la formación de aceite, o bien crema. Con excepción de los concentrados de productos activos diluidos a un 4,5 % v/v, en las emulsiones obtenidas no se observó en ningún momento la formación de aceite, crema o sedimento. Las emulsiones, que se habían obtenido mediante dilución del concentrado de productos activos recién elaborado con agua CIPAC-A, o bien CIPAC-D, a un 4,5 % v/v, no mostraban formación de aceite, crema o sedimento en 3 minutos ni en 2 horas. Tras 24 horas se observaron trazas de sedimento, que se pudieron reemulsionar sin problema mediante agitación de la emulsión. Las emulsiones que se habían obtenido mediante dilución del concentrado de productos activos almacenado 2 semanas a 54°C con agua CIPAC-A, o bien CIPAC-D, a un 4,5 % v/v, no mostraban formación de aceite, crema o sedimento en 3 minutos ni en 2 horas. Tras 24 horas se observaron trazas de sedimento, que se pudieron reemulsionar sin problema mediante agitación de la emulsión.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Concentrado de productos activos líquido, emulsionable en agua, que contiene los siguientes componentes:
- a) 100 a 400 g/l de al menos una dinitroanilina herbicida;
 - 5 b) 5 a 100 g/l de al menos un herbicida de imidazolinona en forma de su sal amónica o sal amónica substituida;
 - c) 20 a 100 g/l de agua;
 - d) 15 a 150 g/l de al menos una sustancia tensioactiva aniónica, que presenta al menos un grupo ácido sulfónico, en forma de su sal amónica sódica, potásica, amónica, o amónica substituida;
 - 10 e) 5 a 100 g/l de al menos una sustancia tensioactiva polímera no iónica, que presenta al menos un grupo óxido de polietileno y al menos un resto seleccionado entre grupos óxido de polialquileno con 3 a 4 átomos de carbono;
 - f) 50 a 250 g/l de al menos una sustancia tensioactiva no iónica, seleccionada entre ésteres de ácidos grasos etoxilados de compuestos polihidroxílicos, poliglucósidos de alquilo, alquilfenoles etoxilados con 4 a 16 átomos de carbono, y alcoholes etoxilados con 8 a 22 átomos de carbono;
 - 15 g) al menos un disolvente de hidrocarburo hasta 1 l;
- refiriéndose los datos cuantitativos de los componentes a) a f) en g/l al volumen total de concentrado de producto activo.
- 2.- Concentrado de productos activos según la reivindicación 1, siendo la dinitroanilina herbicida pendimetalina.
- 3.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, siendo el herbicida de imidazolinona imazamox.
- 20 4.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, situándose la proporción ponderal de componente a) respecto a componente b) en el intervalo de 2 : 1 a 50 : 1.
- 5.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el componente d) entre las sales sódicas y amónicas de ácidos bencenosulfónicos de alquilo con 4 a 20 átomos de carbono, de semisulfatos de alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, y de ésteres de mono- y dialquilo con 4 a 18 átomos de carbono de ácido sulfosuccínico y sus mezclas.
- 25 6.- Concentrado de productos activos según la reivindicación 5, siendo seleccionado el componente d) entre las sales amónicas de ácidos bencenosulfónicos con 4 a 20 átomos de carbono.
- 7.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el componente e) entre copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de co-propileno.
- 30 8.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, presentando el componente e) un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1500 a 100000 Dalton.
- 9.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, situándose la proporción ponderal de componente d) respecto a componente e) en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 5.
- 35 10.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, donde el componente f) es seleccionado entre ésteres de ácido graso de sorbitano etoxilados.
- 11.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, siendo seleccionado el componente g) entre compuestos aromáticos de alquilo.
- 40 12.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene menos de 200 ppm de cationes metálicos polivalentes.

- 13.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente al menos un tampón inorgánico.
- 14.- Concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes, constituyendo los componentes a) a g) al menos un 99 % en peso de concentrado de productos activos.
- 5 15.- Empleo de un concentrado de productos activos según una de las reivindicaciones precedentes para el combate del crecimiento vegetal indeseable.