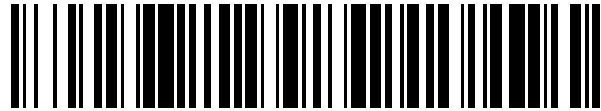


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 063**

51 Int. Cl.:

**A01N 33/18** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

**A01N 25/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2009 E 09796713 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **26.10.2011 EP 2378871**

54 Título: **Composiciones de concentrado acuoso fluido de un herbicida de dinitroanilina microencapsulado**

30 Prioridad:

**19.12.2008 US 139120 P**

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

**16.01.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**CANNAN, TERRANCE M. y  
KIERKUS, PAUL CH.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 394 063 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

Composiciones de concentrado acuoso fluido de un herbicida de dinitroanilina microencapsulado

La presente invención se refiere a composiciones de concentrado acuoso fluido de un herbicida de dinitroanilina microencapsulado, en particular pendimetalina, que son fluidas y tienen una estabilidad al almacenamiento mejorada.

Los plaguicidas insolubles en agua se formulan a menudo como concentrados en suspensión acuosa que también se denominan "floables" acuosos. Los concentrados en suspensión son composiciones acuosas que contienen el plaguicida como partículas finas que están dispersadas en el medio acuoso. La concentración del plaguicida en tales concentrados habitualmente es superior a 10 g/l y principalmente al menos 50 g/l. Los concentrados en suspensión tienen las características deseables de un líquido que se puede verter o bombear y que se pueden diluir fácilmente con agua hasta la concentración deseada requerida para la aplicación. En contraste con los concentrados en emulsión, los concentrados en suspensión tienen la ventaja añadida de no requerir el uso de disolventes orgánicos inmiscibles con agua.

Problemas que están asociados en general con los concentrados en suspensión son la sedimentación y la aglutinación que dan como resultado la inestabilidad de la formulación, dificultad en el procesamiento y falta de fiabilidad de su utilización. Estos problemas son pronunciados en el caso de los plaguicidas de bajo punto de fusión, tales como los herbicidas de dinitroanilina, en particular en el caso de la pendimetalina (nombre común de la N-(1-etilpropil)-2,6-dinitro-3,4-dimetilanilina). Un problema adicional asociado con formulaciones de herbicidas de dinitroanilina, tales como pendimetalina, resulta de la tendencia de los herbicidas de dinitroanilina a formar grandes cristales al envejecer dando como resultado una sedimentación incrementada de las partículas de herbicida de dinitroanilina y así una inestabilidad, una dificultad en el procesamiento y una falta de fiabilidad de utilización. Estos problemas se hacen más graves cuando se almacenan concentrados en suspensión acuosa de herbicidas de dinitroanilina a temperaturas por encima de 35°C y especialmente por encima de 40°C.

Principalmente, se sabe que la estabilidad al almacenamiento de un concentrado en suspensión de un ingrediente activo insoluble en agua, que tiende a separarse de la formulación, se puede incrementar mediante la microencapsulación del ingrediente activo, es decir proporcionando una formulación en la que el ingrediente activo está presente en la forma de una microcápsula que comprende un material central que contiene el ingrediente activo y un material de pared polimérico que rodea el material central.

US 5.705.174 y US 5.910.314 describen composiciones de concentrado acuoso fluido de partículas de pendimetalina que están encapsuladas por un material de pared polimérico (pendimetalina microencapsulada), conteniendo además la composición grandes cantidades de una sal o mezcla de sales inorgánicas. Las composiciones se preparan dispersando una solución insoluble en agua de un material formador de pared reactivo y pendimetalina en una solución acuosa de la sal. Las composiciones muestran una tendencia reducida a formar cristales grandes y así tienen buena estabilidad al almacenamiento. Los inventores de US 5.705.174 y US 5.910.314 creen que la sal reduce la solubilidad de la pendimetalina en la fase acuosa de la suspensión y de ese modo reduce o elimina la capacidad de la pendimetalina para cristalizarse en la suspensión. Sin embargo, la gran cantidad de sal inorgánica en la formulación no siempre es aceptable.

Por lo tanto, un objetivo es proporcionar formulaciones acuosas de herbicidas de dinitroanilina que sean estables al almacenamiento, incluso a temperatura elevada, que tengan una viscosidad aceptable, que tengan una actividad herbicida buena o superior y eviten la necesidad de grandes cantidades de sales inorgánicas.

Se encontró sorprendentemente que estos objetivos y otros se resuelven mediante las composiciones de concentrado acuoso fluido que se definen en la presente memoria.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de concentrado acuoso fluido que contiene:

i. de 50 a 400 g/l de un herbicida de dinitroanilina en la forma de microcápsulas que comprenden un material central que contiene el herbicida de dinitroanilina, en particular pendimetalina, y un material de pared polimérico, donde las microcápsulas están presentes en la forma de una dispersión acuosa, que contiene las microcápsulas dispersadas en la fase acuosa de la dispersión;

ii. de 100 a 500 g/l de una sal de glifosato que está disuelta en la fase acuosa y

iii. al menos una sustancia tensioactiva aniónica.

Sorprendentemente, la sal de glifosato imparte una estabilidad incrementada a la composición del herbicida de dinitroanilina microencapsulado contra la fuga del herbicida de dinitroanilina desde las microcápsulas y así

- incrementa la estabilidad al almacenamiento de una composición microcapsular acuosa que contiene un herbicida de dinitroanilina en forma de microcápsulas. Esto era bastante sorprendente, ya que la adición de sales solubles en agua de otros compuestos plaguicidas no conducía a una estabilidad al almacenamiento incrementada. Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de una sal de glifosato para incrementar la estabilidad al almacenamiento de una composición de concentrado acuoso fluido que contiene de 50 a 400 g/l de microcápsulas que comprenden un material central que contiene un herbicida de dinitroanilina y un material de pared polimérico que rodea el material central, donde las microcápsulas están dispersadas en una fase acuosa. El incremento en la estabilidad al almacenamiento mediante la adición de la sal de glifosato permite reemplazar al menos parcialmente la sal inorgánica, que habitualmente se requiere para estabilizar formulaciones de herbicidas de dinitroanilina microencapsulados. Los inventores de la presente invención creen que la estabilidad al almacenamiento incrementada de las composiciones resulta de una reducción de la solubilidad del herbicida de dinitroanilina en la fase acuosa que se alcanza mediante la adición de la sal de glifosato. La solubilidad reducida frena una posible fuga de la dinitroanilina desde la microcápsula seguida por la formación de material cristalino. Sin embargo, también pueden representar un papel otros factores.
- 15 En el contexto de la presente invención, el término "fluido" significa que la composición es líquida y, p. ej., se puede verter o bombear. Habitualmente, la composición tiene una viscosidad, a 20°C, de como mucho 1000 mPa.s, p. ej. de 10 a 1000 mPa.s, en particular de 15 a 600 mPa.s, determinada según ASTM D 2196 por medio de un viscosímetro de Brookfield.
- 20 En el contexto de la presente invención, el término "microcápsula" significa un material en partículas, donde las partículas comprenden un material central que está rodeado por un material de pared polimérico. Según la presente invención, el material central contiene al menos un herbicida de dinitroanilina y opcionalmente material adicional, p. ej. un aceite y/o un compuesto plaguicida adicional que tiene una solubilidad en agua reducida, que generalmente no supera 10 g/l, en particular 5 g/l o incluso 1 g/l a 25°C (agua desionizada).
- 25 El tamaño de partícula de las partículas microcapsulares en general no superará 40 µm y preferiblemente 30 µm. El tamaño de partícula dado es el llamado valor D<sub>90</sub>, en el que se entiende que al menos 90% en peso de las partículas tiene un diámetro por debajo de dicho valor D<sub>90</sub>. Preferiblemente, las partículas microcapsulares tiene un tamaño de partícula medio (medio ponderado, también denominado D<sub>50</sub>) que varía de 0,5 a 20 µm, en particular de 1 a 10 µm. Preferiblemente, al menos 90% en peso de partículas microcapsulares tienen diámetros en el intervalo de 0,5 a 20 µm, en particular en el intervalo de 1 a 10 µm. El tamaño de partícula de las partículas microcapsulares se puede determinar mediante métodos convencionales tales como dispersión de luz.
- 30 Herbicidas de dinitroanilina adecuados incluyen benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropanina, nitralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina y trifluralina y mezclas de los mismos. Las ventajas de la presente invención son pronunciadas si el material central contiene pendimetalina, es decir el herbicida de dinitroanilina es pendimetalina o una de la misma con uno o más de los susodichos herbicidas de dinitroanilina. En particular, la pendimetalina es el único herbicida de dinitroanilina contenido en las microcápsulas o en la composición o constituye al menos 90% de los herbicidas de dinitroanilina contenidos en las microcápsulas o en la composición.
- 35 El material central puede contener además un aceite, p. ej. un disolvente hidrocarbonado tal como un hidrocarburo aromático, parafínico o isoparafínico, que tiene preferiblemente un punto de ebullición por encima de 100°C, un aceite vegetal tal como aceite de maíz, aceite de colza, o un éster de ácido graso tal como un éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de un ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, en particular ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales tales como éster metílico de aceite de colza o éster metílico de aceite de maíz. En una realización particular, el material central no contiene un aceite como el definido en la presente memoria o contiene menos de 10% en peso, basado en el peso del material central, de un aceite.
- 40 El material central puede contener además un compuesto plaguicida adicional, en particular un compuesto herbicida o un protector, que preferiblemente tiene una solubilidad en agua reducida, que generalmente no supera 10 g/l, en particular 5 g/l o incluso 1 g/l a 25°C (agua desionizada). Herbicidas adecuados que pueden estar contenidos en el material central de las microcápsulas incluyen, p. ej.
- 50 - herbicidas de cloroacetamida, tales como acetocloro, alacloro, butacloro, butenacloro, delacloro, dietatilo, dimetacloro, metolacloro, metolacloro-S, metazacloro, pretilacloro, propacloro, propisocloro, prinacloro, terbucloro, tenilcloro, xilacloro, dimetenamida, dimetenamida-P,
- herbicidas de oxiacetamida tales como flufenaceto y mefenaceto,
- herbicidas de acetamida, tales como difenamida, napropamida y naproanilida,
- herbicidas de tetrazolinona, tales como fentrazamida,

- herbicidas de arilurea tales como clorobromurona, clorotolurona, cloroxurona, dimefurona, diurona, etidimurona, fenurona, fluometurona, isoproturona, isurona, linurona, metabenztiazorona, metabromurona, metoxurona, monolinurona, neburona, sidurona, tetraflurona y tebutiurona,
- 5 - herbicidas de triacina tales como atracina, cloroacina, cianacina, cipracina, eglinacina, ipacina, mesopracina, prociacina, proglinacina, propacina, sebutilacina, simacina, terbutilacina y trietacina;
- herbicidas de triacin(di)ona tales como ametridiona, amibucina, hexacinona, isometiocina, metamitrona y metribucina,
- herbicidas de fenilcarbamato tales como desmedifamo, fenisofamo, fenmedifamo y fenmedifamo-etilo,
- herbicidas de nitrilo tales como bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, diclobenilo, yodobonilo e ioxinilo,
- 10 - herbicidas de metiltiotriacina tales como ametrina, aciprotrina, cianatrina, desmetrina, dimetametrina, metoprotrina, prometrina, simetrina y terbutrina,
- herbicidas de piridazinona tales como norflurazona, brompirazona, cloroidazona, dimidazona, metflurazona, norflurazona, oxapirazona y pidanona,
- 15 - herbicidas de piridincarboxamida tales como flufenicano, diflufenicano y picolinafeno, beflubutamida, fluridona, flurocloroidona y flurtamona,
- inhibidores de 4-HPPD tales como isoxaflutol, mesotriona, tembotriona, topramezona y sulcotriona,
- herbicidas de piridina tales como ditiopiro o tiazopiro, y
- protectores de herbicidas tales como benoxacoro, cloquintoceto, ciometrinilo, ciprosulfamida, dicloromida, diclisona, dietolato, fenclorazol, fenclorimo, flurazol, fluxofenimo, furilazol, isoxadifeno, mafenpiro, mafenato, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina, 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaespiro[4,5]decano y oxabetrinilo, así como sus sales agrícolaemente aceptables y, con tal de que tengan un grupo carboxilo, sus derivados agrícolaemente aceptables. La 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina [nº CAS 52836-31-4] también se conoce por el nombre R-29148. El 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaespiro[4,5]decano [nº CAS 71526-07-03] también se conoce por los nombres AD-67 y MON 4660.
- 20
- 25 Compuestos plaguicidas adicionales preferidos son los de los grupos de herbicidas de cloroacetamida, herbicidas de oxiacetamida y protectores de herbicidas.

En una realización preferida particular, el herbicida de dinitroanilina, en particular pendimetalina, constituye al menos 80%, en particular al menos 90% del material central. En otra realización, el material central contiene de 10 a 90% en peso, en particular de 30 a 80% en peso de al menos una dinitroanilina, en particular pendimetalina, y de 10 a 90% en peso, en particular de 20 a 70% en peso de al menos un material adicional que se selecciona de un aceite y compuestos plaguicidas que tienen una solubilidad en agua reducida y mezclas de los mismos.

30

En las microcápsulas, el material central está encapsulado dentro de un material de pared polimérico, que es principalmente insoluble en agua. Insoluble en agua significa que el material de pared polimérico no se disuelve en agua desionizada a 20°C o tiene una solubilidad en agua desionizada de como mucho 0,1 g/l. Ejemplos de materiales de pared adecuados son poliamidas, polisulfonamidas, poliésteres, policarbonatos, poliuretanos o poliureas. Materiales de pared preferidos son poliuretanos y los más preferidos poliureas y sus mezclas.

35

La cantidad de material de pared polimérico en las partículas microcapsulares generalmente no superará 30% en peso del material microcapsular (es decir, la suma del material central y el material de pared polimérico) a fin de asegurar que las sustancias activas se liberen suficientemente de las partículas. Por otra parte, la cantidad de material de pared polimérico es generalmente al menos 0,5% del material microcapsular a fin de asegurar una encapsulación suficiente del material central. Frecuentemente, la cantidad de material de pared polimérico en las partículas microcapsulares está en el intervalo de 0,5 a 30% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso y de forma especialmente preferida de 1,5 a 15% en peso, basado en el peso total de las partículas microcapsulares.

40

Las partículas microcapsulares útiles para las composiciones según la invención se pueden preparar análogamente a la técnica anterior. Preferiblemente, se preparan mediante un procedimiento de polimerización interfacial de un material formador de pared polimérico adecuado. La polimerización interfacial se realiza habitualmente en una emulsión de agua en aceite o suspensión acuosa del material central que contiene disuelta en la misma al menos una parte del material formador de pared polimérico. Durante la polimerización, el polímero se segrega del material

45

central hasta la superficie límite entre el material central y el agua formando de ese modo la pared de la microcápsula. De ese modo, se obtiene una suspensión acuosa del material microcapsular.

Materiales formadores de pared adecuados para la polimerización interfacial incluyen en particular sistemas de 2 o 3 componentes tales como

- 5
- isocianato polifuncional/alcohol polifuncional,
  - isocianato polifuncional/amina polifuncional,
  - isocianato polifuncional + ácido o cloruro de ácido polifuncional/amina polifuncional,
  - ácido o cloruro de ácido polifuncional/alcohol polifuncional,
  - ácido o cloruro de ácido polifuncional/amina polifuncional,
- 10
- cloruro de ácido sulfónico polifuncional/poliamina,
  - urea/formaldehído,
  - melamina/formaldehído y similares.

El término "polifuncional" indica que el componente respectivo tiene de media al menos 2 grupos funcionales por molécula. Las microcápsulas también se pueden preparar mediante técnicas de coacervación.

- 15
- Materiales formadores de pared preferidos para la polimerización interfacial incluyen en particular sistemas de 2 o 3 componentes tales como
- isocianato polifuncional/alcohol polifuncional,
  - isocianato polifuncional/amina polifuncional y
  - isocianato polifuncional + ácido o cloruro de ácido polifuncional/amina polifuncional.

- 20
- Métodos adecuados para procedimientos de polimerización interfacial para preparar microcápsulas que contienen compuestos plaguicidas se han divulgado en la técnica anterior, p. ej. los documentos US 3.577.515, US 4.280.833, US 5.049.182, US 5.229.122, US 5.310.721, US 5.705.174, US 5.910.314, WO 95/13698, WO 00/10392, WO 01/68234, WO 03/099005, EP 619.073 o EP-A1 1.109.450, a los que se hace referencia completa.

- 25
- En una realización muy preferida de la presente invención el material de pared polimérico es una poliurea. En general, las poliureas se forman haciendo reaccionar un isocianato polifuncional (= poliisocianato) que tiene al menos dos grupos isocianato con una amina polifuncional (= poliamina) que tiene al menos dos grupos amino primario, opcionalmente en presencia de un cloruro de ácido polifuncional, para formar un material de pared de poliurea. Isocianatos polifuncionales que son adecuados para el uso incluyen di- y triisocianatos, donde los grupos isocianato están unidos a un resto alifático o cicloalifático (isocianatos alifáticos) o a un resto aromático (isocianatos aromáticos). Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno y diisocianato de hexametileno así como isocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona, 1,4-bisisocianatociclohexano y bis-(4-isocianatociclohexil)metano. Isocianatos aromáticos adecuados incluyen diisocianatos de tolueno (TDI: una mezcla de los isómeros 2,4 y 2,6), 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI: DESMODUR® VL, Bayer Corp., Pittsburgh), polifenilisocianato de polimetileno (MONDUR® MR, Bayer Corp., Pittsburgh), PAPI® y PAPI® 135 (Upjohn Co.), 2,4,4'-triisocianato de éter difenílico, 3,3'-dimetil-(4,4'-diisocianato de difenilo), 3,3'-dimetoxi-(4,4'-diisocianato de difenilo), 1,5-diisocianato de naftileno y 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano.
- 30
- 35

También son adecuados oligómeros de los susodichos diisocianatos tales como los isocianuratos and biurets de los susodichos diisocianatos y mezclas de los mismos con los susodichos diisocianatos.

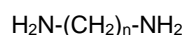
- 40
- También son adecuados aductos de diisocianatos con alcoholes polihidroxiados, tales como etilenglicol, glicerol y trimetilolpropano, obtenidos mediante la adición, por mol de alcohol polihidroxiado, de un número de moles de diisocianato correspondiente al número de grupos hidroxilo del alcohol respectivo y mezclas de los mismos con los susodichos diisocianatos. De este modo, varias moléculas de diisocianato están conectadas a través de grupos uretano al alcohol polihidroxiado para formar poliisocianatos de peso molecular superior. Un producto particularmente adecuado de este tipo, DESMODUR® L (Bayer Corp., Pittsburgh), se puede preparar haciendo
- 45

reaccionar tres moles de diisocianato de tolueno con un mol de 2-etilglicerol (1,1-bismetilopropano). Productos adecuados adicionales se obtienen mediante la adición de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona con etilenglicol o glicerol.

5 Poliisocianatos preferidos son 4,4'-diisocianato de difenilmetano y oligómeros superiores de 4,4'-diisocianato de difenilmetano (polifenilisocianato de polimetileno) que tienen preferiblemente una funcionalidad media que varía de 2,1 a 2,9 y un peso equivalente de isocianato típico de 127 a 150.

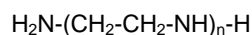
Di- y triisocianatos tales como los mencionados anteriormente se pueden emplear individualmente o como mezclas de dos o más de tales isocianatos.

10 Se entenderá que aminas polifuncionales adecuadas dentro del alcance de esta invención significan en general los compuestos que contienen dos y más grupos amino primario en la molécula, grupos amino que se pueden conectar a restos alifáticos o aromáticos. Ejemplos de poliaminas alifáticas adecuadas son  $\alpha,\omega$ -diaminas de la fórmula



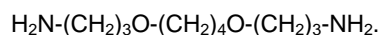
en la que n es un número entero de 2 a 6. Ejemplares de tales diaminas son etilendiamina, propilen-1,3-diamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina y hexametilendiamina. Una diamina preferida es la hexametilendiamina.

15 Poliaminas alifáticas adecuadas adicionales son polietileniminas de la fórmula



en la que n es un número entero de 2 a 5. Ejemplos representativos de tales polietileniminas son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.

20 Poliaminas alifáticas adecuadas adicionales son dioxaalcano-( $\alpha,\omega$ )-diaminas, tales como 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina de la fórmula



25 Ejemplos de poliaminas aromáticas adecuadas son 1,3-fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 1,5-diaminonaftaleno, 1,3,5-triaminobenceno, 2,4,6-triaminotolueno, 1,3,6-triaminonaftaleno, 2,4,4'-triaminodifenil-éter, 3,4,5-triamino-1,2,4-triazol y 1,4,5,8-tetraaminoantraquinona. Las poliaminas que son insolubles o insuficientemente solubles en agua se pueden usar como sus sales de hidrocioruro.

Más poliaminas adecuadas adicionales son las que contienen grupos sulfo ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) o carboxilo además de los grupos amino. Ejemplos de tales poliaminas son ácido 1,4-fenilendiaminosulfónico, ácido 4,4'-diaminodifenil-2-sulfónico, o ácidos diaminomono-carboxílicos, tales como ornitina y lisina.

30 Poliaminas tales como las mencionadas anteriormente se pueden usar individualmente o como mezclas de dos o más poliaminas.

35 Las cantidades relativas de cada componente formador de pared complementario variará con sus pesos equivalentes. En general, se prefieren cantidades aproximadamente estequiométricas, aunque también se puede emplear un exceso de un componente, especialmente un exceso de poliisocianato. La cantidad total de componentes formadores de pared corresponde aproximadamente a la cantidad total de materiales formadores de pared poliméricos.

Las composiciones según la invención contienen habitualmente la al menos una dinitroanilina microencapsulada en una concentración total de 50 a 400 g/l, preferiblemente de 100 a 380 g/l y especialmente de 150 a 350 g/l. La concentración total de material microcapsular (material de pared polimérico + material central) estará preferiblemente en el intervalo de 100 a 420 g/l, preferiblemente de 150 a 400 g/l y especialmente de 200 a 380 g/l.

40 Las composiciones según la invención también contienen al menos una sal de glifosato. La concentración total de la sal de glifosato puede variar de 100 a 500 g/l, preferiblemente de 150 a 480 g/l y especialmente de 200 a 450 g/l.

La concentración total de microcápsulas, sal de glifosato e ingredientes activos adicionales estará habitualmente en el intervalo de 150 a 820 g/l, en particular de 250 a 800 g/l, más preferiblemente de 300 a 780 g/l.

45 La relación en peso de sal de glifosato, calculada como glifosato, y herbicidas de dinitroanilina será habitualmente de 1:1 a 10:1, preferiblemente de 1,2:1 a 4:1, en particular de 1,5:1 a 3:1.

Preferiblemente, la sal de glifosato se selecciona de glifosato sódico, glifosato amónico, glifosato potásico, glifosato diglicolamónico y glifosato isopropilamónico y mezclas de los mismos.

En particular, la sal de glifosato se selecciona de glifosato sódico, glifosato isopropilamónico y sus mezclas.

5 La composición según la invención contiene además al menos una sustancia tensioactiva (también denominada surfactante). Las sustancias tensioactivas comprenden emulsionantes, coloides protectores, agentes humectantes y dispersantes que normalmente se emplean en concentrados en suspensión agrícolas y formulaciones acuosas microcapsulares de plaguicidas. Los surfactantes pueden ser no iónicos, aniónicos y/o catiónicos. Según la presente invención, las composiciones de la presente invención contienen al menos un surfactante aniónico, opcionalmente en combinación con al menos un surfactante no iónico. Surfactantes adecuados que se pueden usar en las composiciones de la invención se divulgan p. ej. en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, NJ, EE. UU. de A. 1981; H. Stache, "Tensid-Taschenbuch", 2ª ed., C. Hanser, Munich, Viena, 1981; M. y J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, NY, EE. UU. de A. 1980-1981.

15 La cantidad total de surfactante aniónico está preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 10% en peso, en particular de 0,3 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,5 a 3% en peso, basado en las microcápsulas de la composición. La concentración total del surfactante aniónico en la composición es preferiblemente de 1 a 45 g/l, en particular de 2 a 40 g/l y lo más preferiblemente de 3 a 30 g/l.

20 En una realización preferida de la invención, la composición contiene al menos una sustancia tensioactiva aniónica oligomérica o polimérica A que contiene una pluralidad de grupos aniónicos, tales como grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos sulfato y/o grupos fosfato. Preferiblemente, los grupos aniónicos se seleccionan de grupos sulfonato y grupos carboxilato y son en particular grupos sulfonato. Los grupos aniónicos en estos compuestos oligoméricos o poliméricos pueden estar parcialmente o totalmente neutralizados. Iones conjugados adecuados son sodio, potasio, magnesio, calcio y amonio. Ejemplos de sustancias oligoméricas y poliméricas A son las sales de ácido lignosulfónico etoxilado, de ácido lignosulfónico, de ligninas oxidadas, las sales de copolímeros de estireno-anhídrido maleico, las sales de homo-, co- y terpolímeros de ácido acrílico, las sales de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído-urea, tales como condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído, condensados de ácido cresolsulfónico-formaldehído, etc.

30 La concentración de la sustancia tensioactiva A en la composición es preferiblemente de 1 a 45 g/l, en particular de 2 a 40 g/l y lo más preferiblemente de 3 a 30 g/l.

35 Una realización preferida particular de la invención se refiere a una composición, en la que la al menos una sustancia tensioactiva aniónica A es un oligómero o polímero aniónico, que contiene una pluralidad de grupos sulfonato. En particular, el oligómero o polímero aniónico se selecciona de alcalilignina oxidada, lignosulfonatos, ligninsulfatos y las sales de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído-urea y mezclas de los mismos.

40 Surfactantes aniónicos adicionales que se pueden usar en lugar de o junto con la sustancia tensioactiva oligomérica o polimérica A son compuestos tensioactivos B, que se seleccionan del grupo de las sales, en particular las sales sódicas, potásicas o amónicas, de alquilsulfonatos, alquilsulfatos, semiésteres de alcanoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, alquilarilsulfonatos, alquilarilfosfatos, semiésteres de alquilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico y semiésteres de mono-, di- o triestirilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico y los productos de condensación de formaldehído de los últimos. Entre estos surfactantes aniónicos B, se prefieren los de la fórmula I:



en la que

45 R es un radical hidrocarburo que tiene de 8 a 40 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno;

A es independientemente entre sí 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno, especialmente 1,2-etileno;

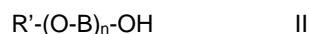
m es de 3 a 200, preferiblemente de 5 a 100 y de forma especialmente preferible de 5 a 50; y

50 X es SO<sub>3</sub>M o PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, seleccionándose M de H, metales alcalinos, tales como K y A, metales alcalinotérreos, tales como Ca y Mg, y amonio. Preferiblemente, M es un metal alcalino y especialmente sodio.

5 Ejemplos de radicales hidrocarburo R adecuados que tienen de 8 a 40 átomos de carbono son alquilo que tiene de 8 a 40 y preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono, fenilo, que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, fenilo, que está sustituido con un radical fenoxi, donde el fenilo y/o el fenoxi pueden contener un radical alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, un radical triestirilfenilo, etc. En una realización preferida de la presente invención el radical R en la fórmula I es un radical triestirilfenilo.

Si está presente, la cantidad de surfactante aniónico B, en particular el compuesto tensioactivo I, será de 1 a 30% en peso, especialmente de 2 a 20% en peso y lo más preferiblemente de 3 a 15% en peso, basado en la cantidad total de material insoluble en agua, es decir microcápsulas, y opcionalmente material plaguicida suspendido adicional en la composición.

10 Las composiciones según la invención también pueden contener un compuesto tensioactivo no iónico (surfactante no iónico). Surfactantes no iónicos preferidos incluyen los compuestos tensioactivos neutros de la fórmula II,



en la que

15 R' es un radical hidrocarburo que tiene de 8 a 40 y más preferiblemente de 12 a 30 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno,

B es alcano(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-1,2-diilo tal como 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,2-butileno o una combinación de los mismos y más preferiblemente 1,2-etileno o una combinación del mismo con 1,2-propileno, y

n es de 3 a 100, preferiblemente de 4 a 50 y más preferiblemente de 5 a 40.

20 Ejemplos de radicales hidrocarburo R' adecuados incluyen los radicales mencionados para R. En una realización preferida de la invención, el radical R' es un radical fenilo que está sustituido con un grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>.

Si está presente, la concentración de surfactante no iónico, en particular el compuesto tensioactivo de la fórmula II, será preferiblemente de 5 a 150 g/l, en particular de 10 a 100 g/l de la composición. En una realización particular de la invención, la composición no contiene surfactante no iónico o contiene menos de 10 g/l de surfactante no iónico, en particular menos de 5 g/l de surfactante no iónico.

25 Aparte de las microcápsulas, la sal de glifosato y la sustancia o las sustancias tensioactivas, la composición de la invención también puede contener una sal inorgánica soluble en agua que puede resultar de la preparación de las microcápsulas o que se puede añadir posteriormente. Si está presente, la concentración de la sal inorgánica soluble en agua puede variar de 1 a 200 g/l, preferiblemente de 2 a 150 g/l y especialmente de 10 a 100 g/l. En otra realización particular, la composición no contiene o contiene menos de 10 g/l, en particular menos de 1 g/l, de sal inorgánica soluble en agua. Solubilidad en agua significa una solubilidad en agua de al menos 50 g/l, en particular al menos 100 g/l o incluso al menos 200 g/l a 20°C. Tales sales inorgánicas se seleccionan preferiblemente de sulfatos, cloruros, nitratos, mono- y dihidrogenofosfatos de metales alcalinos, los sulfatos, cloruros, nitratos, mono- y dihidrogenofosfatos de amoníaco, cloruros y nitratos de metales alcalinotérreos y sulfato magnésico. Ejemplos incluyen cloruro de litio, cloruro sódico, cloruro potásico, nitrato de litio, nitrato sódico, nitrato potásico, sulfato de litio, sulfato sódico, sulfato potásico, monohidrogenofosfato sódico, monohidrogenofosfato potásico, dihidrogenofosfato sódico, dihidrogenofosfato potásico, cloruro magnésico, cloruro cálcico, nitrato magnésico, nitrato cálcico, sulfato magnésico, cloruro amónico, sulfato amónico, monohidrogenofosfato amónico, dihidrogenofosfato amónico y similares. Sales preferidas son cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro cálcico, sulfato amónico y sulfato magnésico, prefiriéndose especialmente el sulfato amónico y el sulfato magnésico.

40 En una realización particular de la invención, la composición contiene adicionalmente una sal de un compuesto herbicida que está disuelta en la fase acuosa y que es diferente de la sal de glifosato. En esta realización, la sal del compuesto herbicida está habitualmente presente en una cantidad de 1 a 200 g/l, en particular de 10 a 150 g/l. La concentración total de sal de glifosato y sal de herbicida adicional generalmente no superará 550 g/l, y será preferiblemente de 110 a 550 g/l, preferiblemente de 160 a 500 g/l y especialmente de 210 a 480 g/l.

45 Sales de herbicida adecuadas incluyen, pero no se limitan a:

- sales de glufosinato tales como glufosinato amónico;
- sales de fosamina tales como fosamina amónica;
- sales de herbicidas de imidazolinona tales como imazapic, imazamox, imazapiro, imazaquina o imazetapiro,



en particular las sales sódicas o amónicas tales como imazamox-amonio, imazapic-amonio, imazapiro-isopropilamonio, imazaquina-amonio, imazaquina-sodio e imazetapiro-amonio;

- sales de herbicidas de pirimidinilcarboxilato tales como piritiobaco, bispiribaco, piriminobaco, piribenzoximo o piriftalida, en particular sus sales sódicas;
- 5 - sales de herbicidas de ácido benzoico tales como dicamba, tricamba, cloroambeno y 2,3,6-TBA (ácido 2,3,6-triclorobenzoico), en particular las sales sódicas, potásicas, amónicas o las sales amónicas sustituidas tales como sales metilamónicas, dimetilamónicas e isopropilamónicas, sales mono-, di- y tri-hidroxi-alkil(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-amónicas tales como sales hidroxietilamónicas, di(hidroxietil)amónicas, tri(hidroxietil)amónicas, hidroxipropilamónicas, di(hidroxipropil)amónicas y tri(hidroxipropil)amónicas;
- 10 - sales de ácidos fenoxicarboxílicos, p. ej. las sales de herbicidas de ácido fenoxiacético tales como 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, 2,4,5-T, las sales de herbicidas de ácido fenoxipropiónico tales como 2,4-DP (dicloropropo), 2,4-DP-P, 4-CPP, 3,4-DP, fenopropo, CMPP (mecopropo), CMPP-P, y las sales de herbicidas de ácido fenoxibutírico tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, 2,4,5-TB, MCPB, en particular las sales sódicas, potásicas, amónicas o las sales de amonio sustituido tales como sales metilamónicas, dimetilamónicas e isopropilamónicas, sales mono-, di- y tri-hidroxi-alkil(C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-amónicas tales como sales hidroxietilamónicas, di(hidroxietil)amónicas, tri(hidroxietil)amónicas, hidroxipropilamónicas, di(hidroxipropil)amónicas y tri(hidroxipropil)amónicas;
- 15 - sales de ácidos piridincarboxílicos, tales como aminopiraldida, clopiraldida, picloramo, triclopiro o fluroxipiro, en particular su sal sódica, sal potásica, sal amónica o sales de amonio sustituido según se definen anteriormente, y
- 20 - sales de ácido quinolincarboxílicos, tales como quincloraco o quinmeraco, en particular su sal sódica, sal potásica, sal amónica o sales de amonio sustituido según se definen anteriormente.

En otra realización, la composición no contiene disuelta en la fase acuosa una sal de un compuesto herbicida diferente de la sal de glifosato.

- 25 En una realización particular de la invención, la composición contiene adicionalmente un compuesto plaguicida insoluble en agua no encapsulado que está suspendido en la fase acuosa. En este contexto, el término insoluble en agua significa que la solubilidad en agua del compuesto plaguicida respectivo no supera 10 g/l, en particular 5 g/l o incluso 1 g/l a 25°C. El plaguicida insoluble en agua puede estar presente en forma de partícula o en forma de microcápsulas. El plaguicida insoluble en agua es preferiblemente un compuesto herbicida, en particular un herbicida seleccionado del grupo de herbicidas de dinitroanilina, herbicidas de cloroacetamida, herbicidas de oxiacetamida, herbicidas de acetamida, herbicidas de tetrazolinona, herbicidas de arilurea, herbicidas de triacina, herbicidas de triacina(di)ona, herbicidas de fenilcarbamato, herbicidas de nitrilo, metiltiotriacina, herbicidas de piridacina, herbicidas de piridincarboxamida, inhibidores de 4-HPPD y herbicidas de piridina, o un protector de herbicidas.
- 30
- 35 El tamaño de partícula de las partículas de plaguicida adicional en general no superará 40 µm y preferiblemente 30 µm (valor D<sub>90</sub>). Preferiblemente, las partículas del plaguicida adicional suspendido tienen un tamaño de partícula medio (media ponderada, valor D<sub>50</sub>) que varía de 0,5 a 20 µm, en particular de 1 a 10 µm. Preferiblemente, al menos 90% en peso de las partículas del plaguicida adicional tiene diámetros en el intervalo de 0,5 a 20 µm, en particular en el intervalo de 1 a 10 µm.
- 40 El compuesto plaguicida adicional que está suspendido en la fase acuosa está presente habitualmente en una cantidad de 1 a 200 g/l, en particular de 10 a 150 g/l. La cantidad total de microcápsulas y compuesto plaguicida adicional generalmente no superará 550 g/l, y será preferiblemente de 55 a 520 g/l, preferiblemente de 110 a 500 g/l y especialmente de 170 a 450 g/l.

- 45 En otra realización, la composición no contiene un compuesto plaguicida insoluble en agua no encapsulado adicional que está suspendido en la fase acuosa.

La composición de la invención puede contener además materiales auxiliares comunes, tales como antiespumantes, espesantes, anticongelantes, conservantes, agentes antisedimentación, etc., que se emplean habitualmente en formulaciones acuosas de plaguicidas.

- 50 Agentes espesantes adecuados incluyen agentes espesantes inorgánicos, tales como arcillas, silicatos magnésicos hidratados, y agentes espesantes orgánicos, tales como gomas de polisacárido, como goma de xantano, goma guar, goma arábiga y derivados de celulosa. Los agentes espesantes orgánicos habitualmente están contenidos en cantidades de 0,5 a 30 g/l y preferiblemente de 1 a 10 g/l, mientras que los agentes espesante inorgánicos están

contenidos habitualmente en cantidades de 0,5 a 30 g/l y preferiblemente de 1 a 10 g/l.

5 Conservantes adecuados para prevenir el deterioro microbiano de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, ésteres alquílicos de ácido p-hidroxibenzoico, benzoato sódico, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, o-fenilfenol, tiazolinonas, tales como bencisotiazolinona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y mezclas de los mismos. En general, la cantidad de conservantes será de 0,1 a 10 g/l.

Agentes anticongelantes adecuados incluyen disolventes orgánicos que son completamente miscibles con agua, tales como etilenglicol, propilenglicol, otros glicoles, glicerina o urea.

10 Las composiciones de la invención se pueden obtener fácilmente mezclando la primera composición acuosa fluida que contienen partículas de herbicida de dinitroanilina microencapsulada con la sal de glifosato o con una composición acuosa que contiene la sal de glifosato. Preferiblemente, las composiciones según la presente invención se preparan mediante un procedimiento que comprende:

i) proporcionar una suspensión acuosa de microcápsulas que comprenden un material central que contiene un herbicida de dinitroanilina y un material de pared polimérico que rodea el material central, estando las microcápsulas dispersadas en una fase acuosa de la suspensión; y

15 ii) disolver la sal de glifosato en la suspensión acuosa de las microcápsulas.

Métodos para proporcionar suspensiones acuosas de microcápsulas se conocen en la técnica y se han explicado anteriormente. En particular, las suspensiones acuosas de las microcápsulas se proporcionan mediante un procedimiento de polimerización interfacial en una suspensión o emulsión acuosa del material que va a encapsularse mediante el llamado procedimiento de polimerización interfacial. Métodos adecuados para los procedimientos de polimerización interfacial para preparar microcápsulas que contienen compuestos plaguicidas se han descrito en la técnica anterior, p. ej. los documentos US 3.577.515, US 4.280.833, US 5.049.182, US 5.229.122, US 5.310.721, US 5.705.174, US 5.910.314, WO 95/13698, WO 00/10392, WO 01/68234, WO 03/099005, EP 619.073 o EP-A1 1.109.450, a los que se hace referencia completa.

25 Si la composición contiene sustancias activas adicionales, generalmente se incorporarán en la composición de un modo similar, p. ej. simplemente mezclando la primera composición acuosa fluida que contiene las microcápsulas con una composición acuosa del compuesto plaguicida adicional y con la sal de glifosato o una composición acuosa de la misma. Los materiales auxiliares adicionales se incorporarán a la composición de un modo similar.

30 La mezcladura de las composiciones primera y adicional puede alcanzarse por medios convencionales para mezclar suspensiones acuosas con ingredientes adicionales. La temperatura a la que se realiza la mezcladura no es crítica y puede variar en general de 0 a 60°C, especialmente de 10 a 50°C o de 20 a 35°C.

35 Las composiciones según la invención son útiles para controlar plantas no deseables. Debido a su superior estabilidad al almacenamiento, especialmente a una temperatura que supera 30°C, especialmente a 35°C o más e incluso a temperaturas que superan 45°C, las composiciones son fáciles de manejar. Ventajosamente, las composiciones de la invención muestran una actividad superior hacia plantas no deseables en comparación con formulaciones de herbicidas de dinitroanilina o formulaciones de herbicidas de dinitroanilina microencapsulados convencionales. Por consiguiente, las composiciones son más fáciles de manejar que las composiciones de concentrado de herbicidas de dinitroanilina convencionales. Así, la presente solicitud también se refiere al uso de las composiciones para controlar vegetación no deseada.

40 Las composiciones de la presente invención son adecuadas para controlar un gran número de plantas dañinas, incluyendo hierbas monocotiledóneas, en particular hierbas anuales tales como hierbas gramíneas, incluyendo especies de *Echinochloa* tales como pata de gallo (*Echinochloa crusgalli* var. *crus-galli*), especies de *Digitaria* tales como *digitaria* (*Digitaria sanguinalis*), especies de *Setaria* tales como almorejo (*Setaria viridis*) y cola de zorra (*Setaria faberii*), especies de *Sorghum* tales como cañuela (*Sorghum halepense* Pers.), especies de *Avena* tales como avena silvestre (*Avena fatua*), especies de *Cenchrus* tales como *Cenchrus echinatus*, especies de *Bromus*, especies de *Lolium*, especies de *Phalaris*, especies de *Eriochloa*, especies de *Panicum*, especies de *Brachiaria*, poa anual (*Poa annua*), alopecuro (*Alopecurus myosuroides*), *Aegilops cylindrica*, *Agropyronrepens*, *Apera spica-venti*, *Eleusine indica*, *Cynodon dactylon* y similares.

50 Las composiciones de la presente invención también son adecuadas para controlar un gran número de hierbas dicotiledóneas, en particular malas hierbas de hoja ancha incluyendo especies de *Polygonum* tales como alforfón (*Polygonum convolvulus*), especies de *Amaranthus* tales como bledo (*Amaranthus retroflexus*), especies de *Chenopodium* tales como cenizo común (*Chenopodium album* L.), especies de *Sida* tales como sida (*Sida spinosa* L.), especies de *Ambrosia* tales como ambrosía común (*Ambrosia artemisiifolia*), especies de *Acanthospermum*, especies de *Anthemis*, especies de *Atriplex*, especies de *Cirsium*, especies de *Convolvulus*, especies de *Conyza*,

- 5 especies de Cassia, especies de Commelina, especies de Datura, especies de Euphorbia, especies de Geranium, especies de Galinsoga, ipomea (especies de Ipomoea), especies de Lamium, especies de Malva, especies de Matricaria, especies de Sysimbrium, especies de Solanum, especies de Xanthium, especies de Veronica, especies de Viola, oreja de ratón (*Stellaria media*), abutilón (*Abutilon theophrasti*), Hemp sesbania (*Sesbania exaltata* Cory), Anoda cristata, *Bidens pilosa*, Brassica kaber, *Capsella bursa-pastoris*, *Centaurea cyanus*, *Galeopsis tetrahit*, *Galium aparine*, *Helianthus annuus*, *Desmodium tortuosum*, *Kochia scoparia*, *Mercurialis annua*, *Myosotis arvensis*, *Papaver rhoeas*, *Raphanus raphanistrum*, *Salsola kali*, *Sinapis arvensis*, *Sonchus arvensis*, *Thlaspi arvense*, *Tagetes minuta*, *Richardia brasiliensis* y similares.
- 10 Las composiciones de la presente invención también son adecuadas para controlar un gran número de malas hierbas de tipo junco anuales y perennes incluyendo especies de *Cyperus* tales como castañuela (*Cyperus rotundus* L.), chufa (*Cyperus esculentus* L.), hime-kugu (*Cyperus brevifolius* H.), junco (*Cyperus microiria* Steud), cortadera (*Cyperus iria* L.) y similares.
- 15 Las composiciones según la presente invención son adecuadas para combatir/controlar plantas dañinas comunes en plantas útiles (es decir, en cultivos). Las composiciones de la presente invención generalmente son adecuadas para combatir/controlar vegetación no deseada en
- Cultivos de grano, incluyendo p. ej.
    - cereales tales como trigo (*Triticum aestivum*) y cultivos similares al trigo tales como trigo duro (*T. durum*), trigo escaña cultivada (*T. monococcum*), farro (*T. dicoccon*) y espelta (*T. spelta*), centeno (*Secale cereale*), triticale (*Tritiosecale*), cebada (*Hordeum vulgare*);
  - 20 - maíz (panizo; *Zea mays*);
  - sorgo (p. ej. *Sorghum bicolor*);
  - arroz (especies de *Oryza* tales como *Oryza sativa* y *Oryza glaberrima*); y
  - caña de azúcar;
  - 25 - legumbres (Fabaceae), incluyendo, p. ej., sojas (*Glycine max.*), cacahuetes (*Arachis hypogaea*) cultivos de leguminosas tales como guisantes incluyendo *Pisum sativum*, frijol gandul y carilla, judías incluyendo habas (*Vicia faba*), especies de *Vigna* y especies de *Phaseolus* y lentejas (var. *lens culinaris*);
  - brasicáceas, incluyendo, p. ej. canola (*Brassica napus*), colza (*Brassica napus*), col (var. *B. oleracea*), mostaza tal como *B. juncea*, *B. campestris*, *B. narinosa*, *B. nigra* y *B. tournefortii*; y nabo (var. *Brassica rapa*);
  - 30 - otros cultivos de hoja ancha incluyendo, p. ej., girasol, algodón, lino, linaza, remolacha azucarera, patata y tomate;
  - cultivos de TNV (TNV: árboles, nueces y vides, por sus siglas en inglés) incluyendo, p. ej., uvas, cítricos, pomos, p. ej. manzana y pera, café, pistacho y palma de aceite, drupas, p. ej. melocotón, almendra, nuez, aceituna, cereza, ciruela y albaricoque;
  - césped, pasto y pradera;
  - 35 - cebolla y ajo;
  - plantas ornamentales bulbosas tales como tulipanes y narcisos;
  - coníferas y árboles caducifolios tales como pino, abeto, roble, arce, cornejo, majuelo, manzano silvestre y frángula (arraclán); y
  - plantas ornamentales de jardín tales como petunia, caléndula, rosas y boca de dragón.
- 40 Las composiciones según la presente invención se pueden diluir fácilmente con agua hasta la concentración de aplicación deseada que es común. Las composiciones diluidas así obtenidas están listas para usar y por lo tanto se denominan habitualmente forma de aplicación o como una mezcla en depósito. La mezcla en depósito obtenida diluyendo las composiciones de la invención se puede aplicar antes (preemergencia), durante y/o después de la emergencia de las plantas no deseadas (posemergencia). Por lo tanto, la invención también se refiere a un método
- 45 para controlar vegetación no deseada, que comprende aplicar una mezcla en depósito acuosa, que se obtiene

diluyendo una composición según la invención con agua, antes, durante y/o después de la emergencia de plantas no deseadas.

5 La cantidad de agua que se usa para diluir la composición de concentrado de la invención será habitualmente de 10 a 10000 veces el volumen de la composición de concentrado. La mezcla en depósito también se puede aplicar junto con las semillas de una planta de cultivo. También existe la posibilidad de aplicar las composiciones de la invención aplicando semillas de una planta de cultivo pretratada con una forma de aplicación diluida de las composiciones de la invención. Preferiblemente, las composiciones según la invención se aplican a las hojas de las plantas no deseadas. Especialmente, la composición diluida se aplica de un modo tal que las hojas de las plantas de cultivo, siempre que sea posible, no se pulvericen, mientras que la composición alcanza las hojas de las plantas no deseadas (objetivo) que crecen por debajo o la superficie de suelo expuesta (aplicación posdirigida o superficial ("lay-by")). Las dosis de aplicación que son necesarias para alcanzar el control deseado son similares a las dosis de aplicación requeridas cuando se usa un concentrado en suspensión convencional de un herbicida de dinitroanilina.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención:

#### I. Ejemplos de Preparación

##### 15 I.1 Preparación de una Suspensión Madre de Microcápsulas de Pendimetalina (Ejemplo de Referencia R1)

Se preparó una solución acuosa madre de agua (553,9 g), solución al 40% de ligninsulfonato sódico (43,8 g), antiespumante (0,9 g) y biocida (1,5 g). Una mezcla de pendimetalina (926,6 g) se calentó hasta 65°C, y 29,9 g de un poliisocianato basado en 4,4'-diisocianatodifeniletano que tiene un peso equivalente de 133 y un contenido de NCO de 31,1% (Mondur® MRS de Bayer Materialscience) se añadió a continuación a 535,7 g de la solución acuosa madre anterior. La mezcla se calentó hasta 65°C, y se agitó para formar una emulsión. A continuación, se añadió una solución de 1,6-hexametilendiamina (HMDA, 10,4 g) en agua (31,2 g) y la mezcla se agitó durante aproximadamente 1 hora para formar microcápsulas. A continuación, se añadieron 66,5 g de una solución acuosa del adyuvante de suspensión, que consistía en 62,6 g de agua, 0,26 g de un espesante, 1,31 g de un biocida y 1,31 g del adyuvante de suspensión, y se mezclaron hasta uniformidad. La composición obtenida tenía la siguiente composición global:

Pendimetalina	57,90% p/p
material de pared:	2,52% p/p*
ligninsulfonato sódico:	0,98% p/p
adyuvante de suspensión:	0,08% p/p
espesante:	0,05% p/p
biocida:	0,08% p/p
antiespumante:	0,02% p/p
agua:	38,37% p/p

---

\* se supone 100% de conversión

---

Adyuvante de suspensión: Sal sódica de un producto de condensación de ácido naftalenosulfónico-formaldehído (p. ej. Morwet D-425 de BASF SE)

Espesante: Goma de xantano

30 Antiespumante: Emulsión basada en silicona

Biocida: Composición acuosa al 5% de una mezcla 1:1 de 2-metilisotiazol-3-ona y 1,2-bencisotiazol-3-ona (Acticide MBS)

#### Ejemplo 1 y Ejemplos Comparativos C2 a C8:

## ES 2 394 063 T3

Preparación de una composición que contiene microcápsulas de pendimetalina y sal de herbicida soluble en agua (procedimiento general)

La suspensión madre del ejemplo de referencia R1 se dividió en 8 submuestras de 150 g. Cada submuestra se mezcló con 100 g de una de las siguientes soluciones acuosas de sales de herbicida hasta uniformidad.

Ejemplo nº	Solución
1	Sal IPA de Glifosato (45,8% p/p ae)**
C2*	Agua
C3*	Solución de Sal DGA de Dicamba (38,5% p/p ae)**
C4*	Solución de Sal DMA de Dicamba (40% p/p ae)**
C5*	Solución de Sal Amónica de 2,4-D (46,8% p/p ae)**
C6*	Solución de Sal DMA de Quincloraco (15,9% p/p ae)**
C7*	Solución de Sal IPA de Imazapir (42,9% p/p ae)**
C8*	Solución de Sal IPA de Imazetapir (19,4% p/p ae)**
* Ejemplo comparativo	
** Concentración del herbicida, calculada como ácido libre	
IPA: Isopropilamónica; DGA: Diglicolamónica; DMA: Dimetilamónica	

5

Cada una de las formulaciones así obtenidas se dividió en 3 submuestras y se sometió a una prueba de estabilidad al almacenamiento durante un mes a 40°C, 50°C y a través de seis (6) ciclos de congelación-descongelación y a continuación se examinó con respecto a las propiedades físicas de la formulación, incluyendo separación, sedimentación, tendencia a la gelificación y fuga de pendimetalina para las cápsulas en la fase continua según se determinaba mediante la pendimetalina libre (p. ej. mediante HPLC o UVNIS). Los resultados se resumen en la tabla 1.

10

Tabla 1:

Ejemplo	1	C2	C3	C4
1 Mes de almacenamiento a 40°C				
Separación	No	46%	1%	3%
Sedimentación	No	Sí	Sí - Ligera	Sí
Tendencia a la Gelificación	No	Sí - Fuerte	No	Moderada
Pendimetalina Libre	0,025	0,262	2,410	3,009
1 Mes de almacenamiento a 50°C				
Separación	No	47%	1%	12%

ES 2 394 063 T3

(continuación)

1 Mes de almacenamiento a 50°C				
Sedimentación	No	Sí	No	Sí
Tendencia a la Gelificación	No	Sí - Fuerte	No	Ligera
Pendimetalina Libre	0,019	0,157	3,098	3,097
6 ciclos de Congelación-Descongelación				
Separación	No	19%	20%	3%
Sedimentación	No	Sí	Sí	Sí
Tendencia a la Gelificación	No	No	Muy Ligera	Ligera
Pendimetalina Libre	0,022	0,184	1,993	2,356
Tabla 1 (continuación)				
Ejemplo	C5	C6	C7	C8
1 Mes de almacenamiento a 40°C				
Separación	13%	40%	28%	43%
Sedimentación	Sí	Sí	Sí	Sí
Tendencia a la Gelificación	Ligera a Moderada	Fuerte	Ligera a Moderada	Moderada
Pendimetalina Libre	3,029	2,650	0,479	0,776
1 Mes de almacenamiento a 50°C				
Separación	20%	43%	23%	43%
Sedimentación	Sí	Sí	Sí	Sí
Tendencia a la Gelificación	Ligera	Fuerte	Moderada	Fuerte
Pendimetalina Libre	3,111	2,393	0,499	0,711
Ejemplo	C5	C6	C7	C8
6 ciclos de Congelación-Descongelación				
Separación	32%	32%	16%	31%
Sedimentación	Sí	Sí	Sí	Sí
Tendencia a la Gelificación	Fuerte	Moderada	Moderada	Fuerte
Pendimetalina Libre	3,078	0,546	0,068	0,302

5 Las formulaciones de los Ejemplos Comparativos C2, C3, C4, C5, C6, C7 y C8 fallaban al tener escasa estabilidad y mostrar una fuga notable de pendimetalina desde las cápsulas hacia la fase acuosa. Sorprendentemente, el Ejemplo

Comparativo 2 muestra menos fuga que los Ejemplos Comparativos C3 a C8. En contraste con esto, el Ejemplo 1 según la presente invención no mostraba una fuga significativa y tenía buena estabilidad al almacenamiento

#### Ejemplos de Referencia R2 a R10:

Estudio de Solubilidad de Pendimetalina en Soluciones de Sal de Glifosato:

5 En apoyo del estudio de estabilidad al almacenamiento anterior, la solubilidad de pendimetalina en soluciones de sal de glifosato comerciales se comparó con agua, y con una solución acuosa al 15% de  $MgSO_4$  para predecir la capacidad de la solución de sal de herbicida para disminuir la solubilidad de pendimetalina en la fase acuosa continua.

10 Se prepararon soluciones de sal de glifosato como sal isopropilamínica, potásica, amónica y sódica a diferentes concentraciones según se muestra en la siguiente tabla. A 20 gramos de cada solución de sal de glifosato se añadieron 2 gramos de pendimetalina (calidad técnica). Cada muestra se puso a 65°C y se dejó llegar hasta el equilibrio hasta saturar completamente la solución con pendimetalina. A continuación, las muestras se retiraron y se almacenaron a 25°C y se dejaron llegar al equilibrio. Después de 3 días a 25°C cada solución se filtró a través de un filtro GMF de 0,45  $\mu m$  y se evaluó con respecto a la pendimetalina disuelta en la fase acuosa y se comparó con agua  
15 y una solución acuosa al 15% de  $MgSO_4$  como controles.

Tabla 2

Ejemplo	Solución de Sal Soluble en Agua	Pendimetalina (ppm)
R2	Agua - Control	9,4
R3	Solución de $MgSO_4$ al 15% p/p	4,8
R4	Sal IPA de Glifosato al 40% p/p	4,6
R5	Sal IPA de Glifosato al 30% p/p%	4,5
R5	Sal IPA de Glifosato al 20% p/p%	3,3
R6	Sal Potásica de Glifosato al 40% p/p	3,1
R7	Sal Potásica de Glifosato al 30% p/p	3,1
R8	Sal Potásica de Glifosato al 20% p/p	3,7
R9	Sal Amónica de Glifosato al 30% p/p	2,28
R10	Sal Sódica de Glifosato al 30% p/p	0,684

20 Las soluciones de sal IPA de glifosato mostraban una reducción en la solubilidad de pendimetalina equivalente o mejor que la solución de  $MgSO_4$  al 15%. Adicionalmente, las soluciones de sal de glifosato de potasio, amonio y sodio eran mejores que las soluciones de sal IPA de glifosato para reducir la solubilidad de pendimetalina en la fase acuosa. Así, otras sales de glifosato también evitarán que la pendimetalina se fugue de las microcápsulas.

#### Ejemplo 9:

25 Se preparó una suspensión madre acuosa de microcápsulas de pendimetalina de modo similar al procedimiento descrito para el ejemplo de referencia 1. A continuación, la suspensión se combinó con una solución acuosa de concentrado al 62% p/p de glifosato isopropilamónico. La composición obtenida tenía la siguiente composición global:

## ES 2 394 063 T3

Pendimetalina	33,00% p/p
Material de pared:	1,68% p/p*
ligninsulfonato sódico:	0,58% p/p
adyuvante de suspensión:	0,02% p/p
espesante:	0,01% p/p
biocida:	0,01% p/p
antiespumante	0,03% p/p
glifosato IPA	40,00% p/p
agua:	24,67% p/p

---

\* se supone 100% de conversión

---

La composición mostraba buena estabilidad física y química bajo condiciones de almacenamiento de congelación-descongelación y a 40°C y 50°C. No se observaba una fuga significativa de pendimetalina bajo condiciones de almacenamiento.



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de concentrado acuoso fluido que contiene:
- 5 i. de 50 a 400 g/l de al menos un herbicida de dinitroanilina en la forma de microcápsulas que comprenden un material central, que contiene el herbicida de dinitroanilina, y un material de pared polimérico, estando dispersadas las microcápsulas en una fase acuosa;
- ii. de 100 a 500 g/l de una sal de glifosato que está disuelta en la fase acuosa y
- iii. al menos una sustancia tensioactiva aniónica.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la sal de glifosato se selecciona de glifosato sódico, glifosato amónico, glifosato potásico, glifosato diglicolamónico y glifosato isopropilamónico y mezclas de los mismos.
- 10 3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de pared polimérico se selecciona de poliamidas, policarbonatos, aminorresinas, polisulfonamidas, poliureas y poliuretanos y mezclas de los mismos.
4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el herbicida de dinitroanilina es pendimetalina.
- 15 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el material de pared polimérico suma de 0,5 a 30% en peso, basado en la cantidad de microcápsulas.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las microcápsulas tienen un diámetro medio en volumen en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .
- 20 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad total de sustancia tensioactiva aniónica es de 0,1 a 10% en peso, basada en las microcápsulas de la composición.
8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos una sustancia tensioactiva aniónica es un oligómero o polímero aniónico, que contiene una pluralidad de grupos sulfonato, donde el oligómero o polímero aniónico se selecciona de alcalilignina oxidada, lignosulfonatos, ligninsulfatos, y las sales de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído y de condensados de ácido arilsulfónico-formaldehído-urea y mezclas de los mismos.
- 25 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente al menos un compuesto tensioactivo neutro, que se selecciona de polímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-co-poli(óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) y compuestos de la fórmula I
- $$\text{R}'-(\text{O-B})_n-\text{OH} \quad (\text{I})$$
- 30 en la que
- R' es un radical hidrocarburo que tiene de 8 a 40 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno,
- B es alcano(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)-1,2-diilo y
- n es de 3 a 100.
- 35 10. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente una sal inorgánica soluble en agua que está disuelta en la fase acuosa y que se selecciona de sulfatos, cloruros, nitratos, mono- y dihidrogenofosfatos de metales alcalinos, sulfatos, cloruros, nitratos, mono- y dihidrogenofosfatos de amoníaco, cloruros y nitratos de metales alcalinotérreos y sulfato magnésico.
11. La composición según la reivindicación 10, en la que la sal inorgánica se selecciona de cloruro sódico, cloruro potásico, cloruro cálcico, sulfato magnésico y sulfato amónico.
- 40 12. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene adicionalmente una sal de un compuesto herbicida que está disuelta en la fase acuosa y que es diferente de la sal de glifosato.

13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las microcápsulas, además de los herbicidas de dinitroanilina, contienen al menos un compuesto activo adicional seleccionado de herbicidas y protectores, donde el al menos un compuesto activo adicional tiene una solubilidad en agua de no más de 10 g/l a 25°C.
- 5 14. La composición según la reivindicación 13, en la que el al menos un compuesto activo adicional y el herbicida de dinitroanilina están presentes en las microcápsulas en una relación en peso de 1:9 a 9:1.
15. El uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para controlar vegetación no deseada.
- 10 16. Un método para controlar vegetación no deseada, que comprende aplicar una mezcla en depósito acuosa, que se obtiene diluyendo una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 con agua, antes, durante y/o después de la emergencia de plantas no deseadas.
17. Un procedimiento para preparar una composición de concentrado acuoso fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende:
- 15 i) proporcionar una suspensión acuosa de microcápsulas que comprenden un material central que contiene un herbicida de dinitroanilina y un material de pared polimérico que rodea el material central, estando dispersadas las microcápsulas en una fase acuosa de la suspensión; y
- ii) disolver la sal de glifosato en la suspensión acuosa de las microcápsulas.
- 20 18. El uso de una sal de glifosato para incrementar la estabilidad al almacenamiento de una composición de concentrado acuoso fluido que contiene de 50 a 400 g/l de microcápsulas que comprenden un material central que contiene un herbicida de dinitroanilina y un material de pared polimérico que rodea el material central, estando dispersadas las microcápsulas en una fase acuosa.