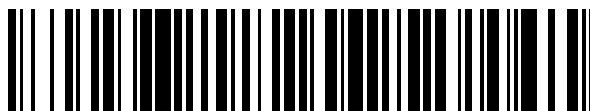


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 494**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/54** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10745267 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2470017**

54 Título: **Formulaciones de concentrado acuoso que contienen saflufenacil y glifosato**

30 Prioridad:

**27.08.2009 US 237404 P**

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

**25.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAPP, MICHAEL;  
GREGORI, WOLFGANG;  
ADAM, SVEN;  
KOLB, KLAUS;  
JAKOB, JÜRGEN;  
SIEVERNICH, BERND;  
STEUERWALD, JÖRG;  
BOWE, STEVEN;  
ZAWIERUCHA, JOSEPH y  
LIEBL, REX**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 444 494 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

Formulaciones de concentrado acuoso que contienen saflufenacil y glifosato

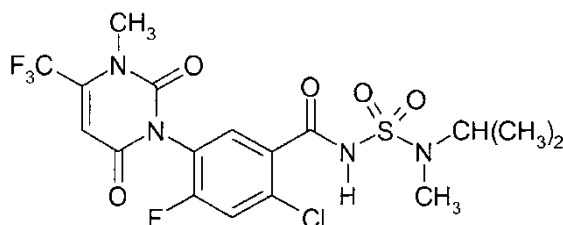
La presente invención se refiere a nuevas formulaciones de concentrado acuoso que contienen los herbicidas saflufenacil y glifosato. La invención también se refiere al uso de formulaciones para controlar vegetación no deseada y a procedimientos correspondientes.

Con el fin de aplicación por el usuario final, los compuestos herbicidas pueden formularse en formas sólidas, tales como polvos y gránulos humectables, además de en formas líquidas, tales como concentrados emulsionables (CE) o concentrados en suspensión (CE). Estos últimos pueden diluirse en agua para su uso en el campo y así normalmente proporcionan una forma de aplicación fácil de manipular. Sin embargo, como muchos principios activos que se usan como herbicidas, el saflufenacil es solo moderadamente soluble en agua y mezclas de agua con disolventes miscibles en agua, tales como alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcano C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-dioles o trioles. Sin embargo, la aplicación de herbicidas en forma de concentrados en suspensión acuosa diluidos, es decir, en forma de líquidos de pulverización, es favorable para facilitar la aplicación.

Los concentrados en suspensión (CS) son formulaciones en las que el principio activo está presente en forma de partículas sólidas finamente divididas, que se suspenden (dispersan) en un medio de dispersión líquido tal como agua o alcoholes polihidroxilados, en los que el principio activo es normalmente insoluble o solo moderadamente soluble (menos de 2000 ppm). Los concentrados en suspensión normalmente contienen compuestos superficialmente activos (tensioactivos) tales como dispersantes y agentes humectantes para estabilizar las partículas de principio activo en el medio de dispersión.

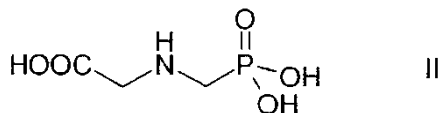
A pesar de las ventajas anteriormente mencionadas asociadas al uso de CS, hay varios problemas conocidos por el experto que algunas veces se encuentran con CE como resultado de la sedimentación durante el almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de partículas sedimentadas a la resuspensión y la formación de material cristalino tras el almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manipular y la bioeficacia puede ser incoherente.

El saflufenacil es el nombre común de 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonyl]benzamida que es un compuesto herbicida que tiene la siguiente fórmula I:



El saflufenacil es una sustancia activa herbicida que se ha desvelado en el documento WO 01/083459. Procedimientos adicionales para su preparación se describen en los documentos WO 03/097589, WO 05/054208, WO 06/097589 y WO 06/125746. Una forma cristalina y esencialmente libre de disolvente del saflufenacil, en el presente documento también denominada después la forma de anhidrato cristalino, se desvela en el documento WO 08/043835.

El glifosato es el nombre común de *N*-(fosfonometil)glicina en forma de su ácido libre que tiene la siguiente fórmula II:



El glifosato y sus sales son herbicidas sistémicos no selectivos que tienen una buena actividad post-emergencia contra numerosas malas hierbas. Para más referencia véase, por ejemplo, The Compendium of Pesticide Common Names (<http://www.alanwood.net/pesticides/>) y C. Tomlin (ed.) "The Pesticide Manual, 14ª ed." British Crop Protection Council, Alton Hampshire GB, 2003.

Cuando se intenta formular saflufenacil se enfrenta a varios problemas. El saflufenacil lleva una cadena lateral de *N*-amino-sulfonilcarboxamida que podría sufrir hidrólisis a temperaturas elevadas y valores de pH por encima de 7. Aparte de esto, el saflufenacil puede existir en diferentes modificaciones cristalinas y no cristalinas, concretamente formas amorfas, hidratos cristalinos y un anhidrato cristalino, que pueden sufrir interconversión incontrolada. Esta interconversión puede conducir a su vez al engrosamiento de las partículas de saflufenacil, en particular cuando se formulan como concentrado en suspensión. Estos factores podrían producir una estabilidad química y física reducida

de las formulaciones, un efecto que es particularmente pronunciado cuando las formulaciones se almacenan durante periodos de tiempo prolongados y/o a temperaturas elevadas. Dichos factores pueden también conducir a malas propiedades de dilución, ya que las partículas de saflufenacil gruesas tienen tendencia a separarse de la formulación diluida.

- 5 Cuando se intenta formular saflufenacil junto con glifosato, la situación se complica más por el hecho de que el glifosato se formula normalmente como una disolución acuosa de una de sus sales. En particular, cuando se prevén altas concentraciones de sal de glifosato en tales formulaciones, el pH de la formulación acuosa se eleva preferentemente por encima de 7, ya que las sales de glifosato tienen una elevada solubilidad en ese intervalo de pH. Sin embargo, tales condiciones básicas son desfavorables para formular el saflufenacil, debido a su inestabilidad hidrolítica
- 10 anteriormente mencionada. Además, altas concentraciones de glifosato en formulaciones acuosas que contienen tensioactivo pueden conducir a una separación de la fase acuosa en agua y los tensioactivos que produce una disminución en la estabilidad física de la formulación. Altas concentraciones de glifosato pueden también conducir a espesamiento no deseado (gelificación) de la formulación.

15 El documento WO 03/024221 desvela aplicaciones combinadas de saflufenacil con una multitud de otros herbicidas, que incluyen glifosato. También se desvelan diferentes tipos de formulación que son adecuadas para formular los activos individuales, que incluyen formulaciones acuosas. Sin embargo, el documento WO 03/024221 no describe formulaciones de concentrado acuoso que contengan tanto saflufenacil como otro herbicida y, en particular, el documento WO 03/024221 no describe formulaciones acuosas que contengan tanto saflufenacil como glifosato que sean estables durante periodos de almacenamiento prolongados.

20 Hasta ahora, el saflufenacil está disponible solo en forma de formulaciones de gránulos humectables y como concentrados en emulsión con baja carga de principio activo. Todavía no se ha informado de una formulación de concentrado acuoso de saflufenacil, solo o en combinación con un segundo herbicida, que tenga estabilidad prolongada durante el almacenamiento incluso a temperaturas elevadas y con buenas propiedades de dilución.

25 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una formulación de concentrado acuoso que contenga saflufenacil y glifosato en forma de ácido o de sal que muestre tanto alta estabilidad física como química durante periodos de almacenamiento prolongados, mientras que mantiene su eficacia biológica. Tras la dilución en agua, la formulación debe dar una composición acuosa estable de saflufenacil y glifosato sin formar material grueso o un sobrenadante líquido.

30 Sorprendentemente, este objeto se logra formulando saflufenacil en forma de su anhídrido cristalino y glifosato en forma del ácido libre o una sal del mismo, junto con dos tensioactivos no iónicos, uno de los cuales tiene un resto de polímero de óxido de etileno o resto de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno, como una formulación de concentrado acuoso que tiene un valor de pH inferior a 6.

Por tanto, la presente invención se refiere a una formulación de concentrado acuoso para fitoprotección, que comprende los componentes:

- 35 a) 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonil]benzamida (saflufenacil) en forma de su anhídrido;
- b) *N*-(fosfonometil)glicina (glifosato) en forma de su ácido libre, en forma de la sal de amonio o una sal de amonio sustituida, o una mezcla de las mismas;
- 40 c) al menos dos tensioactivos no iónicos diferentes comprendiendo al menos uno de ellos un resto de polímero de óxido de etileno o un resto de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, y
- d) agua;

en la que el valor de pH de la formulación es inferior 6, por ejemplo, en el intervalo de 1 a inferior a 6, en particular en el intervalo de 1,5 a 5,5, y especialmente en el intervalo de 2 a 5.

45 Un valor de pH dentro del intervalo expuesto junto con los tensioactivos no iónicos específicos confiere inesperadamente una estabilidad global de buena a excelente a la formulación de la invención. Es decir, durante periodos de almacenamiento prolongados, el saflufenacil altamente activo, pero propenso a la degradación, sigue intacto en forma de su modificación de anhídrido y la formulación sigue homogénea mientras que da dispersiones estables tras la dilución. Sin quedar ligado a teoría, se cree que un pH en el intervalo dado estabiliza la forma de anhídrido mientras que la mezcla específica de tensioactivo proporciona una suspensión estable de las partículas de saflufenacil y una distribución homogénea de glifosato o su sal en la formulación. Así, empleando los tensioactivos no iónicos mencionados y ajustando el valor de pH dentro del intervalo dado es sorprendentemente posible equilibrar la estabilidad química de la forma de anhídrido con la estabilidad física de la formulación. Además, los tensioactivos y el

50

valor de pH requerido para las formulaciones de la invención son esenciales para evitar espesamiento no deseable, en particular a altas concentraciones de glifosato.

En conclusión, las formulaciones de concentrado acuoso de la presente invención presentan buena estabilidad física y química durante tiempos de almacenamiento prolongados. Así no se producen ni fenómenos de separación de fases significativos tales como aglomeración de los principios activos o separación de la fase acuosa ni el anhidrato de saflufenacil se degrada a un grado perceptible o cambia a una modificación diferente.

Como se usa en el presente documento, óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> se refiere a un anillo de epóxido en el que los átomos de carbono del anillo de epóxido están sustituidos con uno o dos grupos metilo o con un grupo etilo. Específicamente, óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> se refiere a óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de cis- o trans-2,3-butileno y/u óxido de isobutileno.

Como se usa en el presente documento, alcano C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-diol se refiere a un alcohol de cadena lineal o ramificada cíclico que tiene de 2 a 5 átomos de carbono y que lleva dos restos OH, incluyendo los ejemplos etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 2,4-pentanol.

Como se usa en el presente documento, alcano C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-diol se refiere a un alcohol de cadena lineal o ramificada cíclico que tiene de 3 a 8 átomos de carbono y que lleva tres restos OH, incluyendo los ejemplos glicerol, 1,2,3-butanotriol, 1,2,4-butanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, 2,4,6-heptanotriol y 3-metil-pentano-1,2,4-triol.

Como se usa en el presente documento, amonio sustituido se refiere a un contraión de amonio de una sal, en el que 1, 2, 3 ó 4 átomos de hidrógeno del ión amonio están sustituidos con radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que están sin sustituir o sustituidos con halógeno, CN, OH, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido y/o arilo opcionalmente sustituido. Ejemplos de amonio sustituido son metilamonio, isopropilamonio, dimetilamonio, diisopropilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio, tetrabutilamonio, 2-hidroxietilamonio, 2-(2-hidroxietoxi)et-1-ilamonio, di-(2-hidroxiet-1-il)amonio, benciltrimetilamonio, benciltrietilamonio.

Como se usa en el presente documento, "formulación concentrada" se refiere a una formulación pesticida que contiene al menos el 10% en peso, preferentemente al menos el 15% en peso, y en particular al menos el 20% en peso, por ejemplo, del 10 al 60% en peso, en particular del 15 al 55% en peso, o del 20 al 50% en peso, en base al peso total de la formulación, de principios activos, es decir, en las formulaciones según la invención saflufenacil más glifosato o una sal del mismo.

Como se ha expuesto antes, la forma de anhidrato cristalino del saflufenacil empleada en la formulación de la invención se refiere a la modificación de saflufenacil que se ha desvelado en el documento WO 08/043835. Por consiguiente, la forma de anhidrato cristalino es una forma cristalina esencialmente libre de disolvente de saflufenacil (compuesto de fórmula I). A este respecto, el término "esencialmente libre de disolvente" significa que la forma de anhidrato cristalino comprende cantidades no detectables de disolventes incorporados en la red cristalina, es decir, la cantidad de disolvente en la red cristalina es inferior al 10% en moles, en particular no superior al 5% en moles, basado en saflufenacil.

La forma de anhidrato cristalino puede identificarse por medio de difracción de rayos X de polvo basándose en su diagrama de difracción. Así, un difractograma de rayos X de polvo registrado a 25 °C usando radiación de Cu-K $\alpha$  (1,54178 Å) muestra al menos 2, por lo general al menos 4, frecuentemente al menos 6, en particular al menos 8 y específicamente todos los reflejos detallados a continuación en la Tabla 1 en el presente documento como valores de 2 $\theta$ , o como separaciones interplanares d:

Tabla 1:

2 $\theta$	d [Å]
6,3 ± 0,2°	14,92 ± 0,3
9,4 ± 0,2°	9,37 ± 0,2
10,9 ± 0,2°	8,15 ± 0,1
11,9 ± 0,2°	7,45 ± 0,05
12,6 ± 0,2°	7,02 ± 0,05
15,0 ± 0,2°	5,90 ± 0,05
15,8 ± 0,2°	5,62 ± 0,04

(continuación)

<b>2<math>\theta</math></b>	<b>d [Å]</b>
17,1 $\pm$ 0,2°	5,19 $\pm$ 0,03
20,0 $\pm$ 0,2°	4,44 $\pm$ 0,02
20,4 $\pm$ 0,2°	4,36 $\pm$ 0,02
24,7 $\pm$ 0,2°	3,61 $\pm$ 0,02
25,2 $\pm$ 0,2°	3,53 $\pm$ 0,02
26,2 $\pm$ 0,2°	3,40 $\pm$ 0,02

5 Estudios en monocristales de la forma de anhidrato a -170 °C demuestran que la estructura cristalina subyacente es monoclinica. La celdilla unidad tiene el grupo espacial P2(1)/c. Los datos característicos de la estructura cristalina de la forma de anhidrato se reúnen en la Tabla 2.

Tabla 2: Características cristalográficas de la forma de anhidrato cristalino (medidas a -170 °C)

<b>Parámetro</b>	<b>Forma II</b>
clase	monoclinica
grupo espacial	P2(1)/c
a	9,377(5) Å
b	7,698(4) Å
c	28,12(2) Å
$\alpha$	90°
$\beta$	96,37(3)°
$\gamma$	90°
volumen	2017,1 (17) Å <sup>3</sup>
Z	4
densidad (calculada)	1,649 mg/m <sup>3</sup>
R1; wR2	0,057; 0,149
longitud de onda	1,54178 Å
a, b, c = longitud de la celdilla unidad $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ = ángulo de la celdilla unidad Z = número de moléculas en la celdilla unidad	

10 Además de la difracción de polvo de rayos X y el análisis cristalográfico, también puede emplearse calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar la forma de anhidrato. Así, la forma de anhidrato muestra un termograma con un pico de fusión característico en el intervalo entre 170 y 200 °C. El máximo pico está normalmente en el intervalo de aproximadamente 180 °C a 190 °C. Los puntos de fusión indicados en el presente documento se refieren a datos determinados por medio de DSC, material del crisol aluminio, tasa de calentamiento 5 K/min.

La forma de anhidrato cristalino de saflufenacil puede prepararse por cristalización controlada a partir de una disolución de saflufenacil en un disolvente orgánico que está esencialmente libre de agua como se describe en el documento WO

08/043835.

5 En general, las formulaciones de concentrado de la presente invención comprenden la modificación de anhidrato cristalino de saflufenacil, en el presente documento también denominado anhidrato de saflufenacil, en una forma  
particulada finamente dividida, en la que las partículas del anhidrato de saflufenacil están suspendas en una fase  
acuosa. Asimismo, el glifosato, particularmente si está presente en su forma de ácido libre, también puede incluirse en  
la formulación en forma de partículas sólidas finamente divididas. Sin embargo, el glifosato también puede estar  
presente en forma disuelta. El tamaño de las partículas de la sustancia activa, es decir, el diámetro de las partículas de  
la sustancia activa, no superará en general 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente no superará 10  $\mu\text{m}$ , y en particular no superará 5  
10  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula dado es el llamado valor de  $D_{90}$ , que tiene que entenderse como el valor que no es  
superado por los diámetros de al menos el 90% en peso de las partículas. Las partículas de la sustancia activa tienen  
un diámetro de partícula promedio, en el presente documento también llamado valor de  $D_{50}$ , que oscila  
preferentemente de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , en particular de 1 a 5  $\mu\text{m}$ . El valor de  $D_{50}$  se define como el valor que está por encima  
de los diámetros del 50% en peso de las partículas y por debajo de los diámetros del 50% en peso de las partículas.  
Ventajosamente, al menos el 40% en peso, preferentemente al menos 60% en peso, y en particular al menos 80% en  
15 peso de las partículas en las formulaciones de concentrado acuoso según la invención tienen tamaños, es decir,  
diámetros, inferiores 3  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula de las partículas de la sustancia activa (es decir, los diámetros)  
puede determinarse mediante procedimientos convencionales tales como dispersión de la luz.

20 Las partículas de anhidrato de saflufenacil contenidas en la formulación de la invención son partículas de p.a. sólidas,  
es decir, las partículas contienen principalmente el anhidrato de saflufenacil puro. La pureza del anhidrato de  
saflufenacil es normalmente al menos el 90% en peso, preferentemente al menos el 95%, y en particular al menos el  
97% en peso.

La concentración de anhidrato de saflufenacil en la formulación de la invención puede ser normalmente del 0,01 al 20%  
en peso, en particular del 0,1 al 15% en peso, más preferentemente del 1 al 10% en peso, o del 1 al 5% en peso, en  
base al peso total de la formulación.

25 El material de glifosato contenido en la formulación está presente en forma homogéneamente distribuida, es decir, no  
hay formación macroscópica visible de distintas fases u otra separación visible de material. El glifosato como ácido libre  
y/o una sal del mismo puede estar presente en la formulación de la invención en una forma disuelta o en forma de  
partículas finamente divididas. Alternativamente puede estar presente en la formulación de la invención como una  
mezcla de tanto forma disuelta como forma particulada. En cualquier caso, la forma particulada y la forma disuelta  
30 están homogéneamente distribuidas dentro de la formulación.

La concentración de glifosato como ácido libre y/o su sal en la formulación de la invención pueden normalmente ser del  
10 al 55% en peso, en particular del 15 al 50% en peso, más preferentemente del 20 al 45% en peso, en base al peso  
total de la formulación.

35 En las formulaciones de concentrado acuoso de la invención, la relación de peso de saflufenacil (componente a)) con  
respecto a glifosato en forma de ácido o de sal (componente b)) está normalmente en el intervalo de 1:1 a 1:1000,  
preferentemente en el intervalo de 1:2 a 1: 500, más preferentemente en el intervalo de 1:4 a 1:250, incluso más  
preferentemente en el intervalo de 1:5 a 1:150, particularmente en el intervalo de 1:6 a 1:50, y específicamente en el  
intervalo de 1:7 a 1:20. Particularmente se prefiere una relación de peso de componentes a) con respecto a b) de  
aproximadamente 1:12.

40 Según la invención, el anhidrato de saflufenacil es insoluble o solo moderadamente soluble en la fase acuosa de  
formulaciones a los valores de pH anteriores, es decir, a 25 °C/1013 mbar (101,3 kPa) la solubilidad del anhidrato de  
saflufenacil en la fase acuosa de formulación no es superior al 1% en peso, en particular no es superior al 0,1% en  
peso, y específicamente no es superior al 0,01% en peso.

45 En el contexto de la presente invención, el término "fase acuosa" representa el componente líquido de la formulación  
que comprende un disolvente acuoso y compuestos disueltos en su interior. El disolvente acuoso de la presente  
invención es tanto agua como una mezcla de la misma con un disolvente orgánico miscible en agua, que está  
seleccionado de alcano  $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ -dioles y alcano  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ -trioles, preferentemente del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-  
propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol, y más preferentemente de 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol.  
Según una realización preferida particular de la invención, el disolvente orgánico es 1,2-propanodiol.

50 La cantidad de disolvente acuoso en la formulación de la invención puede normalmente ser del 10 al 88,9% en peso o  
del 10 al 85% en peso, en particular del 15 al 81% en peso o del 15 al 80% en peso o del 10 al 79,8% en peso y más  
preferentemente del 15 al 76% en peso o del 20 al 76% en peso o del 30 al 76% en peso, en base al peso total de la  
formulación.

En una primera realización preferida de la invención, el disolvente acuoso consiste principalmente de agua, es decir, el

agua constituye al menos el 99% en peso de la cantidad total del disolvente presente en la formulación. En una realización más preferida de la invención, el disolvente acuoso es una mezcla del disolvente orgánico miscible en agua anteriormente mencionado y agua. En el último caso, la relación de peso de agua con respecto a disolvente orgánico miscible en agua en el disolvente acuoso está preferentemente en el intervalo de 99,9:0,1 a 1:1,5; más preferentemente en el intervalo de 99,5:0,5 a 3:1; y lo más preferentemente en el intervalo de 99:1 a 5:1. Dicho de otra forma, la cantidad de disolvente orgánico puede ser preferentemente del 0,1 al 20% en peso, más preferentemente del 0,1 al 15% en peso, y lo más preferentemente del 0,1 al 10% en peso, en base al peso total de la formulación.

Según una realización preferida de la invención, el componente c) comprende al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo  $C_3-C_4$  que se denomina en lo sucesivo tensioactivo c1). El tensioactivo c1) está seleccionado de copolímeros de bloques no iónicos que comprenden al menos un resto de poli(óxido de etileno) POE y al menos un resto de poliéter PAO derivado de óxidos de alquileo  $C_3-C_4$ , en particular seleccionados de copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno.

El al menos un resto de PAO de un copolímero de bloques no iónico c1) normalmente comprende al menos 3, preferentemente al menos 5, en particular 10 a 100 unidades de repetición (promedio en número) que se derivan de óxidos de alquileo  $C_3-C_4$  tales como óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de cis- o trans-2,3-butileno u óxido de isobutileno. Preferentemente, los restos de PAO comprenden al menos el 50% en peso, y más preferentemente al menos el 80% en peso de unidades de repetición derivadas de óxido de propileno. El al menos un resto de POE de un copolímero de bloques no iónico c1) normalmente comprende al menos 3, preferentemente al menos 5, y más preferentemente al menos 10 unidades de repetición derivadas de óxido de etileno (promedio en número). La relación de peso de restos de POE y restos de PAO (POE:PAO) normalmente oscila de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:10 a 2:1, más preferentemente de 2:8 a 7:3 y en particular de 3:7 a 6:4. Se prefieren aquellos tensioactivos c1) que tienen un peso molecular promedio en número  $M_N$  que oscila de más de 1200 a 100000 Dalton, preferentemente de 2000 a 60000 Dalton, más preferentemente de 2500 a 50000 Dalton, y en particular de 3000 a 20000 Dalton. En general, los restos de POE y los restos de PAO constituyen al menos el 80% en peso, y preferentemente al menos el 90% en peso, por ejemplo, del 90 al 99,5% en peso, de tensioactivos de copolímeros de bloques no iónicos c1). Tensioactivos c1) adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 06/002984, en particular aquellos que tienen las fórmulas P1 a P5 facilitadas en su interior.

Los tensioactivos de copolímeros de bloques no iónicos c1) descritos en el presente documento están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo las marcas registradas Pluronic<sup>®</sup> tales como Pluronic<sup>®</sup> PE 3100, PE 3500, PE 4300, PE 6100, PE 61200, PE 6200, PE 6400, PE 6800, PE 8100, PE 9200, PE 9400, PE 10100, PE 10400, PE 10500, RPE 1720, RPE 1740, RPE 2520, RPE 2525 y RPE 3110 (BASF SE). Entre éstos, ejemplos particularmente adecuados son Pluronic<sup>®</sup> PE 6400, Pluronic<sup>®</sup> PE 10500 y similares.

La cantidad total de tensioactivos c1), si está presente, está preferentemente en el intervalo del 0,5 al 35% en peso, en particular del 1 al 30% en peso, más preferentemente del 1 al 25% en peso, en base al peso total de la formulación.

Según una realización de la presente invención, el componente c) comprende al menos un tensioactivo que, además de un resto de polímero de óxido de etileno o un resto de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo  $C_3-C_4$ , comprende otro resto diferente. Tales tensioactivos están seleccionados preferentemente de los grupos de tensioactivo c2), c3) y c4) como se definen en el presente documento más adelante.

Los tensioactivos no iónicos del grupo c2) están seleccionados de polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcoholes  $C_3-C_{20}$  lineales o ramificados tales como alcoholes grasos  $C_8-C_{20}$  polietoxilados o poli-etoxi-co-propoxilados y oxoalcoholes  $C_3-C_{20}$  poli-etoxi-co-propoxilados. Ejemplos de tensioactivos no iónicos c2) son alcohol láurico polietoxilado, isotridecanol polietoxilado, alcohol cetílico polietoxilado, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de octanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de 2-etil-hexanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de heptanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de hexanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de 2-etil-propanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de butanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de isobutanol, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de *tert*-butanol y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de propanol. Tensioactivos no iónicos c2) preferidos son alcoholes  $C_3-C_{10}$  poli-etoxi-co-propoxilados y particularmente se prefiere butanol poli-etoxi-co-propoxilado. Los tensioactivos no iónicos del grupo c2) descritos en el presente documento están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Atlas G 5000 (Croda).

Los tensioactivos no iónicos del grupo c3) están seleccionados de polietoxilatos de poliésteres, en los que los polioles pueden estar parcialmente o completamente esterificados con ácidos alcanóicos  $C_6-C_{22}$  saturados o insaturados tales como mono-, di- y triésteres de glicerina y mono-, di-, tri-, tetra-, penta- y hexaésteres de sorbitol. Ejemplos de tensioactivos no iónicos del grupo c3) son polietoxilatos de monoestearato de glicerina, polietoxilatos de monooleato de sorbitol y polietoxilatos de hexaoleato de sorbitol. Tensioactivos no iónicos c3) preferidos son polietoxilatos de ésteres de sorbitol con ácidos alcanóicos  $C_6-C_{22}$ , en particular se prefieren polietoxilatos de hexaoleato de sorbitol. Los tensioactivos no iónicos del grupo c3) descritos en el presente documento están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Atlas G 1086 (Croda).

Los términos polietoxilato y polietoxilado se refieren a radicales de poliéter derivados de óxido de etileno. Asimismo, los términos poli-etoxi-co-propoxilato y poli-etoxi-co-propoxilado se refieren a un radical de poliéter derivado de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Así, los polietoxilatos tienen unidades de repetición de fórmula  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$  mientras que los poli-etoxi-co-propoxilatos tienen unidades de repetición de fórmulas  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$  y  $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]$ . En los tensioactivos de estos grupos, el número de tales unidades de repetición oscilará en general de 2 a 200, en particular de 3 a 100, especialmente de 3 a 50.

Los tensioactivos no iónicos del grupo c4) están seleccionados de productos de reacción de polietilenimina con un ácido graso  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado opcionalmente hidroxilado. De dichos productos de reacción se prefieren aquellos que consisten principalmente en compuestos en forma de panal resultantes de la amidación de polietileniminas con ácidos grasos  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$  saturados hidroxilados y en particular con ácido 12-hidroxil-octadecanoico. Los tensioactivos no iónicos del grupo c4) descritos en el presente documento están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Tersperse<sup>®</sup> 4890 (Huntsman).

Según la realización preferida de la invención, además de al menos un tensioactivo c1), el componente c) comprende además al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de los grupos c2), c3) y c4).

Según una realización preferida particular de la invención, el componente c) comprende al menos un tensioactivo c1), que está seleccionado preferentemente de copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno, y al menos un tensioactivo no iónico del grupo c3), que está seleccionado preferentemente de polietoxilatos de ésteres de sorbitol con ácidos alcanoicos  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$  y más preferentemente seleccionados de polietoxilatos de hexaoleato de sorbitol.

Según otra realización preferida particular de la invención, el componente c) comprende al menos un tensioactivo c1), que está seleccionado preferentemente de copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno y al menos un tensioactivo del grupo c4), que está seleccionado preferentemente de productos de reacción de polietileniminas con un ácido graso  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado opcionalmente hidroxilado y más preferentemente seleccionado de productos de reacción de polietileniminas con ácido 12-hidroxil-octadecanoico.

Según otra realización preferida particular de la invención, el componente c) comprende al menos un tensioactivo del grupo c1) y al menos un tensioactivo del grupo c4), ambos como se describen en el presente documento antes, y además al menos un tensioactivo del grupo c3), que está seleccionado preferentemente de polietoxilatos de ésteres de sorbitol con ácidos alcanoicos  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$  y más preferentemente seleccionados de polietoxilatos de hexaoleato de sorbitol.

Según otras realizaciones de la invención, el componente c) comprende una combinación de al menos un tensioactivo c2) y al menos un tensioactivo c3), o de al menos un tensioactivo c2) y al menos un tensioactivo c4), o de al menos un tensioactivo c3) y al menos un tensioactivo c4). En estas combinaciones, los tensioactivos c2), c3) y c4) son como se han descrito en el presente documento antes.

Según una realización preferida de la invención, el componente c) comprende al menos un tensioactivo c2), al menos un tensioactivo c3) y al menos un tensioactivo c4), todos ellos como se han descrito antes. En este contexto se da preferencia a alcoholes  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$  poli-etoxi-co-propoxilados como tensioactivos c2), polietoxilatos del producto de esterificación de sorbitol con ácido oleico como tensioactivos c3) y productos de reacción de polietilenimina con un ácido graso  $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$  saturado hidroxilado como tensioactivos c4).

Según otra realización preferida particular de la invención, además del componente c), en particular además de cualquiera de las combinaciones descritas antes en el presente documento de al menos un tensioactivo no iónico c1) con al menos un tensioactivo no iónico adicional seleccionado de los grupos c2) a c4), las formulaciones de la invención también comprenden, como componente e), un tensioactivo aniónico, que está seleccionado preferentemente de los compuestos de los grupos e1), e2) y e3), como se define a continuación en el presente documento.

Los tensioactivos aniónicos del grupo e1) están seleccionados de sulfonatos de alquilareno  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$  tales como sulfonatos de mono-, di- y tri-alkuil  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -benceno y sulfonatos de mono-, di- y tri-alkuil  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ -naftaleno y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio o de potasio, o sus sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio, o sus sales de amonio. Ejemplos de tensioactivos aniónicos del grupo e1) son sulfonato de dibutilnaftaleno, sulfonato de dodecildifeniléter, sulfonato de cumilo, sulfonato de octilbenceno, sulfonato de nonilbenceno, sulfonato de dodecibenceno y sulfonato de tridecibenceno y sus sales. Tensioactivos e1) preferidos son ácidos mono- o di-alkuil  $\text{C}_4\text{-C}_8$ -naftaleno-sulfónicos y ácidos mono- o di-alkuil  $\text{C}_4\text{-C}_{16}$ -bencenosulfónicos y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio o de potasio, o sus sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio, o sus sales de amonio.

Los tensioactivos aniónicos del grupo e2) están seleccionados de polietoxilatos sulfatados de di- o triestirilfenol y de sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio o de potasio, o sus sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio, o sus sales de amonio.



Los tensioactivos aniónicos del grupo e3) están seleccionados de tensioactivos aniónicos poliméricos que tienen grupos  $\text{SO}_3^-$  unidos a un resto aromático tal como un anillo de fenilo o de naftilo, por ejemplo, condensados de ácido arilsulfónico con formaldehído y opcionalmente además con urea, tales como condensados de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído, condensados de ácido cresolsulfónico-formaldehído, lignosulfonatos, etc., y de sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio o de potasio, o sus sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio, o sus sales de amonio. Los ácidos arilsulfónicos incorporados en dichos condensados de formaldehído pueden ser, por ejemplo, ácidos fenolsulfónicos o ácidos naftalenosulfónicos que están sin sustituir o sustituidos con uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4 grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ . En una realización preferida, el tensioactivo e3) es una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido fenolsulfónico y formaldehído; ejemplos particularmente adecuados son Tamol<sup>®</sup> DN (BASF), Tamol<sup>®</sup> PP (BASF) y Wettol<sup>®</sup> D1 (BASF).

Tensioactivos aniónicos e) preferidos son aquellos del grupo e3), en particular productos de condensación de ácido fenolsulfónico y formaldehído y sus sales, en particular sus sales de metales alcalinos, tales como las sales de sodio o de potasio, o sus sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio, o sus sales de amonio.

La cantidad total del tensioactivo aniónico e), si está presente, está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 15% en peso, en particular del 0,05 al 10% en peso, más preferentemente del 0,1 al 5% en peso, en base al peso total de la formulación.

Según todavía otra realización preferida de la presente invención, la formulación de la invención comprende:

- del 0,1 al 15, frecuentemente del 1 al 10% en peso, preferentemente de 1 al 5% en peso, en base al peso total de la composición, de saflufenacil en forma de su anhidrato cristalino;
- del 10 al 55% en peso, frecuentemente del 15 al 50% en peso, preferentemente del 20 al 45% en peso, en particular del 25 al 40% en peso, en base al peso total de la composición, de glifosato en forma de su ácido libre, en forma de su sal de amonio o su sal de amonio sustituida, o una mezcla de las mismas;
- del 1 al 30% en peso, frecuentemente de 3 al 30% en peso, preferentemente de 5 al 25% en peso, en base al peso total de la composición, de al menos dos tensioactivos no iónicos diferentes comprendiendo al menos uno de ellos un resto de polímero de óxido de etileno o un resto de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileno  $\text{C}_3\text{-C}_4$ ; y
- del 10 al 88,9% en peso, frecuentemente del 15 al 81% en peso o del 15 al 76% en peso o del 30 al 76% en peso, en base al peso total de la composición, de un disolvente acuoso.

Las composiciones según la invención también pueden comprender adyuvantes habituales tales como aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes), agentes antiespumantes, conservantes, tampones, dispersantes inorgánicos, etc., que normalmente se emplean en formulaciones acuosas de herbicidas. Tales adyuvantes pueden incorporarse en las formulaciones de la invención tanto antes como después de haberse realizado la etapa (ii) del procedimiento de preparación descrito en el presente documento. Preferentemente, los adyuvantes se añaden después de completarse la etapa (ii) y antes de la etapa (iv) del procedimiento de preparación. La cantidad de aditivos no superará, en general, el 15% en peso, en particular el 10% en peso del peso total de la composición.

Dispersantes inorgánicos adecuados, también llamados agentes antiapelmazantes, para prevenir la aglutinación de las partículas de p.a. son sílice (tal como, por ejemplo Sipernat<sup>®</sup> 22 de Degussa), alúmina, carbonato cálcico y similares. En el contexto de la presente invención, la sílice es un dispersante inorgánico preferido. La concentración de dispersantes inorgánicos en los concentrados acuosos finales no superará, en general, el 3% en peso, en base al peso total del concentrado acuoso final, y está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 3% en peso, en particular del 0,02 al 1,5% en peso y especialmente del 0,1 al 1% en peso, en base al peso total del concentrado en suspensión final.

Espesantes adecuados son compuestos que afectan el comportamiento de flujo del concentrado en suspensión y pueden ayudar a estabilizar el concentrado en suspensión contra el apelmazamiento. Puede hacerse mención, a este respecto, por ejemplo, de espesantes comerciales basados: en polisacáridos tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (calidades de Klucel<sup>®</sup>), goma xantana (comercialmente disponible, por ejemplo, como calidades de Kelzan<sup>®</sup> de Kelco o calidades de Rhodopol<sup>®</sup> de Rhodia), polímeros sintéticos tales como polímeros de ácido acrílico (calidades de Carbopol<sup>®</sup>), poli(alcohol vinílico) (por ejemplo calidades de Mowiol<sup>®</sup> y Poval<sup>®</sup> de Kuraray) o polivinilpirrolonas, ácido silícico o filosilicatos tales como montmorillonita y bentonitas, que pueden estar hidrofobizadas (comercialmente disponibles como calidades de Attaclay<sup>®</sup> y calidades de Attaflow<sup>®</sup> de BASF SE; o como calidades de Veegum<sup>®</sup> y calidades de Van Gel<sup>®</sup> de R.T. Vanderbilt). En el contexto de la presente invención, la goma xantana es un espesante preferido. La concentración de espesantes en los concentrados en suspensión finales no superará, en general, el 3% en peso, en base al peso total del concentrado en suspensión final, y está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 3% en peso, en particular del 0,5 al 2,5% en peso, y especialmente del 1 al

2,2% en peso, en base al peso total del concentrado en suspensión final.

Agentes antiespumantes adecuados para las formulaciones según la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silicone SRE-PFL de Wacker o Rhodorsil® de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos.

- 5 Conservantes adecuados para prevenir la degradación microbiana de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, ésteres de alquilo de ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 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. Conservantes comercialmente disponibles que se basan en isotiazolinonas se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas registradas Proxel® (Arch Chemical), Acticide® MBS (Thor Chemie) y Kathon® MK (Rohm & Haas).

Si es apropiado, las formulaciones de concentrado acuoso según la invención pueden comprender tampones para regular el pH. Ejemplos de tampones son sales de metales alcalinos de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles tales como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

- 15 Además, las formulaciones de concentrado acuoso según la invención pueden formularse con aglutinantes convencionales, por ejemplo, dispersiones de polímero acuosas, resinas solubles en agua, por ejemplo, resinas alquídicas solubles en agua, o ceras.

Las formulaciones de la presente invención pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 20 (i) proporcionar una suspensión de anhidrato de saflufenacil en una mezcla de disolvente acuoso, los tensioactivos c) y e) y opcionalmente el (los) compuesto(s) de glifosato del componente b), en la que las cantidades de disolvente acuoso, los tensioactivos y/o componente b) previstas para la formulación se usan por completo o en parte;
- 25 (ii) reducir el tamaño de partículas de anhidrato de saflufenacil y, si es aplicable, también de partículas de componente b) presentes en la suspensión de la etapa (i), preferentemente al tamaño especificado anteriormente;
- 30 (iii) si es aplicable, mezclar la mezcla obtenida en la etapa (ii) con las restantes cantidades de disolvente acuoso, de los tensioactivos y de componente b) y homogeneizar la mezcla, en la que dicha cantidad restante en cada caso es la fracción de la cantidad respectiva prevista para la formulación menos la cantidad ya añadida en la etapa (i);
- (iv) opcionalmente ajustar el pH a un valor inferior a 6, si fuera necesario.

Con el fin de preparar la suspensión de etapa (i), el anhidrato de saflufenacil, el disolvente acuoso, los tensioactivos y opcionalmente componente b) se mezclan en cualquier dispositivo de mezcla convencional que pueda proporcionar cizallamiento suficiente para formar la suspensión deseada. Dispositivos de mezcla adecuados incluyen en particular 35 mezcladoras de alto cizallamiento tales como el aparato Ultra-Turrax, mezcladoras estáticas, por ejemplo, sistemas que tienen boquillas de mezcla, molinos de perlas con agitador, molinos coloidales, molinos de cono y otros homogeneizadores.

En general, la secuencia en la que los componentes individuales se combinan no es crítica. Sin embargo, puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa (i) mezclando en primer lugar el disolvente, el tensioactivo y opcionalmente el 40 componente b), si se requiere, a una temperatura elevada de 10 °C a 40 °C, hasta que se obtenga una mezcla homogénea, y luego añadir el anhidrato de saflufenacil con cizallamiento a dicha mezcla homogénea. Así, la etapa (i) da una mezcla que incluye los componentes a), c), d) y opcionalmente b), en la que el saflufenacil (componente a)) está presente en forma de partículas sólidas que están dispersas en la fase homogénea formada principalmente por el disolvente y el tensioactivo.

45 La mezcla obtenida de la etapa (i), es decir, en forma de una suspensión, se somete en la etapa (ii) a medios adecuados para reducir el tamaño de partícula de las partículas de anhidrato de saflufenacil y, si es aplicable, partículas del componente b) presentes en la mezcla normalmente a menos de 20 µm, preferentemente a menos de 10 µm y en particular a menos de 5 µm (valor de D<sub>90</sub>). La etapa (ii) puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento de abrasión física tal como trituración, aplastamiento o molienda, en particular por trituración en húmedo o molienda en húmedo, que incluye, por ejemplo, molienda con perla, molienda con martillos, molienda con chorro, molienda por 50 clasificación con aire, molienda con clavijas, procedimientos de trituración criogénica y similares.

Las etapas (i) y (ii) se realizan normalmente posteriormente. Sin embargo, también es posible realizar estas etapas

juntas.

Según una realización preferida de la presente invención, el componente b) previsto para la formulación que va a prepararse no está incluido en la etapa (i). En su lugar, el componente b) se añade en la etapa (iii) a la mezcla de la etapa (ii), normalmente junto con una porción de los tensioactivos y opcionalmente también una porción del disolvente acuoso. La mezcla resultante se homogeneiza entonces, si se requiere, a una temperatura elevada de 10 °C a 40 °C, usando en particular aquellos dispositivos de mezcla que se han descrito anteriormente como adecuados para la etapa (i).

Si fuera necesario, es decir, si el pH de la suspensión acuosa obtenida en las etapas (ii) o (iii) estuviera fuera del intervalo según la invención, el pH de la suspensión obtenida en las etapas (ii) o (iii) se ajustaría en la etapa (iv) al intervalo reivindicado. El ajuste del valor de pH de la formulación en la etapa (iv) puede efectuarse de manera por sí conocida usando procedimientos para la medición del pH muy conocidos en la técnica, en particular aquellos que emplean un electrodo de pH. El pH se ajusta normalmente añadiendo un ácido o una base a la suspensión acuosa obtenida en las etapas (ii) o (iii). Sin embargo, también puede añadirse un tampón adecuado que proporciona un pH en el intervalo deseado. Ácidos preferidos para este fin son ácidos minerales diluidos tales como HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o ácidos orgánicos diluidos tales como ácido acético. Bases preferidas a este respecto son hidróxidos de metales alcalinos diluidos tales como NaOH o KOH, e hidróxidos de metales alcalinotérreos tales como hidróxido de magnesio o hidróxido de calcio. Preferentemente, el pH se ajusta con ácido acético diluido. Por este medio, el pH se lleva a un valor inferior a 6, en particular a un valor en el intervalo de 1,5 a 5,5, y especialmente en el intervalo de 2 a 5.

La etapa (iv) se realiza normalmente posterior a las etapas (i), (ii) y (iii) de manera que su completitud proporcione la formulación de concentrado acuoso final según la presente invención. Alternativamente, la etapa (iv), si se requiere, puede realizarse antes de la etapa (ii) o antes de la etapa (iii).

La invención también se refiere a usos de la formulación de concentrado acuoso de la invención para proteger cultivos y plantas y a procedimientos de control de vegetación no deseada, que comprenden aplicar las formulaciones, en forma diluida o sin diluir, a plantas, su entorno y/o semillas.

Las formulaciones herbicidas de la invención efectúan un control muy bueno de la vegetación en áreas no cultivadas, especialmente a dosis altas. En cultivos tales como soja, algodón, colza oleaginosa, lino, lentejas, arroz, remolacha azucarera, girasol, tabaco y cereales tales como, por ejemplo, maíz o trigo, son activos contra malezas de hoja ancha y malas hierbas sin ocasionar lesión sustancial a las plantas del cultivo. Este efecto se observa particularmente a dosis bajas.

Dependiendo del procedimiento de aplicación en cuestión, las formulaciones de la invención pueden emplearse adicionalmente en otro número de plantas del cultivo para eliminar plantas no deseadas. Los cultivos que son adecuados son, por ejemplo, los siguientes:

*Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus armeniaca, Prunus avium, Prunus cerasus, Prunus dulcis, Prunus domestica, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (S. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera y Zea mays.*

Además, las formulaciones de la invención también pueden usarse en cultivos que toleran el efecto de herbicidas que resultan de la creación, que incluyen procedimientos de ingeniería genética.

Además, las formulaciones de la invención también pueden usarse en cultivos que toleran el ataque por insectos u hongos que resultan de la creación, que incluyen procedimientos de ingeniería genética.

Además, se ha encontrado que las formulaciones de la invención también son adecuadas para la defoliación y desecación de partes de plantas, que son adecuados para plantas de cultivo tales como algodón, patata, colza oleaginosa, girasol, soja o habas pequeñas, en particular algodón.

Como desecantes, las formulaciones de la invención son particularmente adecuadas para desecar las partes aéreas de las plantas de cultivo tales como pata, colza oleaginosa, girasol y soja. Esto hace posible la recolección completamente mecánica de estas importantes plantas de cultivo. También es de interés económico para facilitar la cosecha, que se

hace posible concentrando dentro de un cierto periodo de tiempo la dehiscencia, o reducción de la adhesión al árbol, en cítricos, aceitunas u otras especies y variedades de fruta de pepita, fruta de hueso y frutos secos. El mismo mecanismo, es decir, la promoción del desarrollo de tejido de escisión entre la parte del fruto o la parte de la hoja y la parte del brote de las plantas también es esencial para la defoliación controlada de plantas útiles, en particular algodón.

5 Además, un acortamiento del intervalo de tiempo dentro del que las plantas de algodón individuales maduran conduce a una elevada calidad de la fibra después de la cosecha.

Además, se ha encontrado que las formulaciones de la invención también son adecuadas para el control de coníferas, en particular de plantas de semillero de coníferas que crecen naturalmente, y específicamente para el control de plantas de semillero de pino que crecen naturalmente.

10 En general, las formulaciones de concentrado acuoso descritas en el presente documento son útiles para combatir vegetación no deseada. Para este fin, las formulaciones pueden aplicarse como tales o se aplican preferentemente después de dilución en agua. Preferentemente, para diversos fines de aplicación por el usuario final, se prepara un llamado líquido de pulverización acuoso diluyendo la formulación de concentrado acuoso de la presente invención en agua, por ejemplo, agua de grifo. Los líquidos de pulverización también pueden comprender adicionalmente

15 constituyentes en forma disuelta, emulsionada o en suspensión, por ejemplo, fertilizantes, sustancias activas de otros grupos de sustancias activas herbicidas o estimulantes del crecimiento, adicionalmente sustancias activas, por ejemplo sustancias activas para controlar plagas de animales u hongos o bacterias fitopatógenas, además sales minerales que se emplean para aliviar deficiencias nutricionales y de oligoelementos, y aceites no fitotóxicos o concentrados de aceite. Por lo general, estos constituyentes se añaden a la mezcla de pulverización antes, durante o después de la

20 dilución de formulaciones según la invención.

Las formulaciones de la invención pueden aplicarse por el procedimiento de pre-emergencia o post-emergencia. Si el saflufenacil y/o el glifosato son menos bien tolerados por ciertas plantas de cultivo, pueden emplearse técnicas de aplicación en las que las composiciones herbicidas se pulvericen, con la ayuda del aparato de pulverización, de tal forma que las hojas de las plantas de cultivo sensibles no se pongan idealmente en contacto con ellas, mientras que

25 las sustancias activas alcanzan las hojas de plantas no deseadas que crecen por debajo, o la superficie de la tierra descubierta (post-dirigido, cierre del cultivo).

Dependiendo del objetivo de la medida de control, la estación, las plantas objetivo y el estadio de crecimiento, las formulaciones de la invención se aplican a un grado tal que las dosis de saflufenacil sean de 0,001 a 3,0, preferentemente de 0,01 a 1,0 kg/ha de sustancia activa (s.a.).

30 Para ensanchar el espectro de acción y para obtener efectos sinérgicos, las formulaciones de concentrado acuoso de la invención pueden mezclarse con un gran número de representantes de otros grupos de sustancias activas herbicidas o reguladoras del crecimiento y aplicarse junto con éstas.

Ejemplos de componentes de mezcla adecuados son 1,2,4-tiadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, amidas, ácido aminofosfórico y sus derivados, aminotriazoles, anilidas, ácidos ariloxi/heteroaril-oxialcanoicos y sus derivados, ácido benzoico y sus

35 derivados, benzotia-diazinonas, 2-(heteroil/aroil)-1,3-ciclohexanodionas, heteroarilarilcetonas, bencilisoxazolidinonas, derivados de meta-CF<sub>3</sub>-fenilo, carbamatos, ácido quinolinocarboxílico y sus derivados, cloroacetanilidas, derivados de éter de ciclohexenona-oxima, diazinas, ácido dicloropropiónico y sus derivados, dihidrobenzofuranos, dihidrofuran-3-onas, dinitroanilinas, dinitrofenoles, éteres de difenilo, dipiridilos, ácidos halocarboxílicos y sus derivados, ureas, 3-feniluracilos, imidazoles, imidazolinonas, N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimididas, oxadiazoles, oxiranos, fenoles, ésteres de

40 ácido ariloxi- y hetero-ariloxifenoxipropiónico, ácido fenilacético y sus derivados, ácido 2-fenilpropiónico y sus derivados, pirazoles, fenilpirazoles, piridazinas, ácido piridincarboxílico y sus derivados, éteres de pirimidilo, sulfonamidas, sulfonilureas, triazinas, triazinonas, triazolinonas, triazolcarboxamidas y uracilos.

También es posible usar las formulaciones de concentrado acuoso en suspensión de la presente invención como un componente de mezcla en tanque con otras formulaciones. Así, las formulaciones de la invención pueden mezclarse y aplicarse juntas con un gran número de diferentes formulaciones de compuestos pesticidas, por ejemplo, aquellas que

45 incluyen principios activos o adyuvantes tales como atrazina, glifosato, glufosinato, S-metolaclor, éster de 2,4-D, isoxaflutol, diflufenzopir, dicamba, mesotriona, dimetenamid-P, pendimetalina, imazetapir, aceites de parafina, ésteres de ácidos grasos de poliol, ésteres de ácidos grasos de poliol polietoxilados, alquilarilfosfatos etoxilados, aceites de semillas metilados, emulsionantes, sulfato de amonio o mezclas de los mismos.

Además, puede ser útil aplicar las formulaciones de la invención, por separado o en combinación con otros herbicidas, conjuntamente como una mezcla con todavía más agentes de protección de plantas, por ejemplo, con agentes para controlar plagas u hongos o bacterias fitopatógenas. También es de interés la miscibilidad con disoluciones de sales minerales que se emplean para aliviar deficiencias nutricionales y de oligoelementos. También pueden añadirse aceites no fitotóxicos y concentrados de aceite.

55 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente la presente invención sin limitar su alcance de ningún modo.

I. Analítica:

Los tamaños de partícula se determinaron por dispersión de la luz dinámica con un sistema Malvern Mastersizer 2000 a 25 °C.

5 Las viscosidades se midieron en analogía a DIN EN ISO 255 con un viscosímetro Brookfield DV-E, husillo 1 del conjunto de husillos de RV fijado a 50 m<sup>-1</sup>. Alternativamente o además, las viscosidades dinámicas se determinaron en analogía a la Directriz de prueba de la OECD 114 (“Viscosidad de líquidos”).

Los valores de pH de las formulaciones se determinaron según el procedimiento de prueba del Consejo Colaborativo Internacional de Análisis de Plaguicidas CIPAC MT 75.3. Las mediciones se llevaron a cabo con disoluciones al 1% (v/v) de las formulaciones de concentrado acuoso en suspensión en “agua D” como se define por CIPAC.

10 II. Ingredientes:

Tensioactivo N1: polímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, M<sub>N</sub> 6500, relación de OE/OP 50:50 - Pluronic<sup>®</sup> PE 10500 (BASF SE)

Tensioactivo N2: polímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, M<sub>N</sub> 2900, relación de OE/OP 40:60 - Pluronic<sup>®</sup> PE 6400 (BASF SE)

15 Tensioactivo N3: producto de reacción de polietilenimina con ácido 12-hidroxil-octadecanoico formulado en queroseno (30 - 60%(v/v))-Tersperse<sup>®</sup> 4890 (Huntsman)

Tensioactivo N4: butanol poli-etoxi-co-propoxilado - Atlas G 5000 (Croda)

Tensioactivo N5: hexaoleato de sorbitol polietoxilado - Atlas G 1086 (Croda)

20 Tensioactivo A: sal de sodio de un policondensado de ácido fenolsulfónico-formaldehído - Vultamol<sup>®</sup> DN (BASF SE)

Agente antiespumante: emulsión de polidimetilsiloxano - Silicone SRE-PFL (Wacker)

Dispersante inorgánico: sílice - Sipernat<sup>®</sup> 22 (Evonik)

Espesante: goma xantana - Kelzan<sup>®</sup> (Kelco)

Conservante: 1,2-bencisotiazolin-3-ona - Acticide<sup>®</sup> MBS (Thor Chemie)

25 Adyuvante 1: mezcla de hidrocarburos y tensioactivos - Atplus 411 (ICI)

III. Preparación de las composiciones de la invención:

Procedimiento general:

30 Para cada ejemplo enumerado en la Tabla 3, todos los tensioactivos facilitados, glifosato en la forma especificada, anhidrato de saflufenacil, una pequeña porción del agente antiespumante y, si es aplicable, el dispersante inorgánico, se añadieron al agua o la mezcla de agua y 1,2-propilenglicol. En caso de que se incluya un espesante en la composición, solo se usaron aproximadamente 60 al 90% del volumen de agua o de la mezcla de agua y 1,2-propilenglicol. La suspensión se dispersó usando una mezcladora de alto cizallamiento hasta que se alcanzó homogeneidad. La suspensión así obtenida se pasó entonces a través de un molino de perlas (Dyno mill KDL) hasta que se logró un tamaño de partícula inferior a 2 µm para al menos el 80% en peso del saflufenacil. Después, si es aplicable, una mezcla del espesante con el agua restante o mezcla de agua/propilenglicol se añadió a la suspensión y la agitación continuó hasta que se alcanzó la homogeneidad. Entonces se añadió el conservante y después de agitar adicionalmente también el agente antiespumante restante. La mezcla resultante se agitó durante no más de 3 minutos y, si fuera necesario, el valor de pH de la composición obtenida se ajustó con ácido acético acuoso diluido (0,2 g / l).

Tabla 3

Ejemplo:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Componentes										
Anhidrato de saflufenacil [g]	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
Glifosato, forma de ácido [g]	336	336	336	336	-	336	336	336	336	-
Glifosato, sal de isopropilamonio [g] *	-	-	-	-	336	-	-	-	-	336
1,2-propilenglicol [g]	-	70	70	70	3,9	70	70	70	70	3,9
Tensioactivo N1 [g]	-	-	14	-	1,7	30	30	-	-	1,7
Tensioactivo N2 [g]	150	150	-	-	150	-	-	150	150	150
Tensioactivo N3 [g]	-	-	40	20	-	40	20	30	-	-
Tensioactivo N4 [g]	-	-	-	75	-	-	-	75	-	
Tensioactivo N5 [g]	75	75	75	75	75	-	75	-	75	75
Tensioactivo A [g]	-	-	-	-	1,1	40	-	-	-	1,1
Agente antiespumante [g]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Dispersante inorgánico [g]	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	0,3
Espesante [g]	-	2	2	2	2	-	2	2	2	1
Conservante [g]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
pH	n.d.	2,6	3,0	n.d.	n.d.	n.d.	3,0	2,6	2,7	n.d.
Agua	431	422	509	504	409	448	509	398	420	409

\* calculado como forma de ácido de glifosato

#### IV. Estabilidad en almacenamiento

5 Se tomaron una muestra de una formulación recientemente preparada y muestras de formulaciones que se almacenaron a 20 °C, 30 °C, 40 °C y 50 °C, respectivamente, durante periodos de 1, 2, 3, 6 y 12 meses a cada una de las temperaturas. Con el fin de investigar la estabilidad de la formulación después de estas condiciones de almacenamiento, cada muestra se analizó con respecto a los siguientes parámetros: porcentaje en peso de tamaños de partícula por debajo de 2 µm, viscosidad, separación de fases o formación de sobrenadante, estabilidad de la dispersión, contenido de saflufenacil y el valor de pH. Para determinar las estabildades de la dispersión, al principio, cada muestra se diluyó a concentraciones usadas en líquidos de pulverización. Las dispersiones resultantes se almacenaron durante 2 horas a 20 °C y después se midieron los volúmenes de los sedimentos que podían haberse formado.

15 Además de guardar a las temperaturas anteriormente indicadas, muestras de una formulación recientemente preparada y muestras después del almacenamiento durante 1 mes se sometieron a 56 ciclos de congelación-descongelación entre tanto -10 °C y +10 °C como -5 °C y +30 °C. Después las muestras se examinaron con el mismo protocolo de análisis descrito anteriormente.

20 Los resultados de estos análisis de formulaciones preparadas según los Ejemplos 1 y 2 se resumen en las Tablas 4 a 15 a continuación. En conclusión, respecto a todos los parámetros examinados, ambas formulaciones presentaron estabilidad al almacenamiento de buena a excelente en un intervalo de temperatura de al menos 20 a 40 °C durante al menos 6 meses. A 50 °C, las formulaciones son al menos 3 meses suficientemente estables. Además, según los datos obtenidos, las formulaciones permanecieron casi sin cambiar y mostraron estabilidad casi completa durante los ciclos de congelación-descongelación detallados anteriormente.

# ES 2 444 494 T3

Tabla 4 Formulación del Ejemplo 1: Saflufenacil en suspensión con tamaños de partícula inferiores a 2 µm en % en peso, basado en la cantidad total de saflufenacil

Temperatura	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
Tiempo de almacenamiento [mes]						
0	81	81	81	81	81	81
1	80	81	80	80	80	81
6	78	77	77	74	-	-
12	75	81	79	73	-	-

Tabla 5 Formulación del Ejemplo 1: Viscosidad [mPa·s] D100 s<sup>-1</sup> a 20 °C

Temperatura	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
Tiempo de almacenamiento [mes]						
0	86	86	86	86	86	86
6	76	71	74	71	-	-

5

Tabla 6 Formulación del Ejemplo 1: Sobrenadante formado en % en peso

Temperatura	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
Tiempo de almacenamiento [mes]						
0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	0	-	-
6	0	2	11	38	-	-
12	0	14	43	48	-	-

Tabla 7 Formulación del Ejemplo 1: Estabilidad de la dispersión medida basada en el volumen de sedimento formado [ml] después de 2 horas

Temperatura	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
Tiempo de almacenamiento [mes]						
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
3	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
6	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-

10

(continuación)

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
12	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-

Tabla 8 Formulación del Ejemplo 1: Contenido de saflufenacil en % en peso, en base al peso de saflufenacil originariamente empleado

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
1	100,00	100,40	98,00	98,50	-	-
3	100,00	97,10	99,00	98,30	-	-
6	102,00	101,10	100,20	97,50	-	-

5

Tabla 9 Formulación del Ejemplo 1: Valor de pH

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20	4,20
1	4,20	4,30	4,30	4,60	4,20	4,20
6	4,20	4,30	4,60	5,40	-	-
12	4,30	4,40	4,90	6,10	-	-

Tabla 10 Formulación del Ejemplo 2: Saflufenacil en suspensión con tamaños de partícula inferiores a 2 µm en % en peso, basado en la cantidad total de saflufenacil

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	80	80	80	80	80	80
1	58	80	79	79	80	78
3	79	79	77	76	-	-
6	69	74	74	71	-	-
12	78	78	78	70	-	-

10



## ES 2 444 494 T3

Tabla 11 Formulación del Ejemplo 2: Viscosidad [mPa·s] D100 s<sup>-1</sup> a 20 °C

Temperatura Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	87	87	87	87	87	87
1	78	76	98	75	79	78
3	85	82	109	81	-	-
6	84	81	105	78	-	-
12	83	81	106	76	-	-

Tabla 12 Formulación del Ejemplo 2: Sobrenadante formado en % en peso

Temperatura Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	2	0	0
3	0	0	0	0	-	-
6	0	0	0	16	-	-
12	0	1	8	38	-	-

5 Tabla 13 Formulación del Ejemplo 2: Estabilidad de la dispersión medida basada en el volumen de sedimento formado [ml] después de 2 horas

Temperatura Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
3	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
6	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-
12	0,00	0,00	0,00	0,05	-	-

Tabla 14 Formulación del Ejemplo 2: Contenido de saflufenacil en % en peso, en base al peso de saflufenacil originariamente empleado

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
1	98,10	98,10	107,10	97,10	-	-
3	98,80	98,60	107,90	98,20	-	-
6	97,80	96,20	107,90	99,30	-	-
12	97,60	96,90	107,4	96,60	-	-

Tabla 15 Formulación del Ejemplo 1: Valor de pH

Temperatura \ Tiempo de almacenamiento [mes]	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	-10/+10 °C	-5/+30 °C
0	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90	4,90
1	4,80	4,90	5,00	5,60	4,80	4,80
3	4,90	5,00	5,30	6,30	-	-
6	4,90	5,10	5,90	6,50	-	-
12	4,90	5,20	6,30	6,40	-	-

5

V. Actividad herbicida

La actividad herbicida de las formulaciones de concentrado acuoso en suspensión según la invención contra diversas plantas no deseables se demostró por los siguientes ensayos en campo de tratamiento post-emergencia.

10 Las plantas de prueba enumeradas más adelante se cultivaron primero, dependiendo del hábitat de la planta, a una altura de 3 a 20 cm. Solo entonces se trataron en paralelo con líquidos de pulverización preparados a partir de tanto la formulación según el Ejemplo 7, Ejemplo 8, Ejemplo 9 como el Ejemplo 10 de la presente invención. En todos los casos los líquidos de pulverización se prepararon diluyendo en agua a niveles habituales para saflufenacil y glifosato y después de añadir el Adyuvante 1 en cantidades tales que se obtuvieran dosis de 2 l/ha. Las plantas de prueba se pulverizaron usando boquillas de distribución fina hasta el punto de que se alcanzaran las dosis de saflufenacil y glifosato facilitadas en la Tabla 16.

15

El periodo de prueba se extendió durante 21 días. Durante este tiempo, las plantas se inclinaron, y se evaluó su respuesta a los tratamientos con compuesto activo.

20 La evaluación para la lesión producida por las composiciones químicas se llevó a cabo usando una escala del 0 al 100%, en comparación con las plantas de control sin tratar. Aquí, 0 significa sin lesión y 100 significa destrucción completa de las plantas.

Las plantas usadas en los ensayos en campo pertenecieron a las siguientes especies:

ES 2 444 494 T3

Nombre científico	Código	Nombre común
<i>Alopecurus myosuroides</i>	ALOMY	cola de zorra
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	CAPBP	bolsa de pastor
<i>Lolium perenne</i>	LOLPE	raigrás perenne
<i>Matricaria inodora</i>	MATIN	manzanilla silvestre
<i>Papaver rhoeas</i>	PAPRH	amapola silvestre
<i>Triticum aestivum</i>	TRZAW	trigo común
<i>Veronica persica</i>	VERPE	verónica persa

La Tabla 16 se refiere a la actividad herbicida de saflufenacil evaluada 21 días después del tratamiento (DAT).

Tabla 16 Aplicación en post-emergencia de líquidos de pulverización preparados a partir de los concentrados en suspensión acuosa de los Ejemplos 7, 8, 9 y 10

5

Maleza	dosis [g/ha]		actividad herbicida observada [%]			
	glifosato	saflufenacil	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
ALOMY	302	26	95	97	95	92
ALOMY	604	52	100	100	100	99
CAPBP	302	26	99	100	100	99
CAPBP	604	52	100	100	100	100
LOLPE	302	26	53	52	52	53
LOLPE	604	52	68	70	68	73
MATIN	302	26	99	99	98	99
MATIN	604	52	100	100	100	100
PAPRH	302	26	97	100	100	100
PAPRH	604	52	100	100	100	100
TRZAW	302	26	86	88	85	83
TRZAW	604	52	98	99	98	99
VERPE	302	26	100	95	100	100
VERPE	604	52	100	100	100	100

Como puede apreciarse de la Tabla 16, las formulaciones según la invención muestran altas actividades herbicidas contra una variedad de malezas objetivo, 21 días después de tratamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Una formulación de concentrado acuoso para fitoprotección, que comprende los componentes:

- a) 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)-amino]sulfonil]benzamida en forma de su anhídrido;
- 5 b) N-(fosfonometil)glicina en forma de su ácido libre, en forma de la sal de amonio o una sal de amonio sustituida o una mezcla de las mismas;
- c) al menos dos tensioactivos no iónicos diferentes, comprendiendo al menos uno de ellos un resto de polímero de óxido de etileno o un resto de copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, y
- 10 d) agua;

en la que el valor de pH de la formulación es inferior a 6.

2. La formulación de concentrado acuoso de la reivindicación 1, en la que el componente b) está seleccionado de N-(fosfonometil)glicina en forma de su ácido libre, N-(fosfonometil)glicina en forma de la sal de isopropilamonio y mezclas de las mismas.

15 3. La formulación de concentrado acuoso de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el valor de pH está en el intervalo de 2 a 5.

4. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la relación de peso de componente a) con respecto a componente b) está en el intervalo de 1:5 a 1:20.

20 5. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la cantidad de componente b) está en el intervalo del 20 al 45% en peso, en base al peso total de la composición.

6. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente c) comprende al menos un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, que es un copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno.

25 7. La formulación de concentrado acuoso de la reivindicación 6, en la que la cantidad del copolímero de bloques de óxido de etileno/óxido de alquileo C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> está en el intervalo del 1,5 al 20% en peso, en base al peso total de la composición.

30 8. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, en la que el componente c) comprende además al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> poli-etoxi-co-propoxilados, polietoxilatos de ésteres de polioles con ácidos alcanoicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> saturados o insaturados y productos de reacción de polietilenimina con un ácido graso C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> saturado o insaturado opcionalmente hidroxilado.

9. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de la reivindicación 6 a 8 que comprende además como componente e) un tensioactivo aniónico seleccionado de sulfonatos de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-benceno, sulfonatos de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-naftalino, polietoxilatos sulfatados de di- o triestirilfenol y productos de condensación ácido de arilsulfónico-formaldehído.

35 10. La formulación de concentrado acuoso de la reivindicación 9, en la que el tensioactivo aniónico es un producto de condensación de ácido arilsulfónico-formaldehído.

11. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente c) comprende un alcohol C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> poli-etoxi-co-propoxilado, un polietoxilato de ésteres de polioles con ácidos alcanoicos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y un producto de reacción de polietilenimina con un ácido graso C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> saturado hidroxilado.

40 12. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además como componente f) un disolvente orgánico miscible en agua seleccionado de alcano C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-dioles y alcano C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-trioles.

45 13. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende además un dispersante inorgánico seleccionado de ácido silícico, sílice, alúmina y carbonato cálcico, y mezclas de los mismos, y un espesante seleccionado de ácido silícico, filosilicatos, filosilicatos orgánicamente modificados, polisacáridos y heteropolisacáridos tales como goma xantana.

14. La formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende:

- del 1 al 10% en peso, en base al peso total de la composición, del componente a);
- del 20 al 45% en peso, en base al peso total de la composición, del componente b);
- del 3 al 30% en peso, en base al peso total de la composición, del componente c); y
- del 15 al 76% en peso, en base al peso total de la composición, de agua.

- 5 15. La formulación de concentrado acuoso de la reivindicación 14 que comprende además del 0,1 al 10 en peso, en base al peso total de la composición, de un disolvente según la reivindicación 12.
16. El uso de la formulación de concentrado acuoso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para controlar vegetación no deseada.