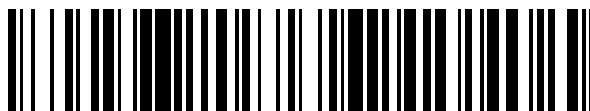


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 683**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

A01P 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2011 E 11797376 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2582240**

54 Título: **Composición herbicida de sales de ácido picolínico**

30 Prioridad:

21.06.2010 US 356911 P

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

03.05.2016

73 Titular/es:

**NUFARM AUSTRALIA LIMITED (100.0%)
103-105 Pipe Road
Laverton North, Victoria 3026, AU**

72 Inventor/es:

**PANAYI, ARISTOS y
SAYER, CHAD, RICHARD, ORD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 568 683 T3

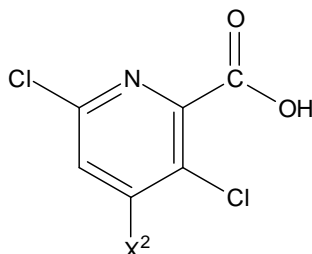
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Composición herbicida de sales de ácido picolínico

Campo

- 5 La invención se refiere a una composición herbicida que comprende las sales de monometilamina y dimetilamina de clopiralida herbicida de ácido picolínico de fórmula

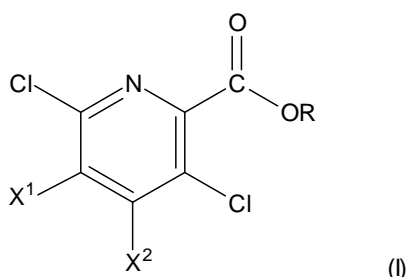


en donde X² es hidrógeno

Antecedentes

- 10 La clase de herbicidas de ácido picolínico comprende un grupo carboxílico en piridina 2-sustituida y sus derivados de ésteres y sales. El grupo de herbicidas de ácido picolínico se usa en control de malezas de hoja ancha perenne mediante aplicación al suelo para antes del brote y aplicación foliar o al suelo para después del brote. Son útiles en el control de malezas de hoja ancha en pastos.

Los ejemplos de compuestos herbicidas picolínicos incluyen compuestos de la fórmula (I)



- 15 en donde

X¹ y X² se seleccionan independientemente de hidrógeno, cloro y amino; y

R es un éster o contraión salino.

- 20 Ejemplos específicos de herbicidas de ácido picolínico conocidos incluyen aminopiraldida (ácido 4-amino-3,6-dicloropiridin-2-carboxílico), sus ésteres y sales, picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridin-2-carboxílico llamado también ácido 4-amino-3,4,6-tricloropicolínico), sus sales y ésteres y clopiralida (ácido 3,6-dicloropiridin-2-carboxílico llamado también ácido 3,6-dicloropicolínico), sus sales y ésteres.

Las sales de amina de los herbicidas de ácido picolínico son en muchos casos solubles en agua y son convenientes de utilizar formulaciones acuosas de las sales de amina. En el lugar de uso las formulaciones concentradas se pueden diluir convenientemente en un tanque de pulverización para aplicación al suelo o foliar.

- 25 Una de las limitaciones significativas de las composiciones de sales de amina es su estabilidad, particularmente a cargas altas. La baja estabilidad de la disolución es particularmente un problema para el almacenamiento a baja temperatura de disoluciones muy concentradas, por ejemplo de al menos 300 g/L y en particular al menos 500 g/L (basado en el equivalente de ácido activo). Esto pone limitaciones en el almacenamiento y manipulación de las sales de amina de ácido picolínico herbicidas, con el resultado de que la carga de sal tiene que ser inferior a la que normalmente sería estable debido a la tendencia a formar una proporción significativa de depósitos cristalinos a baja temperatura que no siempre se redisuelven fácilmente.
- 30

La patente de GB 851 084 describe composiciones concentradas que comprenden las sales de dimetilamina y trimetilamina de herbicidas de ácido fenoxiacético.

La discusión de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se describe que cualquiera o todos estos temas formaban parte de la base de la técnica anterior o eran de conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención tal como existía antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

Compendio

Hemos descubierto que la estabilidad del herbicida de ácido picolínico, clopiralida, en disolución acuosa se puede mejorar significativamente, permitiendo que se usen cargas significativamente superiores usando una mezcla de las sales de monometilamina (MMA) y dimetilamina (DMA) de clopiralida.

En consecuencia, se proporciona una composición de concentrado herbicida que comprende una mezcla de las sales de monometilamina y dimetilamina de clopiralida. La relación molar de monometilamina a dimetilamina está, en un conjunto de realizaciones, en el intervalo de 5:95 a 95:5, preferiblemente 10:90 a 90:10 y más preferiblemente 20:80 a 80:20. En un conjunto de realizaciones la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70%-90% de DMA a 30%-10% de MMA. Descubrimos que esta mejora no se observaba para picloram. La composición comprende clopiralida en cada una de las formas de sal de MMA y DMA.

En una realización, la concentración de ácido clopiralida herbicida (I) en forma de sales en la composición acuosa es al menos 300 g/L (preferiblemente al menos 400 g/L, más preferiblemente al menos 500 g/L, más preferiblemente al menos 600 g/L, aún más preferiblemente al menos 625 g/L, aún más preferiblemente 650 g/L, y aún más preferiblemente al menos 700 g/L), basada en el equivalente de ácido herbicida.

En una realización se proporciona una composición sólida para formar la composición herbicida líquida acuosa diluyendo con agua la composición sólida que comprende clopiralida, que comprende una mezcla de sales de monometilamina y dimetilamina y en donde la relación molar de monometilamina a dimetilamina es preferiblemente de 5:95 a 95:5, más preferiblemente 10:90 a 90:10 y aún más preferiblemente 20:80 a 80:20. En un conjunto de realizaciones, la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

En una realización el total de MMA y DMA comprende al menos 80% y más preferiblemente 80% a 130% en moles basado en el número de moles de clopiralida.

En otra realización se proporciona un procedimiento para preparar una composición descrita anteriormente que comprende: proporcionar el ácido clopiralida y hacer reaccionar el ácido clopiralida con monometilamina y dimetilamina en una relación molar de preferiblemente 5:95 a 95:5, más preferiblemente 10:90 a 90:10 y aún más preferiblemente 20:80 a 80:20 para proporcionar una mezcla de sales de monometilamina y dimetilamina del ácido clopiralida. En un conjunto de realizaciones, la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

En otra realización se proporciona un método para preparar una composición herbicida líquida acuosa que comprende disolver sal de monometilamina de clopiralida y sal de dimetilamina de clopiralida en un líquido acuoso para proporcionar una composición como se ha descrito anteriormente en esta memoria.

En una realización, el concentrado descrito anteriormente comprende además una mezcla que comprende uno o más de otros herbicidas, que incluyen por ejemplo uno o más herbicidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas auxínicos tales como MCPA y 2,4-D; herbicidas de glicina tales como glifosato; y herbicidas de ácido benzoico tales como dicamba.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva la palabra "comprenden" y variaciones de la palabra, tales como "que comprenden" y "comprende" no pretenden excluir otros aditivos, componentes, totalidades o etapas.

Descripción detallada

La composición comprende una mezcla de sales de MMA y DMA de herbicida clopiralida, estando la relación molar de MMA a DMA en un conjunto de realizaciones en el intervalo de 5:95 a 95:5, preferiblemente 10:90 a 90:10 y más preferiblemente 20:80 a 80:20. En un conjunto de realizaciones la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

Las sales mixtas son del ácido clopiralida.

Clopiralida es ácido 3,6-dicloropiridin-2-carboxílico, llamado también ácido 3,6-dicloropicolínico.

Aunque la composición, si se desea, puede incluir otros herbicidas que incluyen otras sales de amina de ácido picolínico o sales de herbicidas auxínicos, se prefiere que la monometilamina y dimetilamina constituyan al menos el 80% en peso del contenido amínico de la composición, preferiblemente al menos 90% en peso del contenido amínico y lo más preferiblemente al menos 95% en peso del contenido amínico.

Preferiblemente, la amina MMA y DMA estarán presentes en una concentración de compuestos en una cantidad de 80% a 130% en moles basada en el número total de indicadores de clopiralida.

Preferiblemente, el total de clopiralida constituirá al menos el 70%, preferiblemente al menos 80% y más preferiblemente al menos 90% en moles del contenido total de herbicida activo de la composición.

5 En una realización particularmente preferida, la concentración de sal del ácido clopiralida herbicida es al menos 300 g/L (preferiblemente al menos 400 g/L, más preferiblemente al menos 500 g/L, más preferiblemente al menos 600 g/L, aún más preferiblemente 625 g/L, aún más preferiblemente 650 g/L y aún más preferiblemente al menos 700 g/L) basada en el equivalente de ácido herbicida.

10 El procedimiento para preparar las sales mixtas de ácido picolínico puede comprender proporcionar clopiralida y hacer reaccionar el ácido con monometilamina y dimetilamina, preferiblemente en una relación molar de 5:95 a 95:5, más preferiblemente 10:90 a 90:10 y aún más preferiblemente 20:80 a 80:20. En un conjunto de realizaciones, la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA, para proporcionar una mezcla de sales de metilamina y dimetilamina de clopiralida.

15 Alternativamente, el procedimiento puede comprender mezclar las sales, por ejemplo mezclar sólidos preformados, o disolviendo una sal de monometilamina de clopiralida y una sal de dimetilamina de clopiralida en un líquido acuoso para proporcionar una composición tal como se ha descrito anteriormente.

20 En una realización se proporciona un método para controlar el crecimiento de plantas que comprende diluir una composición de concentrado, que comprende al menos 300 g/L (preferiblemente al menos 400 g/L, más preferiblemente al menos 500 g/L, aún más preferiblemente al menos 600 g/L, aún más preferiblemente 625 g/L, aún más preferiblemente 650 g/L y aún más preferiblemente al menos 700 g/L), basado en el equivalente de ácido herbicida, de una mezcla de sales de MMA y DMA de clopiralida con agua y aplicar la composición diluida a las plantas o al suelo en donde el crecimiento de las plantas se ha de controlar. La composición puede ser diluida, por ejemplo, con agua para proporcionar una concentración de sal de clopiralida herbicida en el intervalo de 0,01 g/L a 300 g/L (basada en el equivalente del ácido). La composición se puede diluir para aplicación por pulverización a una concentración de 0,1 g/L a 150 g/L, o para aplicación específica de contacto usando un aplicador tal como una cuerda o mecha se puede desear concentración más alta, de por ejemplo 50 a 300 g/L.

La composición de concentrado de sal se puede aplicar, por ejemplo, dependiendo de la mezcla de sales de ácido picolínico, en una proporción de 0,01 kg/ha a 5 kg/ha basada en el equivalente de ácido total con el fin de lograr el control de las malezas.

30 En algunos casos se pueden usar disolventes en las composiciones de concentrado de sales de ácido picolínico. Se pueden usar disolventes tales como etilenglicol para limitar más la formación de depósitos cristalinos durante el almacenamiento del concentrado líquido acuoso. Si se desea, las composiciones pueden estar libres de disolventes no acuosos tales como etilenglicol. En consecuencia, en una realización la composición herbicida comprende una disolución de sal de monometilamina y sal de dimetilamina del ácido clopiralida en donde la relación molar de monometilamina a dimetilamina está preferiblemente en el intervalo de 5:95 a 95:5, preferiblemente 10:90 a 90:10 y más preferiblemente 20:80 a 80:20 y puede contener no más del 5% en peso de disolventes no acuosos y más preferiblemente está esencialmente libre de disolventes no acuosos.

En un conjunto de realizaciones, la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

40 En una realización más la composición consiste en:

45 i) herbicida de sal de clopiralida en forma de sal de monometilamina y clopiralida en forma de sal de dimetilamina en donde la relación molar de monometilamina a dimetilamina está preferiblemente en el intervalo de 5:95 a 95:5, preferiblemente 10:90 a 90:10 y más preferiblemente 20:80 a 80:20. En un conjunto de realizaciones la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

ii) agua;

iii) no más de 10% en peso, preferiblemente no más de 5% y más preferiblemente no más de 2% en peso, basado en el peso total de la composición, de aditivos seleccionados de tensioactivos y agentes de compatibilidad; y

50 iv) en donde la concentración de herbicida de sales de clopiralida en la composición acuosa es al menos 300 g/L (preferiblemente al menos 400 g/L, más preferiblemente al menos 500 g/L, más preferiblemente 600 g/L, más preferiblemente al menos 625 g/L, aún más preferiblemente 650 g/L y aún más preferiblemente al menos 700 g/L) basada en el equivalente ácido del herbicida ácido.

5 La composición de la invención puede y preferiblemente incluirá un agente secuestrante/de compatibilidad tal como caseína o EDTA que hemos descubierto que mejoran la compatibilidad de las sales de ácido picolínico de fórmula (Ia) y otros herbicidas. La cantidad de agente de compatibilidad puede ser al menos una cantidad que mejora la compatibilidad. En una realización preferida, la composición según la invención comprende además caseína en una cantidad de 0,05 a 10 partes en peso de caseína por 100 partes en peso de equivalente ácido basado en clopiralida. La cantidad de caseína es preferiblemente de 0,01 a 5% en peso de una composición de concentrado y más preferiblemente es de 0,1 a 5% en peso de la composición.

10 La composición de concentrado y o la composición diluida con agua puede comprender uno o más tensioactivos. Los ejemplos de tensioactivos incluyen tensioactivos basados en no aromáticos, por ejemplo los basados en heterociclos, olefinas, alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo mono- o poli-alquil-sustituídos y posteriormente convertidos en derivados superficialmente activos, por ejemplo compuestos de piridina, pirimidina, triazina, pirrol, pirrolidina, furano, tiofeno, benzoxazol, benzotiazol y triazol alcoxilados, sulfatados, sulfonados o fosfatados, y/o tensioactivos basados en aromáticos, por ejemplo mono- y poli-alquil-sustituídos y posteriormente convertidos en derivados, por ejemplo bencenos o fenoles alcoxilados, sulfatados, sulfonados o fosfatados. Los tensioactivos son generalmente solubles en la fase de disolvente y preferiblemente son adecuados para emulsionarlo (junto con los ingredientes activos disueltos en el mismo) por dilución con agua para dar un líquido de pulverización. El componente tensioactivo cuando está presente en composiciones según la presente invención puede, por ejemplo, comprender tensioactivos no aromáticos o aromáticos o mezclas de tensioactivos no aromáticos y aromáticos.

20 La sal mixta de clopiralida con la relación molar preferida de MMA:DMA de 5:95 a 95:5, preferiblemente 10:90 a 90:10 y más preferiblemente 20:80 a 80:20, presenta una estabilidad de almacenamiento en frío mejorada y reduce el crecimiento cristalino a temperaturas frías. Las composiciones también presentan una mejora de la estabilidad en disolución cuando se diluyen con agua de calidad variable que tiende a producir precipitación en otras sales de ácido picolínico en composiciones de concentrado. En un conjunto de realizaciones, la relación particularmente preferida está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.

25 La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos siguientes. Se debe entender que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención y que no son limitantes en modo alguno del alcance de la invención.

Ejemplos

30 Se prepararon las siguientes composiciones, y la estabilidad de cada composición se probó en almacenamiento en frío.

Ejemplo	Detalles de la formulación	Comentarios
Ejemplo comparativo 1	<u>700 g/L de clopiralida (como sal de MMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 736,8 g Monometilamina (MMA) al 40% 287,1 g Agua hasta 1 litro	La formulación no es estable. Cristaliza a temperatura ambiente.
Ejemplo comparativo 2	<u>650 g/L de clopiralida (como sal de MMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 684,2 g MMA al 40% 266,6 g Agua hasta 1 litro	La formulación no es estable. Cristaliza a temperatura ambiente.
Ejemplo comparativo 3	<u>600 g/L de clopiralida (como sal de MMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 631,6 g MMA al 40% 246,1 g Agua hasta 1 litro	La formulación no es estable. Cristaliza a temperatura ambiente.
Ejemplo comparativo 4	<u>550 g/L de clopiralida (como sal de MMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 579,0 g MMA al 40% 225,6 g Agua hasta 1 litro	La formulación no es estable. 100% de cristalización después de 24 hrs a 0°C.

ES 2 568 683 T3

Ejemplo	Detalles de la formulación	Comentarios
Ejemplo comparativo 5	<u>600 g/L de clopiralida (como sal de TEA)</u> Clopiralida técnico al 93% 631,6 g Trietilamina TEA al 85% 576,0 g Agua hasta 1 litro	El ácido clopiralida no se disuelve completamente. La sal clopiralida-TEA no es soluble a esta concentración
Ejemplo comparativo 6	<u>500 g/L de clopiralida (como sal de TEA)</u> Clopiralida técnico al 93% 526,3 g TEA al 85% 480,0 g Agua hasta 1 litro	El ácido clopiralida no se disuelve completamente. La sal clopiralida-TEA no es soluble a esta concentración
Ejemplo comparativo 7	<u>400 g/L de clopiralida (como sal de TEA)</u> Clopiralida técnico al 93% 421,1 g TEA al 85% 384,0 g Agua hasta 1 litro	Cristalización de ~40% volumen/volumen después de 7 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo comparativo 8	<u>700 g/L de clopiralida (como sal de DMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 736,8 g Dimetilamina DMA al 60% 287,1 g Agua hasta 1 litro	Cristalización de ~5% volumen/volumen después de 7 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo comparativo 9	<u>350 g/L de clopiralida (como sal de TEA)</u> Clopiralida técnico al 93% 368,4 g TEA al 85% 336,0 g Agua hasta 1 litro	Cristalización de ~2% volumen/volumen después de 5 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo comparativo 10	<u>800 g/L de clopiralida (como sal de DMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 842,1 g DMA al 60% 328,1 g Agua hasta 1 litro	Cristalización de ~10% volumen/volumen después de 5 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo comparativo 11	<u>650 g/L de clopiralida (como sal de DMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 684,2 g DMA al 60% 266,6 g Agua hasta 1 litro	Cristalización de ~15% volumen/volumen después de 2 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo 1	<u>700 g/L de clopiralida (sal de 80% de DMA : 20% de MMA)</u> Clopiralida técnico al 93% 736,8 g DMA al 60% 229,7 g MMA al 40% 57,4 g Agua hasta 1 litro	Ninguna cristalización a 0°C durante 7 días con siembra usando cristales de la formulación. Sobrepasa la baja estabilidad en almacenamiento (Collaborative International Pesticides Analytical Council – CIPAC MT39.3

ES 2 568 683 T3

Ejemplo	Detalles de la formulación	Comentarios
Ejemplo comparativo 13	<p><u>550 g/L de clopiralida (como sal de DMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 579,0 g</p> <p>DMA al 60% 225,6 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Cristalización de ~5% volumen/volumen después de 1 día a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo 2	<p><u>800 g/L de clopiralida (sal de 80% de DMA : 20% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 842,1 g</p> <p>DMA al 60% 262,5 g</p> <p>MMA al 40% 65,6 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Cristalización de ~1-2% volumen/volumen después de 24 hrs sin siembra.
Ejemplo 3	<p><u>750 g/L de clopiralida (sal de 80% de DMA : 20% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 789,5 g</p> <p>DMA al 60% 246,1 g</p> <p>MMA al 40% 61,5 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Cristalización de ~1-2% volumen/volumen después de 7 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo 4	<p><u>750 g/L de clopiralida (sal de 70% de DMA : 30% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 789,5 g</p> <p>DMA al 60% 215,3 g</p> <p>MMA al 40% 92,3 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Cristalización de ~1% volumen/volumen después de 7 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo 5	<p><u>725 g/L de clopiralida (sal de 80% de DMA : 20% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 763,1 g</p> <p>DMA al 60% 237,9 g</p> <p>MMA al 40% 59,5 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Ninguna cristalización a 0°C durante 7 días con siembra usando cristales de la formulación. Sobrepassa la baja estabilidad en almacenamiento (CIPAC MT39.3)
Ejemplo 6	<p><u>725 g/L de clopiralida (sal de 90% de DMA : 10% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 763,2 g</p> <p>DMA al 60% 267,6 g</p> <p>MMA al 40% 29,7 g</p> <p>Agua hasta 1 litro</p>	Cristalización de ~1% volumen/volumen después de 7 días a 0°C con siembra usando cristales de la formulación.
Ejemplo 7	<p><u>725 g/L de clopiralida (sal de 70% de DMA : 30% de MMA)</u></p> <p>Clopiralida técnico al 93% 763,2 g</p>	Ninguna cristalización a 0°C durante 7 días con siembra usando cristales de la formulación. Sobrepassa la baja estabilidad en almacenamiento

ES 2 568 683 T3

DMA al 60%	208,2 g	(CIPAC MT39.3)
MMA al 40%	89,2 g	
Agua hasta	1 litro	

Ejemplos comparativos 14 a 21

Estos ejemplos comparativos examinan la estabilidad de composiciones de picloram (un ácido picolínico no de fórmula la) que contienen una mezcla de sales de DMA y MMA.

Ejemplo comparativo No.	Detalles de la formulación	Cantidad (g)	Comentarios
14	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (90% de DMA:10% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 26,3 236,4 hasta 1 L	La formulación no es estable. Aprox. 30% de cristalización cuando la formulación se deja reposar a temperatura ambiente (T.A.) durante 24 hrs.
15	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (60% de DMA:40% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 105,1 157,6 hasta 1 L	La formulación no es estable. Aprox. 10% de cristalización cuando la formulación se deja reposar a T.A. durante 24 hrs.
16	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (100% de DMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 262,7 hasta 1 L	Los ingredientes activos no son completamente solubles. Una gran cantidad de material activo permanece sin reaccionar/sin disolverse.
17	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (70% de DMA:30% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 78,8 183,9 hasta 1 L	La formulación no es estable. Aprox. 80% de cristalización cuando la formulación se deja reposar a T.A. durante 24 hrs.

Ejemplo comparativo No.	Detalles de la formulación	Cantidad (g)	Comentarios
18	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (100% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) agua	161,3 618,6 262,7 hasta 1 L	Los ingredientes activos no son completamente solubles. Una gran cantidad de material activo permanece sin reaccionar/sin disolverse.
19	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (20% de DMA:80% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 210,2 52,5 hasta 1 L	Los ingredientes activos no son completamente solubles. Una gran cantidad de material activo permanece sin reaccionar/sin disolverse.
20	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (40% de DMA:60% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 157,6 105,1 hasta 1 L	Los ingredientes activos no son completamente solubles. Una gran cantidad de material activo permanece sin reaccionar/sin disolverse.
21	<u>600 g/L de 2,4-D + 150 g/L de picloram (50% de DMA:50% de MMA)</u> ácido picloram técnico (93%) ácido 2,4-D técnico (97%) MMA (40%) DMA (60%) agua	161,3 618,6 131,4 131,4 hasta 1 L	Los ingredientes activos no son completamente solubles. Una gran cantidad de material activo permanece sin reaccionar/sin disolverse.

Descubrimos que las sales de MMA/DMA de picloram tienen mala estabilidad en comparación con las correspondientes mezclas de sales de clopiralida.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de concentrado herbicida que comprende una mezcla de las sales de monometilamina y dimetilamina de clopiralida.
- 5 2. Una composición herbicida según la reivindicación 1 en donde la mezcla de sales está presente en disolución acuosa de concentración de al menos 300 g/L, basada en el equivalente de ácido clopiralida.
3. Una composición herbicida según la reivindicación 1 en donde la mezcla de sales está presente en disolución acuosa de concentración de al menos 500 g/L, basada en el equivalente de ácido clopiralida.
4. Una composición herbicida según la reivindicación 1 en donde la mezcla de sales está presente en disolución acuosa de concentración de al menos 700 g/L, basada en el equivalente de ácido clopiralida.
- 10 5. Una composición herbicida según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la relación molar de dimetilamina (DMA) a monometilamina (MMA) está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.
6. Una composición según la reivindicación 1 que consiste en:
 - i) clopiralida en forma de la sal de monometilamina y clopiralida en forma de la sal de dimetilamina, en donde la relación molar de monometilamina a dimetilamina está preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 90:10;
 - 15 ii) agua;
 - iii) no más de 10% en peso, basado en el peso total de la composición, de aditivos seleccionados de tensioactivos y agentes de compatibilidad; y
 - iv) en donde la concentración de clopiralida en la composición acuosa es al menos 500 g/L basada en el equivalente de ácido clopiralida.
- 20 7. Una composición según la reivindicación 6 en donde la relación es de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.
8. Una composición según la reivindicación 7 en donde la concentración de herbicida de sales de clopiralida es al menos 500 g/L basada en el equivalente de ácido herbicida.
9. Una composición según la reivindicación 8 en donde la concentración de herbicida de sales de clopiralida es al menos 700 g/L basada en el equivalente de ácido herbicida.
- 25 10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la composición comprende caseína en una cantidad de 0,01 a 5% en peso de la composición de concentrado.
11. Un procedimiento para preparar una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende proporcionar ácido clopiralida y hacer reaccionar el ácido clopiralida con monometilamina y dimetilamina en una relación molar de 10:90 a 90:10 para proporcionar una mezcla de sales de monometilamina y dimetilamina de ácido clopiralida.
- 30 12. Un procedimiento según la reivindicación 11 en donde la relación está en el intervalo de 70% - 90% de DMA a 30% - 10% de MMA.
13. Un procedimiento para preparar una composición herbicida líquida acuosa, que comprende disolver una sal de monometilamina de clopiralida y sal de dimetilamina de clopiralida en un líquido acuoso para proporcionar una composición como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 35 14. Un método para controlar el crecimiento de plantas, que comprende diluir con agua una composición de concentrado según la reivindicación 1 que comprende al menos 300 g/L, basada en el equivalente de ácido herbicida, de una mezcla de sales de MMA y DMA de clopiralida y aplicar la composición diluida a plantas o al suelo en donde el crecimiento de plantas se ha de controlar.
- 40 15. Un método según la reivindicación 14 en donde la composición se diluye con agua para proporcionar una concentración de sales de clopiralida en el intervalo de 0,01 g/L a 300 g/L (basada en el equivalente de ácido) y se aplica a las plantas o al suelo.