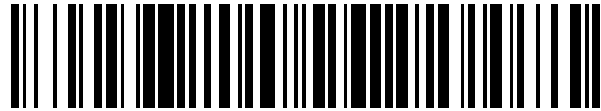


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 165**

51 Int. Cl.:

A01P 13/00 (2006.01)
A01N 47/28 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01N 47/38 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2006 PCT/EP2006/008447**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2007 WO07028529**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2006 E 06777111 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 1926378**

54 Título: **Formulaciones de sulfonamidas estables en almacenamiento**

30 Prioridad:

08.09.2005 EP 05019531

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2016

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SCHNABEL, GERHARD;
KRAUSE, HANS-PETER y
GROHS, RALPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 588 165 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 sulfonamidas estables en almacenamiento

5 La presente invención se refiere al campo de las formulaciones de agentes fitoprotectores. En particular, la invención se refiere a formulaciones sólidas de herbicidas, estables en almacenamiento, que contienen principios activos herbicidas del grupo de las sulfonamidas y sus sales, en particular fenilsulfonamidas, tales como fenilsulfonilaminocarboniltriaolinonas o fenilsulfonilureas, heteroarilsulfonamidas y demás sulfonamidas, así como sus sales.

10 Los principios activos para la fitoprotección no se emplean, en general, en su forma pura. Dependiendo del campo de aplicación y del modo de aplicación, así como de parámetros físicos, químicos y biológicos, el principio activo se emplea en mezcla con coadyuvantes y aditivos habituales como formulación de principio activo. También se conocen combinaciones con otros principios activos para la ampliación del espectro de acción y/o para la protección de las plantas de cultivo (por ejemplo, mediante protectores, antidotos).

15 Las formulaciones de principios activos para la fitoprotección deberían presentar, en general, una alta estabilidad química y física, una buena aplicabilidad y comodidad para los usuarios y un amplio efecto biológico junto con una alta selectividad.

Las formulaciones sólidas de principios activos del grupo de las sulfonilureas son en sí conocidas, por ejemplo, por el documento WO-A-97/10714.

20 Los principios activos herbicidas del grupo de las sulfonamidas presentan, en general, un alto grado de reactividad química y tienden a la descomposición química, por ejemplo, por hidrólisis. Esto debe ser valorado críticamente en lo que se refiere a una suficiente estabilidad en almacenamiento en las formulaciones, habiéndose de tener en cuenta adicionalmente también las temperaturas de almacenamiento que, en cada caso, son de esperar en los mercados considerados.

25 Una estabilización de sulfonilureas contenidas en formulaciones sólidas se describe, por ejemplo, en el documento JP-A-62-084004, añadiéndose carbonato de calcio y tripolifosfato de Na como estabilizadores. Junto a esto, sin embargo, también las formulaciones propiamente dichas, debido a los coadyuvantes y aditivos contenidos en ellas, pueden influir en la estabilidad de los principios activos.

30 El documento WO-A-98/34482 describe resultados de ensayos con las fenilsulfonilureas tritosulfuron y metsulfuron, según los cuales los aditivos (adyuvantes) del grupo de los etoxilatos de alcoholes grasos y las aminas grasas etoxiladas dan lugar a una menor estabilidad en almacenamiento que adyuvantes del grupo de las sales de sodio de los ácidos sulfónicos alifáticos, tales como alcanosulfonatos de Na y sulfonatos de alfa-olefina de Na. El documento EP-A-764404 describe una estabilización de la heteroarilsulfonilurea flazasulfuron mediante uso de sulfosuccinato de dioctilo de Na.

El documento WO2004/073403 describe un procedimiento para la preparación de granulados dispersables en agua en presencia de distintas sulfonamidas de la clase de las triazolinonas y de las triazinilsulfonilureas.

35 Por el contrario, no se conocen correspondientes investigaciones de estabilidad con principios activos del grupo de las fenilsulfonilaminocarboniltriaolinonas a solas y en mezclas con otros principios activos del grupo de las sulfonamidas. En ensayos propios se encontró que en particular agentes humectantes, tales como agentes humectantes aniónicos del grupo de los sulfatos y sulfonatos de alquilo, así como agentes humectantes no iónicos del grupo de los alcoxilatos de alquilo, que normalmente se emplean en formulaciones de agentes fitoprotectores, pueden conducir a una inestabilidad de principios activos del grupo de las sulfonamidas.

40 El objetivo de la presente invención consistía en poner a disposición una formulación sólida mejorada de agentes fitoprotectores que posibilitara una alta estabilidad en almacenamiento de principios activos del grupo de las sulfonamidas y que, junto a ello, presentase una efectividad biológica y una compatibilidad con plantas de cultivo inalteradamente elevadas.

45 Este objetivo se resuelve mediante la formulación sólida, dispersable en agua, de acuerdo con la presente invención.

La presente invención se refiere, por consiguiente, a una formulación sólida, dispersable en agua, que contiene:

- 50 (a) uno o varios principios activos del grupo de las sulfonamidas y sus sales, con al menos un principio activo del grupo de las fenilsulfonilaminocarboniltriaolinonas,
 (b) uno o varios materiales de soporte, usándose
 (c) uno o varios agentes humectantes del grupo de los ácidos naftalenosulfónicos y del grupo de los derivados de ácido sulfosuccínico, así como las sales de estos grupos.

Además, la formulación sólida dispersable en agua de acuerdo con la invención puede contener, dado el caso, como otros componentes adicionales también:

- (d) otros coadyuvantes y aditivos habituales,
- (e) uno o varios protectores y

- (e-1) disolventes,
- (e-2) emulsionantes y
- (e-3) materiales de soporte

5

dado el caso necesarios para la adición de los protectores.

Una forma de realización preferente de la presente invención consiste en el uso de al menos dos o más principios activos del grupo de las sulfonamidas y sus sales (componente a), preferentemente con principios activos del grupo de las fenilsulfonamidas, tales como fenilsulfonilaminocarboniltriazolinonas o fenilsulfonilureas.

- 10 Una forma de realización preferente adicional de la presente invención consiste en el uso de al menos dos o más principios activos del grupo de las sulfonamidas y sus sales (componente a), preferentemente con principios activos del grupo de las fenilsulfonamidas, tales como fenilsulfonilaminocarboniltriazolinonas o fenilsulfonilureas y de uno o varios protectores (componente e) y los disolventes (componente e-1), emulsionantes (componente e-2) y materiales de soporte (componente e-3) dado el caso necesarios para la adición de los protectores.

- 15 Como sulfonamidas (componente a) se prefieren fenilsulfonamidas, tales como fenilsulfonilaminocarboniltriazolinonas o fenilsulfonilureas, heteroarilsulfonamidas y otras sulfonamidas, tales como amidosulfuron, así como sus sales. Como fenilsulfonamidas se consideran preferentemente compuestos del grupo de las fenilsulfonilaminocarboniltriazolinonas o de las fenilsulfonilureas. Las sulfonamidas están disponibles en el mercado y/o se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos, tal como se describen, por ejemplo, en
20 los documentos EP-A-7687, EP-A-30138, US 5.057.144 y US 5.534.486.

Como fenilsulfonamidas se consideran yodosulfuron-metilo y su sal de sodio, propoxycarbazonas y su sal de sodio.

Los principios activos anteriormente expuestos son conocidos, por ejemplo, por "The Pesticide Manual", 12ª edición, The British Crop Protection Council (2000) o de las citas bibliográficas expuestas después de los principios activos individuales.

- 25 Entre los principios activos del grupo de las sulfonamidas y sus sales (componente a) se prefieren muy especialmente propoxycarbazona y su sal de sodio (propoxycarbazona-metil-sodio), amidosulfuron y su sal de sodio (amidosulfuron-metil-sodio), yodosulfuron-metilo y su sal de sodio (yodosulfuron-metil-sodio).

- 30 Los principios activos del grupo de las sulfonamidas y sus sales (componente a) están contenidas en las formulaciones de acuerdo con la invención, por lo general, en cantidades de 0,1 - 70 % en peso, preferentemente de 0,3 - 60 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 - 50 % en peso, en este contexto el dato de "% en peso" (tanto por ciento en peso) se refiere, aquí y en toda la descripción, cuando no se defina otra cosa distinta, al peso relativo del respectivo componente referido al peso total de la formulación.

- 35 Los materiales de soporte (componente b) en las formulaciones de acuerdo con la invención pueden tomarse de un grupo que comprende minerales, carbonatos, sulfatos y fosfatos de metales alcalinotérreos y térreos, tales como carbonato de calcio, hidratos de carbono poliméricos, tectosilicatos, tales como ácidos silícicos de precipitación con pequeña capacidad de absorción y tectosilicatos naturales, tales como caolín.

Representantes típicos de materiales de soporte apropiados son, entre otros, [®]Agsorb LVM-GA (attapulgita), [®]Harbolite 300 (perlita), [®]Collys HV (almidón modificado), creta [®]Omya (carbonato de calcio), [®]Extrusil (ácido silícico de precipitación), [®]Kaolin Tec 1 (caolín, hidrosilicato de aluminio), [®]Steamic 00S (talco, silicato de magnesio).

- 40 Se prefieren aquí los tectosilicatos naturales y tipos de carbonato de calcio, tales como creta [®]Omya (carbonato de calcio), [®]Tec 1 (caolín) y [®]Harborite 300 (perlita), de manera especialmente preferente tectosilicatos naturales, tales como [®]Kaolin Tec 1 (caolín, hidrosilicato de aluminio) y [®]Harborlite 300 (perlita).

- 45 La proporción de los materiales de soporte en las formulaciones de acuerdo con la invención (componente b) puede ser de 0,1 - 90 % en peso, preferentemente de 5 - 50 % en peso, de manera especialmente preferente de 10 - 30 % en peso.

Los agentes humectantes del grupo de los ácidos naftalenosulfónicos y del grupo de los derivados de ácido sulfosuccínico, así como las sales de estos grupos (componente c) en las formulaciones de acuerdo con la invención se pueden escoger de un grupo que contiene, por una parte, di-ésteres del ácido sulfosuccínico así como sus sales (sulfosuccinatos) y, por otra parte, ácidos naftalenosulfónicos alquilados y sus sales.

- 50 Representantes típicos de agentes humectantes apropiados son, entre otros, [®]Aerosol OTB (dioctilsulfosuccinato), [®]Morwet EFW (naftalenosulfonatos alquilados), [®]Nekal BX (naftalenosulfonatos alquilados), [®]Galoryl MT 804 (naftalenosulfonatos alquilados).

Se prefieren aquí las sales de los ácidos naftalenosulfónicos alquilados y las sales del ácido dioctilsulfosuccínico, se prefieren especialmente las sales de sodio de naftalenosulfonatos alquilados tales como, por ejemplo, [®]Morwet EFW y las sales de sodio del ácido dioctilsulfosuccínico tales como, por ejemplo, [®]Aerosol OTB.

5 La proporción de los agentes humectantes en las formulaciones de acuerdo con la invención (componente c) puede ser de 0,1 - 50 % en peso, preferentemente de 0,25 - 30 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,05 - 30 % en peso.

A los coadyuvantes y aditivos habituales adicionales (componente d), que pueden estar contenidos, dado el caso, en las formulaciones de acuerdo con la invención pertenecen, por ejemplo, agentes dispersantes, agentes disgregantes, agentes antiespumantes y mediadores de adherencia.

10 Los agentes dispersantes apropiados se pueden seleccionar del grupo de triarilfenoles etoxilados, sus ésteres, dado el caso parciales, con ácido fosfórico, ácidos lignosulfónicos, productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos, dado el caso polinucleares (ácido naftalenosulfónico) con formaldehído, productos de condensación de fenoles dado el caso polinucleares con formaldehído y sulfito de Na, ácidos sulfónicos de compuestos aromáticos polinucleares, así como las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos y de amonio de estas sustancias.

15 Representantes típicos de agentes dispersantes apropiados son, entre otros, [®]Soprophor BSU (etoxilato de triarilfenol fosfatado), [®]Borrespense NA (lignosulfonato), [®]Rapidaminreserve D (producto de condensación de fenol con sulfito de Na y formaldehído), las marcas [®]Galoryl DT (producto de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído), [®]Morwet D425 (producto de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído). Se prefieren los productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído y sus sales, se prefieren especialmente las sales de sodio de ácidos naftalenosulfónicos con formaldehído, tales como

20 [®]Galoryl DT505 y [®]Morwet D425 (ambos productos de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído). La proporción de agentes dispersantes que pueden estar contenidos, dado el caso, en las formulaciones de acuerdo con la invención, puede ser de 1 - 50 % en peso, preferentemente de 5 - 30 % en peso, de manera especialmente preferente de 10 - 20 % en peso.

25 Los agentes disgregantes apropiados se pueden seleccionar del grupo de los hidratos de carbono modificados, tales como celulosa microcristalina y polivinilpirrolidonas reticuladas. Representantes típicos de agentes disgregantes apropiados son, entre otros, [®]Avicel PH 101 (celulosa microcristalina), [®]Agrimer XLF (polivinilpirrolidona reticulada), [®]Disintex 200 (polivinilpirrolidona reticulada). Se prefieren polivinilpirrolidonas reticuladas, tales como [®]Agrimer XLF. La proporción de agentes disgregantes que pueden estar contenidos, dado el caso, en las formulaciones de acuerdo con la invención, puede ser de 0,1 - 50 % en peso, preferentemente de 0,5 - 25 % en peso, de manera especialmente preferente de 1 - 10 % en peso.

30

Se pueden seleccionar agentes antiespumantes apropiados del grupo de los ésteres de ácido fosfórico con alcoholes inferiores, alcoholes C6-C10, tensioactivos de silicona (suspoemulsiones de partículas hidrofugadas de ácido silícico en concentrados acuosos de emulsión sobre la base de tensioactivos líquidos de silicona), tales como

35 polidimetilsiloxano, así como sus absorbatos en un material de soporte sólido. Representantes típicos de agentes antiespumantes apropiados son, entre otros, [®]Rhodorsil 432 (tensioactivo de silicona), fosfato de butilo, fosfato de iso-butilo, n-octanol, [®]Wacker ASP15 (polidimetilsiloxano, absorbido en un soporte sólido), [®]Antischaum-Mittel SE (polidimetilsiloxano). Se prefieren suspoemulsiones de partículas hidrofugadas de ácido silícico en concentrados acuosos de emulsión sobre la base de tensioactivos líquidos de silicona, tales como [®]Antischaum-Mittel SE (polidimetilsiloxano) y agentes antiespumantes sólidos, tales como [®]Wacker ASP15 (polidimetilsiloxano). La proporción activa de agentes antiespumantes que pueden estar contenidos, dado el caso, en las formulaciones de acuerdo con la invención puede ser de 0,1 - 10 % en peso, preferentemente de 0,3 - 5 % en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 - 3 % en peso.

40

Se pueden seleccionar mediadores de adherencia apropiados del grupo de polivinilpirrolidona (PVP), poli(alcohol vinílico), copolímero de PVP y metacrilato de dimetilaminoetilo, PVP butilada, copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, sal de Na del copolímero de ácido propenosulfónico y acetato de vinilo parcialmente hidrolizado, caseinato de sodio, resinas fenólicas, tipos de celulosas modificadas. Representantes típicos de mediadores de adherencia apropiados son, entre otros, [®]Luviskol (polivinilpirrolidona), [®]Mowiol (poli(alcohol vinílico)), [®]Tylose (celulosa modificada). Se prefieren tipos de polivinilpirrolidona, se prefieren especialmente los tipos con un bajo peso molecular, tales como [®]Luviskol K30. La proporción de mediadores de adherencia que pueden estar contenidos, dado el caso, en las formulaciones de acuerdo con la invención, puede ser de 0,5 - 20 % en peso, preferentemente de 1 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente de 3 - 8 % en peso.

45

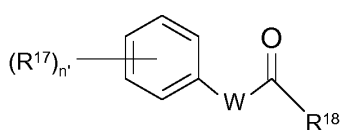
50

Dentro de los principios activos designados con el término "protector", dado el caso contenidos como componente (e), se entiende compuestos que son apropiados para reducir los efectos fitotóxicos de principios activos de agentes fitoprotectores, tales como herbicidas, en plantas de cultivo.

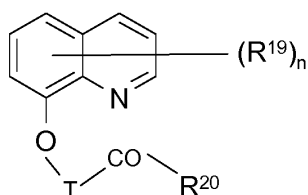
55

Los protectores (componente e) se seleccionan, preferentemente, del grupo que consiste en:

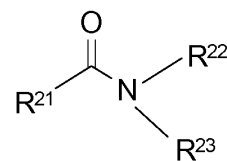
a) compuestos de fórmulas (S-II) a (S-IV),



(S-II)



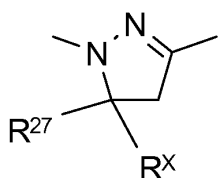
(S-III)



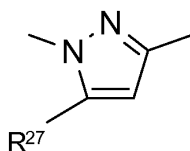
(S-IV)

teniendo los símbolos e índices los siguientes significados:

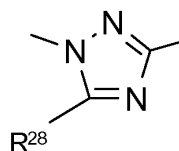
n' es un número natural de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3;
 T es una cadena de alcano-(C₁ o C₂)-diilo que está sin sustituir o sustituida con uno o dos restos alquilo (C₁-C₄) o con [alcoxi (C₁-C₃)]-carbonilo;
 W es un resto heterocíclico divalente sin sustituir o sustituido del grupo de los heterociclos con anillos de cinco miembros, parcialmente insaturados o aromáticos con 1 a 3 heteroátomos de anillo del tipo N u O, estando contenido en el anillo al menos un átomo de N y a lo sumo un átomo de O, preferentemente un resto del grupo (W1) a (W4),



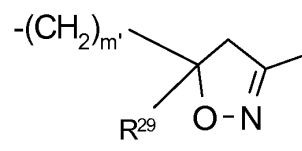
(W1)



(W2)



(W3)



(W4)

m' es 0 o 1;
 R^{17} , R^{19} son iguales o diferentes halógeno, alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄), nitro o haloalquilo (C₁-C₄),
 R^{18} , R^{20} son iguales o diferentes OR²⁴, SR²⁴ o NR²⁴R²⁵ o un heterociclo de 3 a 7 miembros, saturado o insaturado, con al menos un átomo de N y hasta 3 heteroátomos, preferentemente del grupo O y S, que está unido a través del átomo de N con el grupo carbonilo en (S-II) o (S-III) y que está sin sustituir o sustituido con restos del grupo alquilo (C₁-C₄), alcoxi (C₁-C₄) o fenilo, dado el caso sustituido, preferentemente un resto de fórmula OR²⁴, NHR²⁵ o N(CH₃)₂, en particular de fórmula OR²⁴;

R^{24} es hidrógeno o un resto hidrocarbilo alifático sin sustituir o sustituido, preferentemente en total con 1 a 18 átomos de C;

R^{25} es hidrógeno, alquilo (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆) o fenilo sin sustituir o sustituido;

R^X es H, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₈), ciano o COOR²⁶ en el que R²⁶ es hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), hidroxialquilo (C₁-C₆), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o tri-alquil-(C₁-C₄)-sililo;

R^{27} , R^{28} , R^{29} son iguales o diferentes hidrógeno, alquilo (C₁-C₈), haloalquilo (C₁-C₈), cicloalquilo (C₃-C₁₂) o fenilo sustituido o sin sustituir;

R^{21} es alquilo (C₁-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₄), haloalquenilo (C₂-C₄), cicloalquilo (C₃-C₇), preferentemente diclorometilo;

R^{22} , R^{23} son iguales o diferentes hidrógeno, alquilo (C₁-C₄), alquenilo (C₂-C₄), alquinilo (C₂-C₄), haloalquilo (C₁-C₄), haloalquenilo (C₂-C₄), alquil-(C₁-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alquenil-(C₂-C₄)-carbamoil-alquilo (C₁-C₄), alcoxi-(C₁-C₄)-alquilo (C₁-C₄), dioxolanil-alquilo (C₁-C₄), tiazolilo, furilo, furilalquilo, tienilo, piperidilo, fenilo sustituido o sin sustituir o R²² y R²³ forman en común un anillo heterocíclico sustituido o sin sustituir, preferentemente un anillo de oxazolidina, tiazolidina, piperidina, morfolina, hexahidropirimidina o benzoxazina;

preferentemente protectores de los siguientes subgrupos de compuestos de fórmulas (S-II) a (S-IV):

- compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (es decir, de fórmula (S-II) en la que W = (W1) y $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl₂), preferentemente compuestos tales como éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (II-1, mefenpir-dietilo), mefenpir-dimetilo y mefenpir (II-0) y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A 91/07874;

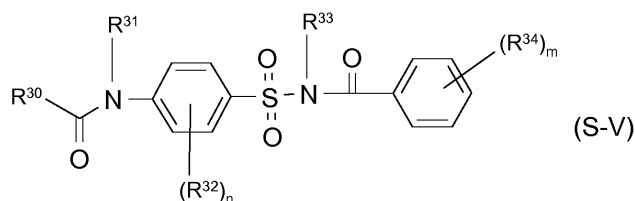
- derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico (es decir, de fórmula (S-II) en la que W = (W2) y $(R^{17})_{n'}$ = 2,4-Cl₂), preferentemente compuestos tales como éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metil-pirazol-3-carboxílico (II-2), éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (II-3), éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetil-etil)-pirazol-3-carboxílico (II-4), éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxílico (II-5) y compuestos relacionados, tal como se describen en los documentos EP-A-0333131 y EP-A-0269806;

- compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos (es decir, de fórmula (S-II) en la que $W = (W3)$ y $(R^{17})_n = 2,4-Cl_2$), preferentemente compuestos tales como fenclorazol-etilo, es decir, éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (II-6) y compuestos relacionados (véanse los documentos EP-A-0174562 y EP-A-0346620);
- compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, tales como isoxadifeno (II-12), (en los que $W = (W4)$), preferentemente compuestos tales como éster etílico de ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico (II-7) o éster etílico de ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (II-8) y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento WO-A-91/08202 o el éster etílico (II-9, isoxadifeno-etilo) o n-propílico (II-10) del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico o éster etílico de ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (II-11), tal como se describen en el documento WO-A-95/07897.
- compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético, por ejemplo, los de fórmula (S-III) en la que $(R^{19})_n = 5-Cl$, $R^{20} = OR^{24}$ y $T = CH_2$, preferentemente los compuestos éster (1-metil-hexílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-1, cloquintocet-mexilo), éster (1,3-dimetil-but-1-ílico) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-2), éster 4-aliloxi-butílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-3), éster 1-aliloxi-prop-2-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-4), éster etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-5), éster metílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-6), éster alílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-7), éster 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-8), éster 2-oxo-prop-1-ílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-9), ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (III-10) y sus sales, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-02/34048 y compuestos relacionados, tal como se describen en los documentos EP-A-0860750, EP-A-0094349 y EP-A-0191736 o EP-A-0492366.
- compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinoliloxi)-malónico, es decir, de fórmula (S-III) en la que $(R^{19})_n = 5-Cl$, $R^{20} = OR^{24}$, $T = -CH(COO\text{-alquilo})-$, preferentemente los compuestos éster dietílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico (III-11), éster dialílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, éster metiletílico de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico y compuestos relacionados, tal como se describen en el documento EP-A-0582198.
- compuestos del tipo de las dicloroacetamidas, es decir, de fórmula (S-IV), preferentemente: N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida (dicloromida (IV-1), del documento US 4.137.070), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (IV-2, benoxacor, del documento EP 0149974), N1,N2-dialil-N2-dicloroacetilglicinamida (DKA-24, del documento HU 2143821), 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espiro[4,5]decano (AD-67), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetiloxazolidina (R-29148, IV-4), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-5-feniloxazolidina, 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-5-(2-tienil)oxazolidina, 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetiloxazolidina (furilazol (IV-5), MON 13900), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (dicionona, BAS 145138),

b) uno o varios compuestos del grupo:

anhídrido de ácido 1,8-naftálico, metoxiacetato de difenilo de metilo, 1-(2-clorobencil)-3-(1-metil-1-feniletil)urea (cumiluron), fosforoditioato de O,O-dietil-S-2-etiltioetilo (disulfoton), metil-carbamato de 4-clorofenilo (mefenato), fosforotioato de O,O-dietil-O-fenilo (dietolato), ácido 4-carboxi-3,4-dihidro-2H-1-benzopirán-4-acético (CL-304415, CAS-Regno: 31541-57-8), cianometoxiimino(fenil)acetónitrilo (ciometrinilo), 1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetónitrilo (oxabetrinilo), O-1,3-dioxolan-2-ilmetil-oxima de 4'-cloro-2,2,2-trifluoroacetofenona (fluxofenima), 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina (fenclorima), 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo (flurazol), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), N-(4-metilfenil)-N'-(1-metil-1-feniletil)urea (dimron), ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido (4-clorofenoxi)acético, ácido (R,S)-2-(4-cloro-o-toliloxi)propiónico (mecoprop), ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), ácido (4-cloro-o-toliloxi)acético (MCPA), ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico, ácido 4-(4-clorofenoxi)butírico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (dicamba), 3,6-dicloro-2-metoxibenzoato de 1-(etoxicarbonil)etilo (lactidicloro) así como sus sales y ésteres, preferentemente (C_1-C_8).

c) N-acilsulfonamidas de fórmula (S-V) y sus sales,



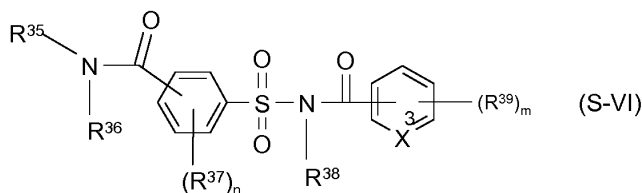
en las que

R^{30} significa hidrógeno, un resto hidrocarbilo, un resto hidrocarbiloxi, un resto hidrocarbilito o un resto heterociclilo, que preferentemente está unido a través de un átomo de C, estando cada uno de los 4 restos mencionados en último término sin sustituir o sustituido con uno o varios restos, iguales o diferentes, del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxi, formilo,

		carboxamida, sulfonamida y restos de fórmula $-Z^a-R^a$, presentando cada parte de hidrocarburo preferentemente de 1 a 20 átomos de C y un resto R^{30} que contiene C inclusive sustituyentes, preferentemente de 1 a 30 átomos de C;
5	R^{31} R^{30} y R^{31}	significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_4), preferentemente hidrógeno o en común con el grupo de fórmula $-CO-N-$ significa el resto de un anillo saturado o insaturado de 3 a 8 miembros;
	R^{32}	iguales o diferentes, significan halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, formilo, $CONH_2$, SO_2NH_2 o un resto de fórmula $-Z^b-R^b$;
10	R^{33} R^{34}	significa hidrógeno o alquilo (C_1-C_4), preferentemente H; iguales o diferentes, significan halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, CHO , $CONH_2$, SO_2NH_2 o un resto de fórmula $-Z^c-R^c$;
15	R^a	significa un resto hidrocarbilo o un resto heterociclilo, estando cada uno de los dos restos mencionados en último término sin sustituir o sustituido con uno o varios restos iguales o diferentes del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, mono- y di-[alquil (C_1-C_4)]-amino o un resto alquilo en el que varios, preferentemente 2 o 3, grupos CH_2 no contiguos están reemplazados en cada caso por un átomo de oxígeno;
20	R^b, R^c	iguales o diferentes, significan un resto hidrocarbilo o un resto heterociclilo, estando cada uno de los dos restos mencionados en último término sin sustituir o sustituido con uno o varios restos, iguales o diferentes, del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, fosforilo, haloalcoxi (C_1-C_4), mono- y di-[alquil (C_1-C_4)]-amino o un resto alquilo en el que varios, preferentemente 2 o 3, grupos CH_2 no contiguos están reemplazados en cada caso por un átomo de oxígeno;
25	Z^a	significa un grupo divalente de fórmula $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*$, $-CO-NR^*$, $-NR^*-CO-$, $-SO_2-NR^*$ o $-NR^*-SO_2-$, siendo el enlace indicado a la derecha del respectivo grupo divalente el enlace con el resto R^a y significando los R^* en los 5 restos mencionados en último término, independientemente unos de otros, en cada caso H, alquilo (C_1-C_4) o haloalquilo (C_1-C_4);
30	Z^b, Z^c	independientemente uno de otro, significan un enlace directo o un grupo divalente de fórmula $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*$, $-SO_2-NR^*$, $-NR^*-SO_2-$, $-CO-NR^*$ o $-NR^*-CO-$, siendo el enlace indicado a la derecha del respectivo grupo divalente el enlace con el resto R^b o R^c y significando los R^* en los 5 restos mencionados en último término, independientemente unos de otros, en cada caso H, alquilo (C_1-C_4) o haloalquilo (C_1-C_4);
	n	significa un número entero de 0 a 4, preferentemente 0, 1 o 2, en particular 0 o 1 y
	m	significa un número entero de 0 a 5, preferentemente 0, 1, 2 o 3, en particular 0, 1 o 2;
35		preferentemente protectores de compuestos de fórmula (S-V) en los que

- $R^{30} = H_3C-O-CH_2-$, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-OMe$ (V-1),
- $R^{30} = H_3C-O-CH_2-$, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-OMe-5-Cl$ (V-2),
- $R^{30} =$ ciclopropilo, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-OMe$ (V-3),
- $R^{30} =$ ciclopropilo, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-OMe-5-Cl$ (V-4),
- 40 - $R^{30} =$ ciclopropilo, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-Me$ (V-5),
- $R^{30} =$ terc-butilo, $R^{31} = R^{33} = H$, $R^{34} = 2-OMe$ (V-6).

d) amidas de ácido acilsulfamiloilbenzoico de fórmula general (S-VI), dado el caso, también en forma de sales,



en la que

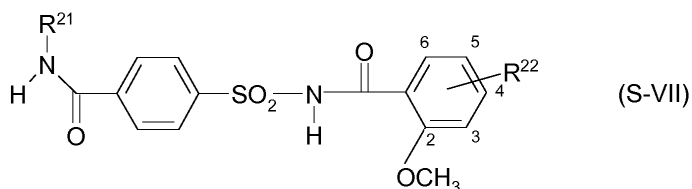
45	X^3 R^{35}	significa CH o N; significa hidrógeno, heterociclilo o un resto hidrocarbilo, estando sustituidos los dos restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios restos iguales o diferentes del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxilo, carboxilo, CHO , $CONH_2$, SO_2NH_2 y Z^a-R^a ;
50	R^{36}	significa hidrógeno, hidroxilo, alquilo (C_1-C_6), alquenoilo (C_2-C_6), alquinoilo (C_2-C_6), alcoxi (C_1-C_6), alquenoilo (C_2-C_6), estando sustituidos los cinco restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios restos iguales o diferentes del grupo halógeno, hidroxilo, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4) y alquilo (C_1-C_4) o
	R^{35} y R^{36}	en común con el átomo de nitrógeno que los lleva significan un anillo saturado o insaturado de 3 a 8 miembros;

	R ³⁷	significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxí, carboxi, CHO, CONH ₂ , SO ₂ NH ₂ o Z ^b -R ^b ;
	R ³⁸	significa hidrógeno, alquilo (C ₁ -C ₄), alquenilo (C ₂ -C ₄) o alquinilo (C ₂ -C ₄);
	R ³⁹	significa halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxí, carboxi, fosforilo, CHO, CONH ₂ , SO ₂ NH ₂ o Z ^c -R ^c ;
5	R ^a	significa un resto alquilo (C ₂ -C ₂₀), cuya cadena de carbonos está interrumpida una o varias veces por átomos de oxígeno, heterociclilo o un resto hidrocarbilo, estando sustituidos los dos restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios restos iguales o diferentes del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxí, mono- y di-[alquil (C ₁ -C ₄)]-amino;
10	R ^b , R ^c	iguales o diferentes, significan un resto alquilo (C ₂ -C ₂₀), cuya cadena de carbonos está interrumpida una o varias veces por átomos de oxígeno, heterociclilo o un resto hidrocarbilo, estando sustituidos los dos restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios restos iguales o diferentes del grupo halógeno, ciano, nitro, amino, hidroxí, fosforilo, haloalcoxi (C ₁ -C ₄), mono- y di-[alquil (C ₁ -C ₄)]-amino;
15	Z ^a	significa una unidad divalente del grupo O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO ₂ , NR ^d , C(O)NR ^d o SO ₂ NR ^d ;
	Z ^b , Z ^c	iguales o diferentes, significan un enlace directo o una unidad divalente del grupo O, S, CO, CS, C(O)O, C(O)S, SO, SO ₂ , NR ^d , SO ₂ NR ^d o C(O)NR ^d ;
	R ^d	significa hidrógeno, alquilo (C ₁ -C ₄) o haloalquilo (C ₁ -C ₄),
20	n	significa un número entero de 0 a 4 y
	m	en el caso de que X represente CH, significa un número entero de 0 a 5 y en el caso de que X represente N, significa un número entero de 0 a 4;

preferentemente protectores de compuestos de fórmula (S-VI) en la que

	X ³	significa CH;
25	R ³⁵	significa hidrógeno, alquilo (C ₁ -C ₆), cicloalquilo (C ₃ -C ₆), alquenilo (C ₂ -C ₆), cicloalquenilo (C ₅ -C ₆), fenilo o heterociclilo de 3 a 6 miembros con hasta tres heteroátomos del grupo hidrógeno, oxígeno y azufre, estando sustituidos los seis restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios sustituyentes, iguales o diferentes, del grupo halógeno, alcoxi (C ₁ -C ₆), haloalcoxi (C ₁ -C ₆), alquil-(C ₁ -C ₂)-sulfinilo, alquil-(C ₁ -C ₂)-sulfonilo, cicloalquilo (C ₃ -C ₆), alcoxi-(C ₁ -C ₄)-carbonilo, alquil-(C ₁ -C ₄)-carbonilo y fenilo y estando sustituidos en el caso de restos cíclicos también alquilo (C ₁ -C ₄) y haloalquilo (C ₁ -C ₄);
30	R ³⁶	significa hidrógeno, alquilo (C ₁ -C ₆), alquenilo (C ₂ -C ₆), alquinilo (C ₂ -C ₆), estando sustituidos los tres restos mencionados en último término, dado el caso, con uno o varios sustituyentes, iguales o diferentes, del grupo halógeno, hidroxí, alquilo (C ₁ -C ₄), alcoxi (C ₁ -C ₄) y alquiltio (C ₁ -C ₄);
	R ³⁷	significa halógeno, haloalquilo (C ₁ -C ₄), haloalcoxi (C ₁ -C ₄), nitro, alquilo (C ₁ -C ₄), alcoxi (C ₁ -C ₄), alquil-(C ₁ -C ₄)-sulfonilo, alcoxi-(C ₁ -C ₄)-carbonilo o alquil-(C ₁ -C ₄)-carbonilo;
35	R ³⁸	significa hidrógeno;
	R ³⁹	significa halógeno, nitro, alquilo (C ₁ -C ₄), haloalquilo (C ₁ -C ₄), haloalcoxi (C ₁ -C ₄), cicloalquilo (C ₃ -C ₆), fenilo, alcoxi (C ₁ -C ₄), ciano, alquil-(C ₁ -C ₄)-tio, alquil-(C ₁ -C ₄)-sulfinilo, alquil-(C ₁ -C ₄)-sulfonilo, alcoxi-(C ₁ -C ₄)-carbonilo o alquil-(C ₁ -C ₄)-carbonilo;
40	n	significa 0, 1 o 2 y
	m	significa 1 o 2.

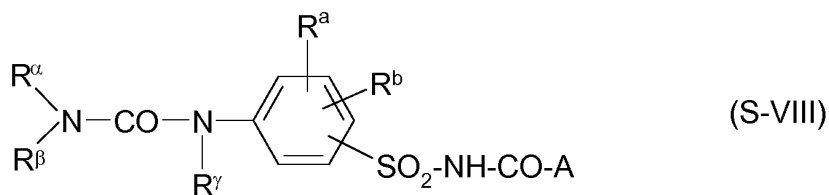
e) compuestos del tipo de las amidas de ácido acilsulfamoilbenzoico, por ejemplo, de la siguiente fórmula (S-VII), que son conocidos, por ejemplo, por el documento WO-A-99/16744,



preferentemente protectores de fórmula (S-VII) en la que

45	R ²¹	= ciclo-propilo y R ²² = H (S3-1 = 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxi-benzoil)bencenosulfonamida),
	R ²¹	= ciclo-propilo y R ²² = 5-Cl (S3-2),
	R ²¹	= etilo y R ²² = H (S3-3),
	R ²¹	= iso-propilo y R ²² = 5-Cl (S3-4) y
	R ²¹	= iso-propilo y R ²² = H (S3-5 = iso-propilaminocarbonil-N-(2-metoxi-benzoil)-bencenosulfonamida);

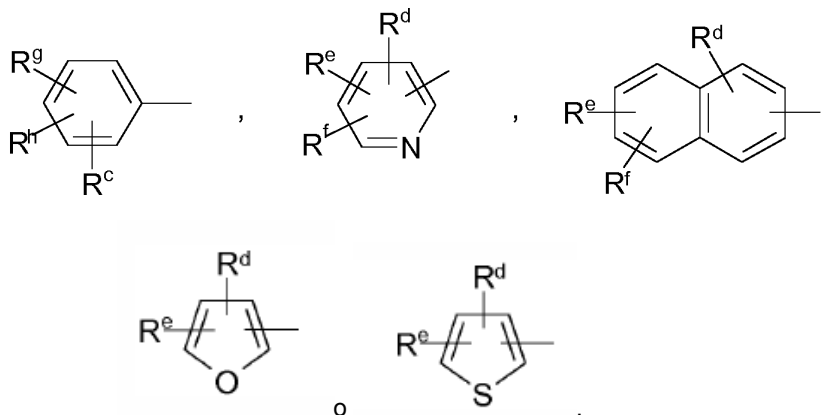
50 f) compuestos del tipo de las N-acilsulfamoilfenilureas de fórmula (S-VIII) que son conocidos, por ejemplo, por el documento EP-A-365484,



en la que

A

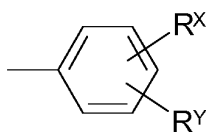
representa un resto del grupo



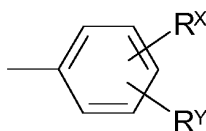
5

R^a y R^b

independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₈, alquenilo C₃-C₆, alquinilo C₃-C₆,



o alcoxi C₁-C₄ sustituido con alcoxi C₁-C₄ o con



10

R^a y R^b

en común representan un puente de alquilenlo C₄-C₆ o un puente de alquilenlo C₄-C₆ interrumpido por oxígeno, azufre, SO, SO₂, NH o -N(alquilo C₁-C₄)-,

R^γ

representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

15

R^a y R^b

independientemente uno de otro, representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, trifluorometilo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquil-C₁-C₄-sulfinilo, alquil-C₁-C₄-sulfonilo, -COORⁱ, -CONR^kR^m, -CORⁿ, -SO₂NR^kR^m o -OSO₂-alquilo C₁-C₄ o R^a y R^b en común representan un puente de alquilenlo C₃-C₄, que puede estar sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₄, o un puente de alquilenlo C₃-C₄, que puede estar sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₄, o un puente de alcadienileno C₄, que puede estar sustituido con halógeno o alquilo C₁-C₄ y

R^g y R^h

independientemente uno de otro, representan hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, trifluorometilo, metoxi, metiltio o -COORⁱ, significando

R^c

hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄ o metoxi,

25

R^d

hidrógeno, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquil-C₁-C₄-sulfinilo, alquil-C₁-C₄-sulfonilo, -COORⁱ o -CONR^kR^m,

R^e

hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, -COORⁱ, trifluorometilo o metoxi, o R^d y R^e representan en común un puente de alquilenlo C₃-C₄,

R^f

hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₄,

30

R^x y R^y

independientemente uno de otro, hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, -COORⁱ, trifluorometilo, nitro o ciano,

R^j, R^k y R^m

independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R^k y R^m

en común un puente de alquilenlo C₄-C₆ o un puente de alquilenlo C₄-C₆ interrumpido

Rⁿ por oxígeno, NH o -N(alquilo C₁-C₄)- y
alquilo C₁-C₄, fenilo o fenilo sustituido con halógeno, alquilo C₁-C₄, metoxi, nitro o
trifluorometilo;

preferentemente protectores de fórmula (S-VIII) son

- 5 1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,
1-[4-(N-2-metoxibenzoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,
1-[4-(N-4,5-dimetilbenzoilsulfamoil)fenil]-3-metilurea,
1-[4-(N-naftoilsulfamoil)fenil]-3,3-dimetilurea,

inclusive los estereoisómeros y las sales habituales en la agricultura.

- 10 Siempre y cuando que no se defina en particular otra cosa distinta, son válidas para los restos en las fórmulas (S-I) a
(S-VIII), por lo general, las siguientes definiciones. Los restos alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilamino y
alquiltio así como los correspondientes restos insaturados y/o sustituidos pueden ser en cada caso lineales o estar
ramificados en el armazón de carbono. Los restos alquilo, también en los significados compuestos tales como alcoxi,
15 haloalquilo, etc., tienen preferentemente de 1 a 4 átomos de C y significan, por ejemplo, metilo, etilo, n- o i-propilo, n-
, i-, t- o 2-butilo. Los restos alqueno y alquino tienen los significados de los restos insaturados posibles que
corresponden a los restos alquilo; alqueno significa, por ejemplo, alilo, 1-metil-prop-2-en-ilo, 2-metil-prop-2-en-1-ilo,
but-2-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo y 1-metil-but-2-en-1-ilo. Alquino significa, por ejemplo, propargilo,
but-2-in-1-ilo, but-3-in-1-ilo, 1-metil-but-3-in-1-ilo. "Alquilo (C₁-C₄)" es la denominación abreviada para alquilo con 1 a
20 4 átomos de C; lo correspondiente es válido para otras definiciones generales de restos con intervalos indicados
entre paréntesis para el número posible de átomos de C. Cicloalquilo significa preferentemente un resto alquilo
cíclico con 3 a 8, preferentemente con 3 a 7, de modo especialmente preferente con 3 a 6 átomos de C, por ejemplo,
ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Cicloalqueno y cicloalquino designan a correspondientes
compuestos insaturados. Halógeno significa flúor, cloro, bromo o yodo. Haloalquilo, haloalqueno y haloalquino
25 significan alquilo, alqueno o alquino sustituido parcial o totalmente con halógeno, preferentemente con flúor, cloro
y/o bromo, en particular con flúor o cloro, por ejemplo, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₂CF₃, CH₂CHFCl, CCl₃, CHCl₂,
CH₂CH₂Cl. Haloalcoxi es, por ejemplo, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, OCF₂CF₃, OCH₂CF₃ y OCH₂CH₂Cl. Lo
correspondiente es válido para otros restos sustituidos con halógeno. Un resto hidrocarbilo puede ser un resto
hidrocarbilo aromático o uno alifático, siendo un resto hidrocarbilo alifático, por lo general, un resto hidrocarbilo
30 saturado o insaturado, lineal o ramificado, preferentemente con 1 a 18, de modo especialmente preferente con 1 a
12 átomos de C, por ejemplo, alquilo, alqueno o alquino. Preferentemente, resto hidrocarbilo alifático significa
alquilo, alqueno o alquino con hasta 12 átomos de C; lo correspondiente es válido para un resto hidrocarbilo
alifático en un resto hidrocarbilo. Arilo es, por lo general, un sistema aromático mono-, bi- o policíclico
preferentemente con 6-20 átomos de C, preferentemente con 6 a 14 átomos de C, de modo especialmente
35 preferente con 5 a 10 átomos de C, por ejemplo, fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, pentalenilo y
fluorenilo, de modo especialmente preferente fenilo. Anillo heterocíclico, resto heterocíclico o heterocíclico significa
un sistema de anillo mono-, bi- o policíclico, que es saturado, insaturado y/o aromático y que contiene uno o varios,
preferentemente 1 a 4, heteroátomos preferentemente del grupo N, S y O.

- Son preferentes los heterociclos saturados con 3 a 7 átomos de anillo y con uno o dos heteroátomos del grupo N, O
y S, no estando contiguos los calcógenos. Son especialmente preferentes los anillos monocíclicos con 3 a 7 átomos
40 de anillo y con un heteroátomo del grupo N, O y S, así como morfina, dioxolano, piperazina, imidazolina y
oxazolidina. Heterociclos saturados muy especialmente preferentes son oxirano, pirrolidona, morfina y
tetrahydrofurano. Se prefieren también heterociclos parcialmente insaturados con 5 a 7 átomos de anillo y con uno o
dos heteroátomos del grupo N, O y S. Se prefieren en especial heterociclos parcialmente insaturados con 5 a 6
45 átomos de anillo y con un heteroátomo del grupo N, O y S. Heterociclos insaturados parcialmente, muy
especialmente preferentes, son pirazolina, imidazolina e isoxazolina. Se prefiere asimismo heteroarilo, por ejemplo,
heterociclos aromáticos mono- o bicíclicos con 5 a 6 átomos de anillo que contienen de uno a cuatro heteroátomos
del grupo N, O, S, no estando contiguos los calcógenos. Son especialmente preferentes los heterociclos aromáticos
monocíclicos con 5 a 6 átomos de anillo, que contienen un heteroátomo del grupo N, O y S, así como pirimidina,
50 pirazina, piridazina, oxazol, tiazol, tiadiazol, oxadiazol, pirazol, triazol e isoxazol. Son muy especialmente preferentes
pirazol, tiazol, triazol y furano. Restos sustituidos, tales como restos hidrocarbilo sustituidos, por ejemplo, alquilo,
alqueno, alquino, arilo, tal como fenilo y arilalquilo, tal como bencilo, sustituidos o heterocíclico sustituido significan
un resto sustituido derivado de la estructura fundamental sin sustituir, significando los sustituyentes preferentemente
uno o varios, preferentemente 1, 2 o 3, en el caso de Cl y F también hasta el máximo número posible de
55 sustituyentes del grupo halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxilo, amino, nitro, carboxi, ciano, azido,
alcoxicarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido, tal como
acilamino, mono- y dialquilamino y alquilsulfino, haloalquilsulfino, alquilsulfono, haloalquilsulfono y, en el caso de
restos cíclicos, también alquilo y haloalquilo, así como sustituyentes alifáticos insaturados correspondientes a los
mencionados sustituyentes saturados que contienen hidrocarbilo, preferentemente alqueno, alquino, alquenoilo,
60 alquinoilo. En el caso de restos con átomos de C son preferentes los que tienen de 1 a 4 átomos de C, en particular
1 o 2 átomos de C. Son preferentes, por lo general, sustituyentes del grupo halógeno, por ejemplo, flúor o cloro,
alquilo (C₁-C₄), preferentemente metilo o etilo, haloalquilo (C₁-C₄), preferentemente trifluorometilo, alcoxi (C₁-C₄),
preferentemente metoxi o etoxi, haloalcoxi (C₁-C₄), nitro y ciano. Son especialmente preferentes en tal caso los

sustituyentes metilo, metoxi y cloro. Amino mono- o disustituido significa un resto químicamente estable del grupo de restos amino sustituidos que están sustituidos en N, por ejemplo, con uno o dos restos iguales o diferentes del grupo alquilo, alcoxi, acilo y arilo; preferentemente monoalquilamino, dialquilamino, acilamino, arilamino, N-alquil-N-arilamino así como heterociclos con N. En tal caso se prefieren restos alquilo con 1 a 4 átomos de C. Arilo es en tal caso preferentemente fenilo. Arilo sustituido es en tal caso preferentemente fenilo sustituido. Para acilo es válida en este caso la definición mencionada más adelante, preferentemente alcanilo (C_1-C_4). Lo correspondiente es válido para hidroxilamino o hidrazino sustituido. Fenilo dado el caso sustituido es preferentemente fenilo que está sin sustituir o sustituido una o varias veces, preferentemente hasta tres veces, en el caso de halógeno, tal como Cl y F, también hasta cinco veces, con restos iguales o diferentes del grupo halógeno, alquilo (C_1-C_4), alcoxi (C_1-C_4), haloalquilo (C_1-C_4), haloalcoxi (C_1-C_4) y nitro, por ejemplo, o-, m- y p-tolilo, dimetilfenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2-, 3- y 4-trifluoro- y -triclorofenilo, 2,4-, 3,5-, 2,5- y 2,3-diclorofenilo, o-, m- y p-metoxifenilo. Un resto acilo significa el resto de un ácido orgánico con, preferentemente, hasta 6 átomos de C, por ejemplo, el resto de un ácido carboxílico y restos de ácidos que se derivan de éste, tales como el ácido tiocarboxílico, ácidos iminocarboxílicos dado el caso sustituidos en N o el resto de monoésteres de ácido carbónico, ácidos carbámicos dado el caso sustituidos en N, ácidos sulfónicos, ácidos sulfinicos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos. Un acilo significa, por ejemplo, formilo, alquilcarbonilo, tal como (alquilo C_1-C_4)-carbonilo, fenilcarbonilo, pudiendo el anillo de fenilo estar sustituido, por ejemplo, tal como antes se ha señalado para fenilo o alquiloxicarbonilo, feniloxicarbonilo, benciloxicarbonilo, alquilsulfonilo, alquilsulfínico o N-alquil-1-iminoalquilo.

Por las fórmulas (S-II) a (S-VIII) están abarcados también todos los estereoisómeros que presentan la misma unión topológica de los átomos y sus mezclas. Tales compuestos contienen uno o varios átomos de C asimétricos o también dobles enlaces que no se indican por separado en las formulas generales. Los estereoisómeros posibles, que están definidos por su forma espacial específica, tales como enantiómeros, diastereómeros, isómeros Z y E, se pueden obtener de acuerdo con procedimientos habituales a partir de mezclas de los estereoisómeros o se pueden preparar también por reacciones estereoselectivas en combinación con el empleo de sustancias de partida estereoquímicamente puras.

Los compuestos de fórmula (S-II) se conocen, por ejemplo, por los documentos EP-A-0333131 (ZA-89/1960), EP-A-0269806 (US 4.891.057), EP-A-0346620 (AU-A-89/34951), EP-A-0174562, EP-A-0346620 (WO-A-91/08202), WO-A-91/07874 o WO-A 95/07897 (ZA 94/7120) y la bibliografía allí citada o se pueden preparar de acuerdo con o de manera análoga a los procedimientos allí descritos. Los compuestos de fórmula (S-III) se conocen por los documentos EP-A-0086750, EP-A-094349 (US 4.902.340), EP-A-0191736 (US 4.881.966) y EP-A-0492366 y la bibliografía allí citada o se pueden preparar de acuerdo con o de manera análoga a los procedimientos allí descritos. Algunos compuestos se describen además en los documentos EP-A-0582198 y WO-A-02/34048. Los compuestos de fórmula (S-IV) se conocen por numerosas solicitudes de patente, por ejemplo, de los documentos US 4.021.224 y US 4.021.229. Los compuestos del subgrupo b) se conocen además por los documentos CN-A-87/102789, EP-A-0365484, así como de "The Pesticide Manual", 11ª edición, British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry (1997). Los compuestos del subgrupo c) se describen en el documento WO-A-97/45016, los del subgrupo d) se describen en el documento WO-A-99/16744 y los del subgrupo e) se describen en el documento EP-A-365484. Los documentos citados contienen datos detallados acerca de procedimientos de preparación y materiales de partida y mencionan compuestos preferentes. A estos documentos se hace expresamente referencia, se consideran, por citación, parte de la presente descripción.

De modo especialmente preferente se consideran como protectores (componente e), que, dado el caso, pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención, entre otros: 4-dicloroacetil-1-oxa-4-aza-espíro[4.5]decano (AD-67), 1-dicloroacetil-hexahidro-3,3,8a-trimetilpirrolo[1,2-a]pirimidin-6(2H)-ona (dicionona, BAS-145138), 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina (benoxacor), éster (1-metil-hexílico) de ácido 5-cloro-quinolin-8-oxi-acético (cloquintocet-mexilo), α -(cianometoxiimino)-fenilacetónitrilo (ciometrinilo), 2,2-dicloro-N-(2-oxo-2-(2-propenilamino)-etil)-N-(2-propenil)-acetamida (DKA-24), 2,2-dicloro-N,N-di-2-propenil-acetamida (dicloromida), N-(4-metil-fenil)-N'-(1-metil-1-fenil-etil)urea (dimron), 4,6-dicloro-2-fenil-pirimidina (fenclorima), éster etílico de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-1H-1,2,4-triazol-3-carboxílico (fenclorazol-etilo), éster fenilmetílico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-tiazol-5-carboxílico (flurazol), oxima de 4-cloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metoxi)- α -trifluoro-acetofenona (fluxofenima), 3-dicloroacetil-5-(2-furanil)-2,2-dimetil-oxazolidina (furalazol, MON 13900), 4,5-dihidro-5,5-difenil-3-isoxazolcarboxilato de etilo (isoxadifeno-etilo), 1-(2,4-diclorofenil)-4,5-dihidro-5-metil-1H-pirazol-3,5-dicarboxilato de dietilo (mefenpir-dietilo), 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano (MG-191), anhídrido de ácido 1,8-naftálico, α -(1,3-dioxolan-2-il-metoxiimino)-fenilacetónitrilo (oxabetrinilo), 2,2-dicloro-N-(1,3-dioxolan-2-il-metil)-N-(2-propenil)-acetamida (PPG-1292), 3-dicloroacetil-2,2-dimetil-oxazolidina (R-28725), 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-oxazolidina (R-29148), éster metílico de ácido 1-(2-cloro-fenil)-5-fenil-1H-pirazol-3-carboxílico, 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida, 4-iso-propilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida y N-(2-metoxi-benzoil)-4-[(metilamino-carbonil)-amino]-bencenosulfonamida.

Se prefieren muy especialmente mefenpir-dietilo, isoxadifeno-etilo, 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida, 4-iso-propilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida, se prefiere en particular mefenpir-dietilo.

La proporción de los protectores (componente e) que, dado el caso, pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención, puede ser de 0,01 - 50 % en peso, preferentemente de 0,1 - 40 % en peso, de manera

especialmente preferente de 5 - 20 % en peso.

En el caso del uso de protectores que, dado el caso, pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención, se usan, dado el caso, especiales disolventes (componente e-1), emulsionantes (componente e-2) y materiales de soporte (componente e-3).

- 5 Los disolventes (componente e-1) apropiados para esto se pueden seleccionar del grupo de los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, representantes típicos de disolventes apropiados son, entre otros, tipos de [®]Solvesso (hidrocarburo aromático), [®]Essobayol (hidrocarburo alifático). Se prefieren disolventes del grupo de los hidrocarburos aromáticos y alifáticos tales como, por ejemplo, tipos de [®]Solvesso (hidrocarburos aromáticos), de manera especialmente preferente hidrocarburos aromáticos tales como [®]Solvesso 200 ND (naftaleno alquilado). La proporción de los disolventes (componente e-1) dado el caso necesarios para la adición de protectores en las formulaciones de acuerdo con la invención puede ser de 0,01 - 50 % en peso, preferentemente de 0,5 - 40 % en peso, de manera especialmente preferente de 5 - 20 % en peso.

- 15 Los emulsionantes (componente e-2) adecuados son sales de ácidos sulfónicos aromáticos alquilados con copolímeros alquilados de óxido de etileno y propileno (OE/OP). Se prefieren especialmente combinaciones de sales del ácido dodecilsulfónico, tales como [®]Calsogen AR 100 con un copolímero alquilado de óxido de etileno y propileno, tal como [®]Emulsogen 3510. La proporción de los emulsionantes (componente e-2) dado el caso necesarios para la adición de protectores en las formulaciones de acuerdo con la invención puede ser de 0,01 - 25 % en peso, preferentemente de 0,5 - 10 % en peso, de manera especialmente preferente de 1-5 % en peso.

- 20 Los materiales de soporte (componente e-3) apropiados para esto se pueden seleccionar del grupo de los soportes muy absorbentes, caracterizados por una capacidad de absorción de al menos 200 g de ftalato de dibutilo por 100 g de material de soporte. Representantes típicos de materiales de soporte apropiados son, entre otros, [®]Calflo E (silicato de calcio) y tipos de [®]Sipernat (ácido silícico de precipitación sintético con alta capacidad de absorción). Se prefieren silicato de calcio, tal como [®]Calflo E y ácido silícico de precipitación, tal como [®]Sipernat 50S. La proporción de los materiales de soporte (componente e-3) dado el caso necesarios para la adición de protectores en las formulaciones de acuerdo con la invención puede ser de 0,5 -30 % en peso, preferentemente de 1-20 % en peso, de manera especialmente preferente de 4 - 10 % en peso.

La invención se refiere además a un agente herbicida que se puede preparar a partir de las formulaciones de acuerdo con la invención por dilución con líquidos, preferentemente agua.

- 30 Puede ser ventajoso añadir a los agentes herbicidas así obtenidos principios activos adicionales, preferentemente principios activos agroquímicos (por ejemplo como participantes en mezclas en tanque, en forma de formulaciones correspondientes) y/o coadyuvantes y aditivas habituales para la aplicación, por ejemplo, aceites autoemulsionables, tales como aceites vegetales o aceites de parafinas y/o fertilizantes. Son objeto de la presente invención, por lo tanto, también los agentes, preferentemente herbicidas, a base de las formulaciones de acuerdo con la invención.

- 35 Una forma de realización especial de la invención se refiere al uso de los agentes herbicidas obtenibles a partir de las formulaciones de acuerdo con la invención para combatir el crecimiento de plantas indeseado, designados en lo sucesivo "agentes herbicidas".

Los agentes herbicidas presentan una excelente eficacia herbicida contra un amplio espectro de plantas perjudiciales mono- y dicotiledóneas económicamente importantes.

- 40 También se abarcan perfectamente malezas perennes difíciles de combatir, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes. En este caso, los agentes herbicidas se pueden esparcir, por ejemplo, en el procedimiento de presiembra, preemergencia o postemergencia. En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y dicotiledóneas que se pueden controlar mediante los agentes herbicidas, sin que por la mención se tenga que efectuar una limitación a determinadas especies.

- 45 Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan perfectamente, por ejemplo, *Apera spica venti*, *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Brachiaria* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp., *Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp. así como *Bromus* spp., tal como *Bromus catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* y *Bromus japonicus* y especies de *Cyperus* del grupo de las anuales y por el lado de las especies perennes se abarcan perfectamente *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies persistentes de *Cyperus*. En el caso de especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de acción se extiende a especies tales como, por ejemplo, *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp., tales como *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. y *Viola* spp., *Xanthium* spp., por el lado de las anuales, así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en el caso de las malezas perennes.

- 55 Las plantas perjudiciales presentes en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como, por ejemplo, *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* y *Cyperus* son combatidas asimismo sobresalientemente por los agentes herbicidas.

Si los agentes herbicidas se aplican antes de la germinación sobre la superficie del terreno, entonces o bien se impide totalmente la emergencia de las plántulas de malezas o las malezas crecen hasta llegar el estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y mueren finalmente de modo total tras haber transcurrido de tres a cuatro semanas.

5 En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas sobre las partes verdes de las plantas en el procedimiento de postemergencia, aparece también con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de un cierto periodo de tiempo, por lo que de esta manera se elimina muy temprana y persistentemente una competencia por malezas perjudicial para las plantas de cultivo.

10 Los agentes herbicidas se distinguen por un efecto herbicida que se inicia rápidamente y es largamente persistente. La resistencia a la lluvia de los principios activos en los agentes herbicidas es, por lo general, favorable. Como ventaja especial es importante el hecho de que las dosificaciones usadas y eficaces en los agentes herbicidas de compuestos herbicidas se pueden ajustar tan pequeñas que su efecto sobre el suelo es óptimamente bajo. Por consiguiente, su empleo no solo es posible por primera vez en cultivos sensibles, sino que se evitan prácticamente contaminaciones de las aguas subterráneas. Por medio de las combinaciones de acuerdo con la invención de principios activos, se hace posible una reducción considerable de la necesaria dosis de aplicación de los principios activos.

Las mencionadas propiedades y ventajas son útiles al combatir en la práctica malezas, a fin de mantener los cultivos agrícolas libres de plantas competitivas indeseadas y con ello asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente los rendimientos. El estándar técnico es superado manifiestamente por estos nuevos agentes herbicidas en lo que se refiere a las propiedades descritas.

20 Aun cuando los agentes herbicidas presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes, por ejemplo, cultivos de plantas dicotiledóneas tales como soja, algodón, colza, remolachas azucareras o cultivos de gramíneas, tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz o maíz, son dañadas solo insignificadamente o incluso no son dañadas. Los presentes agentes herbicidas son apropiados por estas razones muy bien para combatir de forma selectiva el crecimiento de plantas indeseado en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones ornamentales.

25 Además, los correspondientes agentes herbicidas presentan sobresalientes propiedades reguladoras del crecimiento en el caso de plantas de cultivo. Intervienen en el metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre las sustancias constitutivas de las plantas y para facilitar las cosechas, tal como, por ejemplo, por provocación de una desecación y un sofocamiento del crecimiento. Además, son apropiados también para el control y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar en tal caso las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran cometido en muchos cultivos de plantas mono- y dicotiledóneas, puesto que con ello se puede disminuir o impedir totalmente el almacenamiento.

30 En virtud de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los agentes herbicidas se pueden emplear también para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas modificadas por ingeniería genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen, por lo general, por propiedades ventajosas especiales, por ejemplo, por resistencias frente a determinados pesticidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos, tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen, por ejemplo, al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para el almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o una calidad modificada del almidón o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

35 Se prefiere la aplicación de los agentes herbicidas en cultivos transgénicos, económicamente importantes, de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo, de cultivos de gramíneas, tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz y maíz o también de cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras variedades de hortalizas. Preferentemente, los agentes herbicidas se pueden emplear en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o bien han sido hechos resistentes por ingeniería genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

40 En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas en cultivos transgénicos, junto a los efectos contra plantas perjudiciales que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo, un espectro, que ha sido modificado o ampliado de un modo especial, de malezas que se pueden combatir, dosis de aplicación modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, preferentemente una buena aptitud para la combinación con los otros principios activos herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como una influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas de cultivo transgénicas.

Es objeto de la presente invención, por consiguiente, también un procedimiento para combatir el crecimiento de plantas indeseado, preferentemente en cultivos de plantas, tales como cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de manera especialmente preferente en cultivos de plantas monocotiledóneas, tales como cereales, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de los mismos, tales como triticale, arroz, maíz y mijo, el cual está caracterizado porque los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se aplican sobre las plantas perjudiciales, las partes de las plantas, las semillas de las plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo, la superficie cultivada.

Los cultivos de plantas pueden también ser modificados por ingeniería genética o haberse obtenido mediante selección por mutación y son preferentemente tolerantes frente a agentes inhibidores de acetolactatosintasa (ALS).

El procedimiento de preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención se puede seleccionar entre una serie de procedimientos en sí conocidos que permiten la preparación de formulaciones sólidas, tales como polvos dispersables en agua (WP), granulados (WG) y materiales compactados se pueden preparar a partir de ellos, tales como terrones, tabletas, etc. Entre estos son preferentes los procedimientos de la granulación por extrusión, en bandejas y en lecho fluidizado, se prefiere especialmente la granulación en lecho fluidizado. Es común a todos los procedimientos el hecho de que los componentes individuales son reunidos en las respectivas relaciones cuantitativas debidas a la preparación. Las formulaciones de acuerdo con la invención presentan una excelente estabilidad química durante la preparación y el almacenamiento y son apropiadas en particular también para combinaciones de principios activos con diferentes propiedades físico-químicas. Junto a esto, las formulaciones de acuerdo con la invención tienen una excelente estabilidad física, una buena aplicabilidad y comodidad para los usuarios, así como una efectividad y una selectividad biológicas altas. En el caso de las formulaciones de acuerdo con la invención, el valor del pH, por ejemplo, en una solución acuosa al 10 %, está situado, por lo general, entre 7 y 8. En conjunto, las formulaciones de acuerdo con la invención muestran la pretendida estabilidad en almacenamiento a largo plazo y son irreprochables desde el punto de vista de la técnica de aplicación.

Ejemplos

Los ejemplos deben ilustrar la invención.

Procedimiento de preparación 1:

Los componentes individuales se disuelven o se dispersan en agua en las respectivas relaciones cuantitativas. La mezcla resultante se transforma mediante un granulador de lecho fluidizado en granulados solubles en agua, que después de la granulación tienen todavía un contenido de agua residual establecido previamente.

Procedimiento de preparación 2:

Los componentes individuales se mezclan las respectivas relaciones cuantitativas. La mezcla resultante se muele finamente mediante un molino de chorro de aire y luego se humedece con aproximadamente 5 % de agua. Este material humedecido se somete mediante un extrusor de campana, por ejemplo, una campana perforada con taladros de 0,5-0,8 mm de anchura, a una granulación por extrusión. Los granulados húmedos se secan a continuación en presencia de aire hasta que tengan un contenido de agua residual previamente establecido.

En el caso del procedimiento de preparación 2 se aplican, por ejemplo, protectores como componente (e) opcional, con los disolventes (componente e-1) y emulsionantes (componente e-2), que asimismo se han de usar opcionalmente, sobre el material de soporte (componente e-3) y como primera etapa del procedimiento se prepara un material absorbido capaz de corrimiento, al que se añaden entonces los restantes componentes de la formulación.

Los ejemplos mostrados en las Tablas 1 y 2 se prepararon mediante uso del procedimiento de preparación 2 (contenido de agua residual: aproximadamente 1 % en peso).

Descripción de los productos usados en los ejemplos:

Propoxicarbazona-metilo-sodio al 95 %	Principio activo (fenilsulfonilaminocarboniltriazolinona), Bayer CropScience
Yodosulfuron-metilo-sodio al 91 %	Principio activo (fenilsulfonilureas), Bayer CropScience
Amidosulfuron-metilo-sodio al 95 %	Principio activo (otras sulfonamidas), Bayer CropScience
®Kaolin Tec 1	Material de soporte, poco absorbente (caolín, hidrosilicato de aluminio), Ziegler & Co.
®Harborlite 300	Material de soporte, poco absorbente (perlita), Lehmann & Voss
®Texapon K12	Agente humectante, del tipo de sulfato de alquilo (sulfato de laurilo de Na), Cognis

(continuación)

®Genapol X060-metilo	Agente humectante, del tipo de alquilalcoxi no iónico (metiléter de etoxilato de alcohol tridecílico), Clariant, esencialmente análogo a ®Lutensol ON 60 del documento WO-A-98/34482
®Hostapur OSB	Agente humectante, del tipo de sulfonato de alquilo (sulfonato de alfa-olefina de Na), Clariant, análogo a ®Witconate 3202 del documento WO-A-98/34482
®Morwet EFW	Agente humectante, del tipo ácido naftalenosulfónico (sulfonato de naftaleno de Na, alquilado), Akzo Nobel

Descripción de los productos usados en los ejemplos (continuación):

®Aerosol OTB	Agente humectante del tipo derivado de ácido sulfosuccínico (sulfosuccinato de diisooctilo de Na), Cytec, análogo a ®Newkalgen EX-70 y ®Geropon SDS del documento EP-A-764404
®Morwet D425	Dispersante (producto de condensación de ácido naftalenosulfónico y formaldehído), Akzo Nobel
®Luviskol K30	Agente aglutinante (polivinilpirrolidona), BASF
®Wacker ASP 15	Agente antiespumante emulsionante, aniónico (polidimetilsiloxano absorbido a un soporte sólido), Wacker
Mefenpir-dietilo al 94 %	Protector (ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico), Bayer CropScience
®Solvesso 200ND	Disolvente aromático (naftaleno alquilado), Exxon
®Calsogen AR100	Emulsionante, aniónico (dodecibencenosulfonato de Ca), Clariant
®Emulsogen 3510	Emulsionante, no iónico (copolímero de bloques de OE/OP alquilado), Clariant
®Sipernat 50S	Material de soporte, muy absorbente (ácido silícico de precipitación), Degussa

5

Tabla 1: ejemplos 1 - 4 (estado de la técnica)

Componente	Denominación	1 % en peso	2 % en peso	3 % en peso	4 % en peso
(a)	Propoxicarbazona-metilo-sodio 95 %	17,68	17,68	17,68	14,74
(a)	Yodosulfuron-metilo-sodio 91 %	1,10	1,10	1,10	0,91
(a)	Amidosulfuron-metilo-sodio 95 %	-	-	-	6,69
(b)	®Kaolin Tec 1	11,58	13,02	12,04	13,87
(b)	®Harborlite 300	5,00	5,00	5,00	5,00
análogo a (c)	®Texapon K12	12,00	-	-	-
análogo a (c)	®Genapol X060-metilo	-	6,00	-	6,00
análogo a (c)	®Hostapur OSB	-	-	12,00	-
(d)	®Morwet D425	10,00	10,00	10,00	10,00
(d)	®Luviskol K30	5,00	5,00	5,00	2,00
(d)	®Wacker ASP 15	1,00	1,00	1,00	1,00
(e)	Mefenpir-dietilo 94 %	8,51	8,51	8,51	7,10
(e-1)	®Solvesso 200ND	10,00	16,56	9,54	16,56
(e-2)	®Calsogen AR100	2,63	2,63	2,63	2,63
(e-2)	®Emulsogen 3510	1,50	1,50	1,50	1,50
(e-3)	®Sipernat 50S	14,00	12,00	14,00	12,00

Observación: la Tabla 1 muestra formulaciones sólidas dispersables en agua, de acuerdo con la práctica normal (granulados, Ejemplos 1 - 4) mediante uso de agentes humectantes (análogos al componente c) de grupos diferentes químicamente, tales como ®Texapon K12 (sulfato de laurilo de Na), ®Genapol X060-metilo (metiléter de etoxilato de alcohol tridecílico) y ®Hostapur OSB (sulfonato de alfa-olefina de Na), que son muy habituales en la formulación de agentes fitoprotectores (estado de la técnica).

10

Tabla 2: ejemplos 5 - 6 no de acuerdo con la invención, ejemplos 7-8 de acuerdo con la invención

Componente	Denominación	5 % en peso	6 % en peso	7 % en peso	8 % en peso
(a)	Propoxicarbazona-metilo-sodio 95 %	17,68	17,68	14,74	14,74
(a)	Yodosulfuron-metilo-sodio 91 %	1,10	1,10	0,91	0,91
(a)	Amidosulfuron-metilo-sodio 95 %	-	-	6,69	6,69
(b)	®Harborlite 300	8,40	8,40	-	-
(b)	®Kaolin Tec 1	25,63	22,63	34,49	31,49
(c)	®Morwet EFW	2,00	-	2,00	-
(c)	®Aerosol OTB	-	5,00	-	5,00
(d)	®Morwet D425	15,00	15,00	15,00	15,00
(d)	®Luviskol K30	5,00	5,00	5,00	5,00
(d)	®Wacker ASP 15	1,00	1,00	1,00	1,00
(e)	Mefenpir-dietilo al 94 %	8,51	8,51	7,10	7,10
(e-1)	®Solvesso 200ND	8,37	8,37	7,00	7,00
(e-2)	®Calsogen AR100	0,53	0,53	0,44	0,44
(e-2)	®Emulsogen 3510	0,76	0,76	0,63	0,63
(e-3)	®Sipernat 50S	6,02	6,02	5,00	5,00

Observación: la Tabla 2 muestra formulaciones sólidas dispersables en agua, de acuerdo con la invención.

5 En la Tabla 3 se recopila de manera comparativa la respectiva estabilidad química de las formulaciones expuestas en las Tablas 1 (estado de la técnica) y 2 (de acuerdo con la invención). Como criterio de estabilidad sirve en cada caso la descomposición química de los principios activos de sulfonamida contenidos después de un almacenamiento durante 2 semanas a una temperatura de 54 °C (procedimiento que se apoya en el procedimiento CIPAC MT 46).

Tabla 3: estabilidad de principios activos del grupo de las sulfonamidas

EJ. N.º	Agente humectante	Descomposición de principios activos del grupo de las sulfonamidas en función del agente humectante (componente c)								
		Propoxicarbazona-metilo-sodio			Iodosulfuron-metilo-sodio			Amidosulfuron-metilo-sodio		
		Comienzo %	2S 54°C %	Desc. rel. %	Comienzo %	2S 54°C %	Desc. rel. %	Comienzo %	2S 54°C %	Desc. rel. %
1	®Texapon K12	17,0	16,9	0,6	1,07	0,89	16,82	-	-	-
2	®Genapol X060-metilo	18,0	17,7	1,7	1,04	0,9	13,46	-	-	-
3	®Hostapur OSB	17,1	17	0,6	0,978	0,9	7,98	-	-	-
4	®Genapol X060-mettilo	14,3	14,2	0,7	0,638	0,5	21,63	6,36	5,5	13,5
5	®Morwet EFW	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-
6	®Aerosol OTB	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-
7	®Morwet EFW	14,5	14,5	0	0,864	0,85	1,6	6,6	6,5	1,5
8	®Aerosol OTB	14,5	14,5	0	0,856	0,856	0	6,59	6,52	1,1

Abreviaturas: n.d. = no disponible; "EJ. N.º" = Ejemplo número (composición véanse las Tablas 1 y 2; "comienzo %" = contenido de principio activo en % en peso al comienzo del ensayo de almacenamiento; "2S 54 °C %" = contenido de principio activo en % en peso después de 2 semanas de almacenamiento a 54 °C; "Desc. rel. %" = descomposición química referida al contenido de principio activo al comienzo del ensayo de almacenamiento (= 100 %).

A partir de los datos en la Tabla 3 se desprende de modo manifiesto que el uso de los agentes humectantes de acuerdo con la invención (Ejemplos 5 - 8) da lugar a una estabilización de principios activos del grupo de las sulfonamidas en formulaciones, en comparación con los agentes humectantes del estado de la técnica (Ejemplos 1 - 4).

5

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n s3lida dispersable en agua que contiene:
 - (a) como componente (a), propoxicarbazona-metilo o su sal de sodio, amidosulfuron-metilo o su sal de sodio y yodosulfuron-metilo o su sal de sodio,
 - 5 (b) uno o varios materiales de soporte, en la que
 - (c) se usan uno o varios agentes humectantes del grupo de las sales de los 3cidos naftalenosulf3nicos alquilados y de las sales del 3cido dioctilsulfosucc3nico.
2. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1, en la que como componente (b) est3n contenidos materiales de soporte del grupo de los tectosilicatos naturales y de los tipos de carbonato de calcio.
3. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una las reivindicaciones 1 y 2, que contiene adicionalmente como componente (d) otros coadyuvantes y aditivos habituales.
4. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con la reivindicaci3n 3, en la que como componente (d) est3n contenidos otros coadyuvantes y aditivos habituales del grupo de los dispersantes, disgregantes, antiespumantes y mediadores de adherencia.
5. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene adicionalmente como componente (e) uno o m3s protectores selectivos.
6. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con la reivindicaci3n 5, en la que como componente (e) est3n contenidos protectores selectivos del grupo mefenpir-dietilo, isoxadifeno-etilo, 4-ciclopropilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida y 4-iso-propilaminocarbonil-N-(2-metoxibenzoil)bencenosulfonamida.
7. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, que contiene disolventes (componente e-1) dado el caso necesarios para la adici3n de protectores del grupo de los hidrocarburos arom3ticos y alif3ticos.
8. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, que contiene emulsionantes (componente e-2) dado el caso necesarios para la adici3n de protectores selectivos del grupo de las sales de 3cidos sulf3nicos arom3ticos alquilados con cop3lmeros alquilados de 3xido de etileno y propileno.
9. Formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, que contiene materiales de soporte (componente e-3) dado el caso necesarios para la adici3n de protectores selectivos del grupo de los silicatos de calcio y los 3cidos sil3cicos de precipitaci3n.
10. Procedimiento para la preparaci3n de una formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los componentes individuales se re3nen en las respectivas relaciones cuantitativas debidas a la preparaci3n.
11. Procedimiento para combatir plantas perjudiciales en el que se aplica una cantidad eficaz de una formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 sobre las plantas perjudiciales, las partes de las plantas, las semillas de las plantas, la superficie sobre la que crecen las plantas.
12. Uso de una formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para combatir plantas perjudiciales.
13. Uso de una formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9 para la preparaci3n de un agente herbicida.
14. Agente herbicida que contiene una formulaci3n s3lida, dispersable en agua, de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
15. Procedimiento para combatir plantas perjudiciales en el que se aplica una cantidad eficaz de un agente herbicida de acuerdo con la reivindicaci3n 14 sobre las plantas perjudiciales, las partes de las plantas, las semillas de las plantas, la superficie sobre la que crecen las plantas.
16. Uso de un agente herbicida de acuerdo con la reivindicaci3n 14 para combatir plantas perjudiciales.