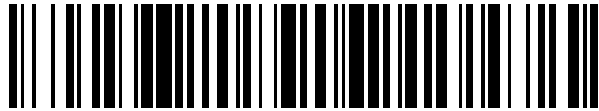


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 183**

51 Int. Cl.:

A01N 25/14	(2006.01)
A01N 25/12	(2006.01)
A01N 47/38	(2006.01)
A01N 47/36	(2006.01)
A01P 13/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2006 PCT/EP2006/008617**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2007 WO07033759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2006 E 06791822 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1928232**

54 Título: **Formulación sólida**

30 Prioridad:

16.09.2005 EP 05020219

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

16.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHNABEL, GERHARD y
KRAUSE, HANS-PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 594 183 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

Formulación sólida

La presente invención se refiere al ámbito de las formulaciones de agente fitoprotector. En particular, la invención se refiere a formulaciones sólidas en forma de granulados que contienen propoxicarbazona y/o sus sales.

5 En general, los principios activos para la fitoprotección no se emplean en su forma pura. Dependiendo del ámbito de aplicación y del tipo de aplicación así como de parámetros físicos, químicos y biológicos, el principio activo se emplea mezclado con coadyuvantes y aditivos habituales como formulación de principios activos. 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).

10 Las formulaciones de principios activos para la fitoprotección deberían presentar, por lo general, una elevada estabilidad química y física, una buena capacidad de aplicación y comodidad para el usuario y un amplio efecto biológico con una elevada selectividad.

Los principios activos herbicidas del grupo de las sulfonamidas, tales como sulfonilureas, por lo general presentan un elevado grado de reactividad química y tienden a la degradación química, por ejemplo, por hidrólisis.

15 El documento EP 0507171 describe sulfonilaminocarboniltriazolinonas seleccionadas que comprenden propoxicarbazona y sus sales, varios procedimientos y nuevos productos intermedios para su preparación así como su uso como herbicidas.

Una posibilidad de formular principios activos químicamente lábiles es la preparación de formulaciones sólidas. Así se conocen formulaciones de principios activos del grupo de las sulfonilureas en forma de polvos, granulados y comprimidos (por ejemplo, en los documentos EP 764404, WO 9834482, WO 9313658).

20 El documento EP 0 367 887 A describe un concentrado de principio activo herbicida en forma de cuerpos conformados prensados que contienen como componente activo una sulfonilurea con actividad herbicida y que se descomponen en agua con formación de una dispersión que se puede pulverizar.

25 El documento WO 98/33383 describe mezclas sólidas que contienen una sulfonilurea y un adyuvante del grupo de los alquilpoliglucósidos por lo que, en comparación con el uso de otros humectantes, tales como aminas grasas etoxiladas o etoxilatos de alcohol, se consigue una mejor estabilización del principio activo.

30 En el documento WO 98/42192 se describe el uso de éteres de alquilo de copolímeros de óxidos de alquileo C₂-C₄ como humectante en formulaciones sólidas que contienen sulfonilurea, por lo que aparece una estabilización mejorada del principio activo en comparación con el uso de otros humectantes estructuralmente relacionados (tales como etoxilatos de alcohol graso y copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno).

El documento EP 1 277 405 A1 describe el uso de formulaciones sólidas herbicidas que contienen (a) la sulfonilurea flazasulfurona así como (b) uno o varios principios activos del grupo compuesto por N-(fosfometil)glicina, 4-[hidroxi(metil)fosfinoil]homoalanina y 4-[hidroxi(metil)fosfinoil]-homoalanilalanilalanina y que presentan además uno o varios humectantes y estabilizantes.

35 En la solicitud de patente WO 2007/028529 anterior, sin embargo, todavía no publicada en el momento de la presentación de la presente solicitud, se describen formulaciones dispersables en agua, sólidas, estables en almacenamiento que contienen uno o varios principios activos herbicidas del grupo de las sulfonamidas, en particular de las fenilsulfonamidas, tales como fenilsulfonilaminocarboniltriazolinona y sus sales (entre otras, propoxicarbazona sódica), uno o varios materiales de soporte y uno o varios humectantes del grupo de los ácidos naftalenosulfónicos y del grupo de los derivados de ácido sulfosuccínico así como las sales de estos grupos,

40 usándose como humectantes ácidos naftalenosulfónicos o derivados de ácido sulfosuccínico así como las sales de estos grupos.

No obstante, la preparación de un caldo para pulverizar de formulaciones sólidas que contienen sulfonamida, en particular de granulados, puede resultar difícil, por ejemplo, a causa de la obturación de tamices y esclusas de inyección, en particular cuando a este respecto se usan fertilizantes líquidos. Por ello, las mezclas en tanque deseadas o bien no pueden prepararse en absoluto o se deben seguir de forma estricta determinados procedimientos de mezcla para poder preparar las mezclas en tanque y para evitar problemas de aplicación.

45 Otro problema potencial de formulaciones sólidas consiste en que tienden a la formación de polvo. Este problema se puede agudizar cuando las formulaciones sólidas que contienen sulfonamida presentan un reducido tamaño de partícula y tienen una elevada carga de sulfonamida, en particular por carga electrostática.

50 El objetivo de la presente invención consistía en poner a disposición formulaciones sólidas que contuviesen sulfonamida que evitasen los problemas mencionados.

Ahora, sorprendentemente, se ha encontrado que este objetivo se resuelve mediante las formulaciones sólidas que contienen sulfonamida de la presente invención.

Por tanto, la presente invención se refiere a formulaciones sólidas agroquímicas compuestas de granulados solubles en agua que contienen

- 5 a) propoxicarbazona y/o sus sales,
 b) uno o varios tensioactivos y
 c) al menos el 2 % en peso en agua, presentando los granulados un tamaño de grano de $d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$, $d_{50} \leq 350 \mu\text{m}$ y $d_{90} \leq 450 \mu\text{m}$.

10 Además, la formulación sólida de acuerdo con la invención puede contener como componentes adicionales dado el caso también:

- d) uno o varios principios activos agroquímicos distintos de a) y
 e) coadyuvantes y aditivos habituales distintos de b).

15 Por una formulación sólida o formulación en estado sólido en el sentido de la presente invención se entiende granulados (compárese con *Drying Handbook*; 3ª Ed.; K. Masters (1979), George Yodwin Limited, Londres; John Wiley & Sons, Nueva York), en particular granulados para la aplicación de espolvoreo y suelo, granulados (GR) en forma de microgranulados, granulados de pulverización, aplicación y adsorción, granulados dispersables en agua (WG), granulados solubles en agua (SG). En principio, estos tipos individuales de formulación se conocen y se describen, incluyendo su preparación, por ejemplo, en: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag München, 4ª ed. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. Londres. Así mismo se conocen coadyuvantes de formulación necesarios tales como materiales inertes, tensioactivos, disolventes y otros aditivos y se describen, por ejemplo, en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª Ed., Darland Books, Caldwell N. J., H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª Ed., J. Wiley & Sons, N. Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª Ed., Interscience, N. Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlags-gesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser Verlag München, 4ª ed. 1986.

20 A base de estas formulaciones se pueden preparar también combinaciones con otros principios activos agroquímicos, distintos de las sulfonamidas de actividad herbicida a), tales como insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, protectores, fertilizantes tales como sulfato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, nitrato de amonio, urea o mezclas de los mismos y/o reguladores del crecimiento, por ejemplo, en forma de una formulación terminada o como mezcla en tanque.

25 Se pueden preparar granulados mediante pulverización a través de tobera del principio activo a), tensioactivos b) y/u otros coadyuvantes/otros principios activos agroquímicos sobre material inerte granulado con capacidad de adsorción o mediante aplicación de concentrados de principios activos mediante adhesivos, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), sodio de ácido poliacrílico o incluso aceites minerales sobre la superficie de sustancias de soporte tales como arena, caolinita o de material inerte granulado. También se pueden granular los principios activos adecuados a), tensioactivos b), agua c) y/u otros coadyuvantes de la forma habitual para la preparación de granulados de fertilizante, dado el caso en una mezcla con fertilizantes.

40 Por norma general, los granulados dispersables en agua se preparan a partir de los componentes a), b), c) y dado el caso d) y e) según los procedimientos habituales tales como secado por pulverización, granulación en lecho fluidizado, granulación en plato, mezcla con mezcladoras de alta velocidad o extrusión.

45 Para la preparación de los granulados en plato, lecho fluidizado, extrusora y pulverización véase, por ejemplo, procedimientos en "Spray-Drying Handbook" 3ª ed. 1979, G. Goodwin Ltd., Londres; J. E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, páginas 147 y siguientes; "Perry's Chemical Engineers Handbook", 5ª Ed., McGraw-Hill, Nueva York 1973, pág. 8-57. Para otras particularidades en cuanto a la formulación de agentes fitoprotectores véase, por ejemplo, G. C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1961, páginas 81-96 und J. D. Freyer, S. A. Evans, "Weed Control Handbook", 5ª Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, páginas 101-103.

50 Las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención contienen preferentemente del 25 al 97,9 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 60 al 95 % en peso de propoxicarbazona y/o sus sales.

En el caso de los granulados, el contenido de propoxicarbazona y/o sus sales es preferentemente del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 90 % en peso.

55 Además, las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso coadyuvantes y aditivos habituales, tales como agentes de adherencia, humectantes, dispersantes, emulsionantes, agentes de

penetración, conservantes, anticongelantes y disolventes, cargas, soportes y colorantes, antiespumantes, adyuvantes tales como aceites minerales o vegetales y sus derivados, inhibidores de la evaporación y agentes que influyen en el valor del pH y la viscosidad.

5 Son formulaciones sólidas preferentes granulados que se preparan según procedimientos conocidos, tales como secado por pulverización, por ejemplo, en lecho fluidizado, extrusión, granulación de Shugi o granulación en plato. Se prefieren en particular granulados solubles en agua (SG), en particular aquellos que se preparan mediante secado por pulverización.

10 Los principios activos que se han indicado anteriormente se conocen, por ejemplo, por "The Pesticide Manual", 12ª edición (2000), The British Crop Protection Council o las citas bibliográficas indicadas detrás de los principios activos individuales.

15 Por las propoxicarbazonas y/o sus sales contenidas en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención como componente se entiende en el sentido de la presente invención siempre todas las formas de aplicación tales como ácidos, ésteres, sales e isómeros, tales como estereoisómeros e isómeros ópticos. Así, aparte de los compuestos neutros se ha de entender siempre también sus sales con contraiones inorgánicos y/u orgánicos. Así, las sulfonamidas pueden formar, por ejemplo, sales en las que el hidrógeno del grupo $-SO_2-NH-$ está sustituido por un catión adecuado para la agricultura. Estas sales son, por ejemplo sales de metal, en particular sales de metal alcalino o sales de metal alcalinotérreo, en particular sales de sodio y potasio, o incluso sales de amonio o sales con aminas orgánicas. Así mismo se puede realizar la formación de sal mediante adición de un ácido a grupos básicos tales como, por ejemplo, amino y alquilamino. Son ácidos adecuados para esto ácidos inorgánicos y orgánicos fuertes, por ejemplo, HCl, HBr, H_2SO_4 o HNO_3 . Son ésteres preferentes los ésteres de alquilo, en particular los ésteres de alquilo C_1-C_{10} tales como éster de metilo.

20 Siempre que en la presente descripción se use la expresión resto acilo, el mismo se refiere al resto de un ácido orgánico que se genera formalmente mediante escisión de un grupo OH del ácido orgánico, por ejemplo, el resto de un ácido carboxílico y restos de ácidos derivados de esto, tales como el ácido tiocarboxílico, ácidos iminocarboxílicos dado el caso sustituidos con N o los restos de monoésteres de ácido carbónico, dado el caso ácidos carbamínicos sustituidos con N, ácidos sulfónicos, ácidos sulfínicos, ácidos fosfónicos, ácidos fosfínicos.

25 Un resto acilo es preferentemente formilo o acilo del grupo $CO-R^z$, $CS-R^z$, $CO-OR^z$, $CS-OR^z$, $CS-SR^z$, SOR^z o SO_2R^z , representando R^z en cada caso un resto hidrocarburo C_1-C_{10} tal como alquilo C_1-C_{10} o arilo C_6-C_{10} que está no sustituido o sustituido, por ejemplo por uno o varios sustituyentes del grupo halógeno, tal como F, Cl, Br, I, alcoxi, haloalcoxi, hidroxi, amino, nitro, ciano o alquilitio, o R^z representa aminocarbonilo o aminosulfonilo, estando los dos restos mencionados en último lugar no sustituidos, monosustituidos con N o disustituidos con N,N, por ejemplo, por sustituyentes del grupo alquilo o arilo.

30 Acilo representa, por ejemplo, formilo, haloalquilcarbonilo, alquilcarbonilo tal como alquil(C_1-C_4)carbonilo, fenilcarbonilo, pudiendo estar sustituido el anillo de fenilo, o alquiloxicarbonilo, tal como alquil(C_1-C_4)oxicarbonilo, feniloxicarbonilo, benciloxicarbonilo, alquilsulfonilo, tal como alquil(C_1-C_4)sulfonilo, alquilsulfonilo, tal como (alquilsulfonilo) C_1-C_4 , N-alquil-1-iminoalquilo, tal como N-(C_1-C_4)-1-imino-alquilo (C_1-C_4) y otros restos de ácidos orgánicos.

35 Un resto hidrocarburo representa un resto hidrocarburo alifático o aromático saturado o insaturado de cadena lineal, ramificado o cíclico, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalquenilo o arilo. Un resto hidrocarburo presenta preferentemente de 1 a 40 átomos de C, preferentemente de 1 a 30 átomos de c, de forma particularmente preferente, un resto hidrocarburo representa alquilo, alquenilo o alquinilo con hasta 12 átomos de C o cicloalquilo con 3, 4, 5, 6 o 7 átomos de anillo o fenilo.

Arilo significa un sistema aromático mono-, bi- o policíclico, por ejemplo, fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, indanilo, pentalenilo, fluorenilo y similares, preferentemente fenilo.

40 Un resto heterocíclico o anillo (heterociclilo) puede estar saturado, insaturado o ser heteroaromático y estar no sustituido o sustituido; contiene preferentemente uno o varios heteroátomos en el anillo, preferentemente del grupo N, O y S; preferentemente es un resto heterociclilo alifático con 3 a 7 átomos de anillo o un resto heteroaromático con 5 o 6 átomos de anillo y contiene 1, 2 o 3 heteroátomos. El resto heterocíclico puede ser, por ejemplo, un resto heteroaromático o anillo (heteroarilo) tal como, por ejemplo, un sistema aromático mono-, bi- o policíclico, en el que al menos 1 anillo contiene uno o varios heteroátomos, por ejemplo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, tienilo, tiazolilo, oxazolilo, furilo, pirrolilo, pirazolilo e imidazolilo, o es un resto parcial o completamente hidrogenado tal como oxiranilo, oxetanilo, pirrolidilo, piperidilo, piperazinilo, triazolilo, dioxolanilo, morfolinilo, tetrahidrofurilo. Se prefieren pirimidinilo y triazinilo. Como sustituyentes para un resto heterocíclico sustituido se consideran los sustituyentes mencionados más adelante, adicionalmente también oxo. El grupo oxo puede aparecer también en los heteroátomos del anillo que pueden existir en distintos niveles de oxidación, por ejemplo, en N y S.

Los restos sustituidos, tales como restos hidrocarburo sustituidos, por ejemplo, alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, fenilo y bencilo sustituido, o heterociclilo o heteroarilo sustituido significan, por ejemplo, un resto sustituido derivado del cuerpo básico no sustituido, representando los sustituyentes, por ejemplo, uno o varios, preferentemente 1, 2 o 3

5 restos del grupo halógeno, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, hidroxilo, amino, nitro, carboxi, ciano, azido, alcoxycarbonilo, alquilcarbonilo, formilo, carbamoilo, mono- y dialquilaminocarbonilo, amino sustituido, tal como acilamino, mono- y dialquilamino y alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo, alquilsulfonilo, haloalquilsulfonilo y, en el caso de restos cíclicos, también alquilo y haloalquilo así como restos alifáticos insaturados correspondientes a los restos que contienen hidrocarburo saturados mencionados, tales como alqueno, alquino, alquenoilo, alquinoilo, etc. En caso de restos con átomos de C se prefieren aquellos con 1 a 4 átomos de C, en particular 1 o 2 átomos de C. Por norma general se prefieren sustituyentes del grupo halógeno, por ejemplo flúor y 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. A este respecto se prefieren en particular los sustituyentes metilo, metoxi y cloro.

10 Un fenilo sustituido dado el caso es preferentemente fenilo que está no sustituido o sustituido una o varias veces, preferentemente hasta tres veces por restos iguales o distintos, preferentemente del grupo halógeno, alquilo(C₁-C₄), alcoxi(C₁-C₄), haloalquilo(C₁-C₄), haloalcoxi (C₁-C₄) y nitro, por ejemplo, o-, m- y p-tolilo, dimetilfenilo, 2-, 3- y 4-clorofenilo, 2-, 3- y 4-trifluoro- y -triclórofenilo, 2,4-, 3,5-, 2,5- y 2,3-diclorofenilo, o-, m- y p-metoxifenilo.

15 Cicloalquilo se refiere a un sistema de anillo saturado carbocíclico, preferentemente con 3-6 átomos de C, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo o ciclohexilo.

Los restos que contienen carbono tales como alquilo, alcoxi, haloalquilo, haloalcoxi, alquilamino y alquiltio así como los correspondientes restos insaturados y/o sustituidos en el armazón de carbono pueden ser en cada caso de cadena lineal o estar ramificados. A menos que se indique en especial, en estos restos se prefieren los armazones de carbono inferiores, por ejemplo, con 1 a 6 átomos de C o, en casos de grupos insaturados, con 2 a 6 átomos de C. Los restos alquilo, también en los significados compuestos tales como alcoxi, haloalquilo, etc., significan, por ejemplo, metilo, etilo, n-, o-, i-propilo, n-, i-, t- o 2-butilo, pentilos, hexilos, tales como n-hexilo, i-hexilo y 1,3-dimetilbutilo, heptilos, tales como n-heptilo, 1-metilhexilo y 1,4-dimetilpentilo; los restos alqueno y alquino tienen el significado de los posibles restos insaturados correspondientes a los restos alquilo; alqueno significa por ejemplo alilo, 1-metilprop-2-en-1-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-en-1-ilo, but-3-en-1-ilo, 1-metil-but-3-en-1-ilo. Halógeno significa, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo. Haloalquilo, -alqueno y -alquino significan alquilo, alqueno o alquino parcial o completamente sustituido por halógeno, preferentemente por flúor, cloro y/o bromo, en particular por flúor o cloro, por ejemplo, CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; haloalcoxi es, por ejemplo, OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ y OCH₂CH₂Cl; lo correspondiente se aplica a haloalqueno y otros restos sustituidos por halógeno.

Los principios activos herbicidas propoxicarbazona y/o sus sales están contenidos en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención preferentemente en cantidades del 25 a 97,9 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 60 al 95 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 60 al 80 % en peso, a este respecto, la indicación "% en peso" se refiere, aquí y en toda la descripción, a menos que se defina de otro modo, al peso relativo del respectivo componente en relación con el peso total de la formulación.

Los compuestos adecuados como tensioactivo b) se conocen por la bibliografía, por ejemplo, por McCutcheon's, Emulsifiers&Detergents 1994, Vol. 1: North American Edition und Vol. 2, International Edition; McCutcheon Division, Glen Rock NJ, EEUU así como por "Surfactants in Consumer Products", J. Falbe, Springer-Verlag Berlín, 1987. Como tensioactivos b) son adecuados particularmente humectantes, emulsionantes y dispersantes.

40 Un humectante está seleccionado preferentemente del grupo de las clases de sustancias de los sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos y fosfatos de alcoholes que contienen dado el caso grupos alquilarilo, sulfonatos de alquilarilo, N-alquiltauridas aciladas con grasa, ácido alfa-olefinsulfónico, ácidos sulfónicos aromáticos alquilados, ácido mono- y dialquilsulfosuccínico, las sales de todas estas sustancias que se han mencionado anteriormente así como los alquilpoliglucósidos, los éteres y ésteres entre poli(óxidos de alqueno) dado el caso alquilados y alcoholes alifáticos o aromáticos o ácidos carboxílicos, además los productos de reacción de mono- o poliaminas alifáticas o aromáticas con óxidos de alqueno.

Se prefieren los ácidos mono- y disulfónicos del naftaleno con uno a dos grupos alquilo de cadena lineal o ramificados (por ejemplo, tales como ácido di-*tert*-butil-naftilsulfónico sódico), se prefieren en particular sales sódicas de ácidos mono- o dialquil-naftalenosulfónicos, por ejemplo de las empresas BASF (Nekal[®] BX), Nufarm (Galoryl[®] MT 804), Akzo Nobel (Morwet[®] EFW).

Como emulsionantes y dispersantes se consideran, por ejemplo, emulsionantes y dispersantes no iónicos, por ejemplo:

1) alcoholes alifáticos saturados e insaturados polialcoxilados, preferentemente polietoxilados

55 a) con 8 a 24 átomos de C en el resto alquilo que se deriva de los correspondientes ácidos grasos o de productos petroquímicos y
 b) con 1 a 100, preferentemente 2 a 50, unidades de óxido de etileno (OE), estando dado el caso alcoxilado el grupo hidroxilo libre,
 c) que se pueden obtener, por ejemplo, en el mercado como serie X de Genapol[®] y O de Genapol[®] (Clariant),

serie M de Crovol[®] (Croda) o serie de Lutensol[®] (BASF),

2) arilalquilfenoles polialcoxilados, preferentemente polietoxilados, tales como, por ejemplo, 2,4,6-tris-(1-feniletil)-fenol (triestirilfenol) con un grado medio de etoxilación entre 10 y 80, preferentemente de 16 a 40, tales como, por ejemplo, Soprophor[®]BSU (Rhodia) o HOE S 3474 (Clariant),

5 3) alquilfenoles polialcoxilados, preferentemente polietoxilados con uno o varios restos alquilo, tales como, por ejemplo, nonilfenol o tri-sec-butilfenol y un grado de etoxilación entre 2 y 40, preferentemente de 4 a 15, tales como, por ejemplo, la serie N de Arkopal[®] o la serie T de Sapogenat[®] (Clariant),

10 4) hidroxiacidos grasos polialcoxilados, preferentemente polietoxilados, o glicéridos que contienen hidroxiacidos grasos tales como, por ejemplo, ricinina o aceite de ricino con un grado de etoxilación entre 10 y 80, preferentemente de 25 a 40, tal como por ejemplo la serie EL de Emulsogen[®] (Clariant) o la serie CSO de Agnique[®] (Cognis),

5) ésteres de sorbitán polialcoxilados, preferentemente polietoxilados tales como, por ejemplo, Atplus[®]309 F (Uniqema) o serie Alkamuls[®] (Rhodia)

15 6) copolímeros de di- y tribloque, por ejemplo, de óxidos de alquileo, por ejemplo, de óxido de etileno y propileno con masas molares medias entre 200 y 10000, preferentemente de 1000 a 4000 g/mol, variando la parte de masa del bloque polietoxilado entre el 10 y el 80 % tal como, por ejemplo, la serie PF de Genapol[®] (Clariant), serie Pluronic[®] (BASF) o serie Synperonic[®]PE (Uniqema).

20 Son emulsionantes y dispersantes no iónicos preferentes, por ejemplo, alcoholes polietoxilados, triglicéridos polietoxilados que contienen hidroxiacidos grasos y copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno).

Se consideran también emulsionantes y dispersantes iónicos, por ejemplo:

25 1) emulsionantes/dispersantes polialcoxilados, preferentemente polietoxilados, (compárese con el componente e), que están modificados iónicamente, por ejemplo, mediante reacción de la función hidroxilo libre terminal del bloque de poli(óxido de etileno) hasta dar un éster de sulfato o fosfato (por ejemplo como sales de metal alcalino y alcalinotérreo), tales como, por ejemplo, Genapol[®]LRO o dispersante 3618 (Clariant), Emulphor[®] (BASF) o Crafol[®]AP (Cognis),

2) sales de metal alcalino y alcalinotérreo de ácidos alquilarilsulfónicos con cadena de alquilo lineal o ramificada tales como sulfonato de fenilo CA o sulfonato de fenilo CAL (Clariant), Atlox[®] 3377BM (ICI), serie Empiphos[®]TM (Huntsman)

30 3) polielectrolitos tales como sulfonatos de lignina y sulfonatos de lignina Kraft, productos de condensación de sulfonato de naftaleno y formaldehído, poli(sulfonato de estireno) o polímeros insaturados o aromáticos sulfonados (poliestirenos, polibutadienos o politerpenos) tales como serie Tamol[®] (BASF), Morwet[®]D425 (Witco), serie Kraftspers[®] (Westvaco), serie Borresperse[®] (Borregard).

35 Son emulsionantes/dispersantes iónicos preferentes poliacrilatos y sulfonatos de lignina, por ejemplo de las empresas Mead Westvaco (Reax[®] 88B) o Borregard (Borresperse[®] NA).

El contenido de los tensioactivos b) contenidos en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención asciende preferentemente a del 0,1 al 30 % en peso, de forma particularmente preferente del 5 al 25 % en peso.

40 El contenido de agua c) de las formulaciones sólidas se puede ajustar, por ejemplo, al añadirse agua en la cantidad necesaria a la formulación, por ejemplo, mediante pulverización de agua sobre un granulado, polvo o sobre polvos finos o al retirarse de forma controlada agua que se haya añadido en exceso, por ejemplo, mediante secado por pulverización, de tal manera que no se quede por debajo del valor del 2 % en peso de agua.

45 Una variante preferente de realización consiste en que el contenido de agua en la formulación sólida asciende al menos al 2,5 % en peso. Se prefieren en particular formulaciones sólidas en las que el contenido de agua asciende a del 2 al 10 % en peso, en particular del 2,5 al 10 % en peso y de forma muy particularmente preferente del 2,5 al 5 % en peso.

Como principios activos agroquímicos d) opcionales distintos del componente a) se consideran, por ejemplo, insecticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas, protectores, fertilizantes tales como sulfato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, urea o mezclas de los mismos y/o reguladores del crecimiento.

50 Los principios activos agroquímicos d) distintos del componente a) adecuados que están contenidos en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, protectores que son adecuados para reducir o para evitar daños en la planta de cultivo. Se conocen protectores adecuados, por ejemplo, por el documento WO-A-96/14747 y la bibliografía citada en ese documento.

Los siguientes grupos de compuestos son adecuados por ejemplo como protectores:

- 1) compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico (S1), preferentemente compuestos tales como éster de etilo de ácido 1-(2,4-di-clorofenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxílico (S1-1, mefenpir-dietilo, PM pág. 781-782) y compuestos relacionados tal como están descritos en el documento WO 91/07874,
- 5 2) derivados del ácido diclorofenilpirazolcarboxílico, preferentemente compuestos tales como éster de etilo de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-metilpirazol-3-carboxílico (S1-2), éster de etilo de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropil-pirazol-3-carboxílico (S1-3), éster de etilo de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxílico (S1-4), éster de etilo de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenil-pirazol-3-carboxílico (S1-5) y compuestos relacionados tales como están descritos en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806.
- 10 3) compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos (S1), preferentemente compuestos tales como fenclorazol, es decir, éster de etilo de ácido 1-(2,4-diclorofenil)-5-triclorometil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxílico (S1-6, fenclorazol-etilo, PM pág. 385-386) y compuestos relacionados (véase los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620);
- 15 4) compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o del ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, preferentemente compuestos tales como éster de etilo de ácido 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-7) o éster de etilo de ácido 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-8) y compuestos relacionados tales como están descritos en el documento WO 91/08202 o del éster de n-propilo (S1-10) o éster de etilo de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-carboxílico (S1-9, isoxadifeno-etilo) o del éster de etilo de ácido 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico (S1-11), tal como están descritos en la solicitud de patente (documento WO-A-95/07897).
- 20 5) compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético (S2), preferentemente éster (de 1-metil-hex-1-ilo) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)acético (S2-1, cloquintocet-mexilo, PM pág. 263-264), éster (de 1,3-dimetil-but-1-ilo) de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-2), éster de 4-alil-oxi-butilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-3), éster de 1-aliloxi-prop-2-ilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi) acético (S2-4), éster de etilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-5), éster de metilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-6), éster de alilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-7), éster de 2-(2-propiliden-iminoxi)-1-etilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-8), éster de 2-oxo-prop-1-ilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-acético (S2-9) y compuestos relacionados, tales como están descritos en
- 25 los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-0 492 366.
- 6) compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, preferentemente compuestos tales como éster de dietilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, éster de dialilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico, éster de metil-etilo de ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)-malónico y compuestos relacionados, tales como están descritos en el
- 30 documento EP-A-0 582 198.
- 7) principios activos del tipo de los derivados de ácido fenoxiacético- o propiónico o de los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, (éster de) ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), éster 4-cloro-2-metil-fenoxi-propiónico (Mecoprop), MCPA o (éster de) ácido 3,6-di-cloro-2-metoxi-benzoico (Dicamba).
- 35 8) principios activos del tipo de las pirimidinas, tales como "fenclorima" (PM, pág. 512-511) (= 4,6-dicloro-2-fenilpirimidina),
- 9) principios activos de las dicloroacetamidas que se aplican frecuentemente como protectores de preemergencia (protectores con actividad en el suelo), tales como por ejemplo
- 40 "dicloromida" (PM, pág. 363-364) (= N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida), "R-29148" (= 3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de la empresa Stauffer),
- "benoxacor" (PM, pág. 102-103) (= 4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina).
- "PPG-1292" (= N-alil-N[(1,3-dioxolan-2-il)-metil]dicloroacetamida de la empresa PPG Industries),
- "DK-24" (= N-alil-N[(alilaminocarbonil)-metil]-dicloroacetamida de la empresa Sagro-Chem),
- "AD-67" o "MON 4660" (= 3-dicloroacetil-1-oxa-3-aza-espiro[4,5]decano de la empresa Nitrokemia o Monsanto),
- 45 "diclonona" o "BAS145138" o "LAB145138" (= (= 3-dicloroacetil-2,5,5-trimetil-1,3-diazabiclico[4.3.0]nonano de la empresa BASF) y "furilazol" o "MON 13900" (véase PM, 637-638) (= (RS)-3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidona)
- 10) principios activos del tipo de los derivados de dicloroacetona, tales como por ejemplo
- "MG 191" (n.º de reg. CAS 96420-72-3) (= 2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de la empresa Nitrokemia),
- 50 11) principios activos del tipo de los compuestos de oxiiimino, que se conocen como desinfectantes de simiente tales como por ejemplo
- "oxabetrinilo" (PM, pág. 902-903) (= (Z)-1,3-dioxolan-2-ilmetoxiimino(fenil)acetónitrilo) que se conoce como protector desinfectante de simiente contra daños de metolaclor,
- "fluxofenima" (PM, pág. 613-614) (= 1-(4-clorofenil)2,2,2-trifluoro-1-etanon-0-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima que se conoce como protector desinfectante de simiente contra daños de metolaclor y
- 55 "ciometrinilo" o "CGA-43089" (PM, pág. 1304) (= (Z)-cianometoxiimino(fenil)acetónitrilo) que se conoce como protector desinfectante de simiente contra daños de metolaclor,
- 12) principios activos del tipo de los ésteres de ácido tiazolocarboxílico que se conocen como desinfectante de simiente tales como por ejemplo
- "flurazol" (PM, pág. 590-591) (= éster bencilico de ácido 2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxílico), que se conoce como protector desinfectante de simiente contra daños de alaclor y metolaclor,
- 60 13) principios activos del tipo de los derivados de ácido naftalendicarboxílico que se conocen como desinfectante de simiente tal como por ejemplo
- "anhídrido naftálico" (PM, pág. 1342) (= anhídrido de ácido 1,8-naftalendicarboxílico) que se conoce como protector desinfectante de simiente para maíz contra daños de herbicidas de tiocarbamato,
- 65 14) principios activos del tipo de los derivados de ácido cromanacético tales como por ejemplo
- "CL 304415" (n.º de reg. CAS 31541-57-8) (= ácido 2-84-carboxi-croman-4-il)-acético de la empresa American

Cyanamid),

15) principios activos que, aparte de un efecto herbicida contra plantas perjudiciales, presentan también un efecto protector en plantas de cultivo tales como por ejemplo

"dimepiperato" o "MY-93" (PM, pág. 404-405) (= éster de S-1-metil-1-feniletilo de ácido piperidin-1-tiocarbónico),

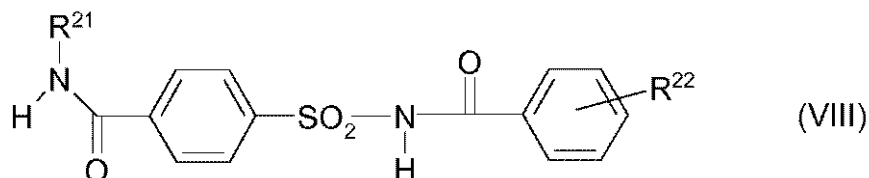
5 "daimurona" o "SK 23" (PM, pág. 330) (= 1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea),

"cumilurona" = "JC-940" (= 3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)-urea, véase el documento JP-A-60087254),

"metoxifenona" o "NK 049" (= 3,3'-dimetil-4-metoxi-benzofenona),

"CSB" (= 1-bromo-4-(clorometilsulfonyl)-benceno) (n.º de reg. CAS 54091-06-4 de Kumiai), compuestos del tipo de las amidas de ácido acilsulfamoilbenzoico, por ejemplo, de la siguiente fórmula (VIII), que se conocen, por ejemplo,

10



Compuesto n.º	R ²¹	R ²²
S3-1	Ciclo-propilo	2-OCH ₃
S3-2	Ciclo-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
S3-3	Etilo	2-OCH ₃
S3-4	iso-propilo	2-OCH ₃ , 5-Cl
S3-5	iso-propilo	2-OCH ₃

15

Son protectores preferentes mefenpir, fenclorazol, isoxadifen, cloquintocet y sus ésteres de alquilo C₁-C₁₀, en particular mefenpir-dietilo (S1-1), fenclorazol-etilo (S1-6), isoxadifen-etilo (S1-9), cloquintocet-mexilo (S2-1) y (S3-1).

Son principios agroquímicos distintos del componente a) adecuados que pueden estar contenidos opcionalmente en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención como componente d) preferentemente principios activos herbicidas, por ejemplo:

A) herbicidas del tipo de los derivados de ácido fenoxifenoxi- y heteroariloxifenoxicarbónico tales como

20

A1) derivados de ácido fenoxifenoxi- y benciloxifenoxi-carbónicos, por ejemplo, éster de metilo de ácido 2-(4-(2,4-diclorofenoxi)-fenoxi)propiónico (diclofop-metilo), éster de metilo de ácido 2-(4-(4-bromo-2-clorofenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 26 01 548), éster de metilo de ácido 2-(4-(4-bromo-2-fluorofenoxi)fenoxi)propiónico (documento US-A 4.808.750), éster de metilo de ácido 2-(4-(2-cloro-4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24 33 067), éster de metilo de ácido 2-(4-(2-fluoro-4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)propiónico (documento US-A 4.808.750), éster de metilo de ácido 2-(4-(2,4-diclorobencil)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24 17 487), éster de etilo de ácido 4-(4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)-pent-2-enoico, éster de metilo de ácido 2-(4-(4-trifluorometilfenoxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 24 33 067);

25

30

A2) derivados de ácido heteroariloxifenoxi-alcanocarbónico "mononucleares", por ejemplo, éster de etilo de ácido 2-(4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0.002.925), éster de propargilo de ácido 2-(4-(3,5-dicloropiridil-2-oxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0003114), éster de metilo de ácido 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0 003 890), éster de etilo de ácido 2-(4-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0 003 890), éster de propargilo de ácido 2-(4-(5-cloro-3-fluoro-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0 191 736), éster de butilo de ácido 2-(4-(5-trifluorometil-2-piridiloxi)fenoxi)propiónico (fluazifop-butilo);

35

40

A3) derivados de ácido heteroariloxifenoxi-alcanocarbónico "binucleares", por ejemplo, éster de metilo y éster de etilo de ácido 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (quizalofop metilo y quizalofop etilo), éster de metilo de ácido 2-(4-(6-fluoro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (véase J. Vol. Pest. Sci. 10, 61 (1985)), éster de 2-isopropilidenaminoxi-etilo de ácido 2-(4-(6-cloro-2-quinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (propaquizafop), éster de etilo de ácido 2-(4-(6-clorobenzoxazol-2-il-oxi)fenoxi)propiónico (fenoxaprop etilo) y su isómero D(+)

(fenoxaprop-P-etilo, EX) y éster de etilo de ácido 2-(4-(6-clorobenzotiazol-2-iloxi)fenoxi)propiónico (documento DE-A 26 40 730),

éster de tetrahidro-2-furilmetilo de ácido 2-(4-(6-cloroquinoxaliloxi)fenoxi)propiónico (documento EP-A 0 323 727);

B) cloroacetanilidas, por ejemplo

- 5 N-metoximetil-2,6-dietil-cloroacetanilida (alaclor),
N-(3-metoxiprop-2-il)-2-metil-6-etil-cloroacetanilida (metolaclor),
2,6-dimetilanilida de ácido N-(3-metil-1,2,4-oxadiazol-5-il-metil)-cloroacético,
amida de ácido N-(2,6-dimetilfenil)-N-(1-pirazolilmetil)-cloroacético (metazaclor);

C) tiocarbamatos, por ejemplo

- 10 tiocarbamato de S-etil-N,N-dipropilo (EPTC),
tiocarbamato de S-etil-N,N-diisobutilo (butilato);

D) ciclohexanodionoximas, por ejemplo

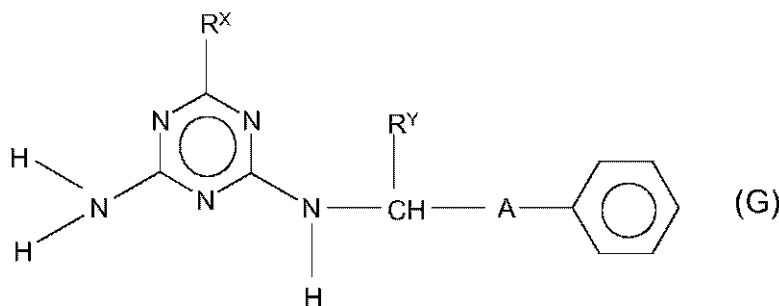
- 15 éster de metilo de ácido 3-(1-aliloxiiminobutil)-4-hidroxi-6,6-dimetil-2-oxociclohex-3-encarboxílico (aloxidima),
2-(1-etoxiiminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (setoxidima),
2-(1-etoxiiminobutil)-5-(2-feniltiopropil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (cloproxidima),
2-(1-(3-cloroaliloxi)iminobutil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona, 2-(1-(3-cloroaliloxo)iminopropil)-5-(2-etiltiopropil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (cletodima),
2-(1-etoxiiminobutil)-3-hidroxi-5-(tian-3-il)ciclohex-2-enona (cicloxidima), 2-(1-etoxiiminopropil)-5-(2,4,6-trimetilfenil)-3-hidroxi-ciclohex-2-en-1-ona (tralcoxidima);

E) benzoilciclohexanodionas, por ejemplo

- 20 2-(2-cloro-4-metilsulfonilbenzoil)ciclohexano-1,3-diona (SC-0051, documento EP-A 0 137 963), 2-(2-nitrobenzoil)-4,4-dimetil-ciclohexano-1,3-diona (documento EP-A 0 274 634), 2-(2-nitro-4-metilsulfonilbenzoil)-4,4-dimetilciclohexano-1,3-diona (documento WO 91/13548, mesotriona);

F) éster de ácido S-(N-aril-N-alkil-carbamoilmetil)-ditiofosfónico tal como ditiofosfato de S-[N-(4-clorofenil)-N-isopropil-carbamoilmetil]-O,O-dimetilo (anilofos).

G) alquilazina, por ejemplo, tal como se describe en los documentos WO-A 97/08156, WO-A-97/31904, DE-A-19826670, WO-A-98/15536, WO-A-8/15537, WO-A-98/15538, WO A-98/15539 así como DE-A-19828519, WO-A-98/34925, WO-A-98/42684, WO-A-99/18100, WO-A-99/19309 WO-A-99/37627 y WO-A-99/65882, preferentemente las de la fórmula (G)



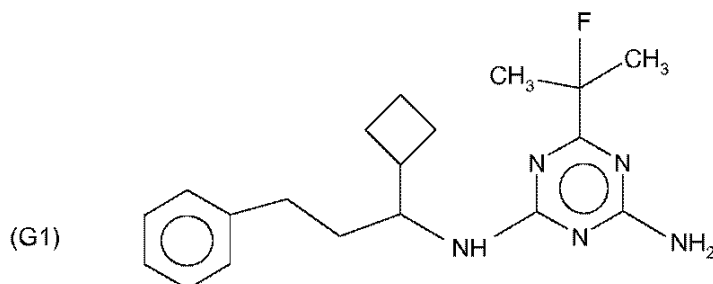
30 en la que

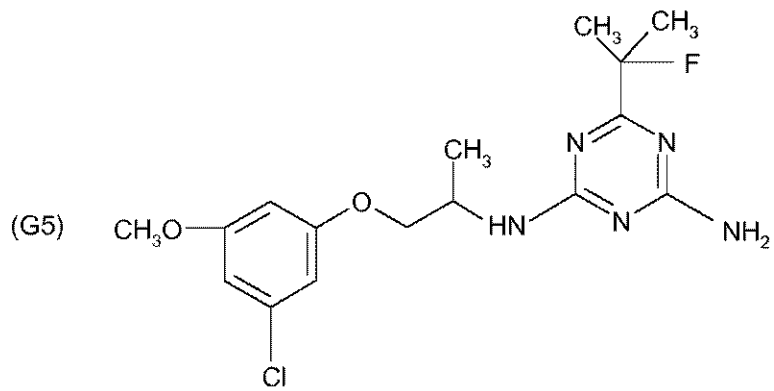
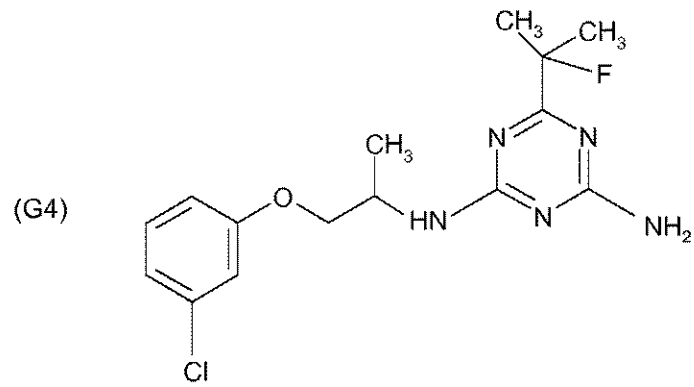
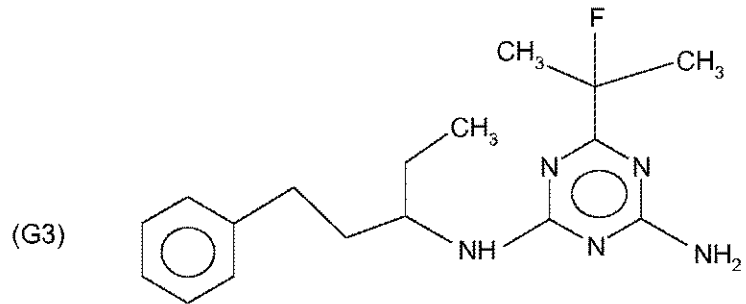
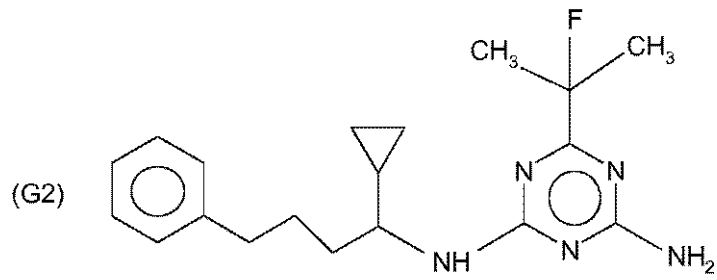
R^X representa alquilo (C₁-C₄) o haloalquilo (C₁-C₄),

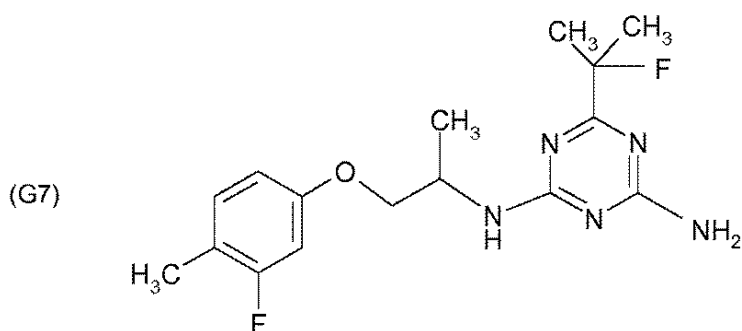
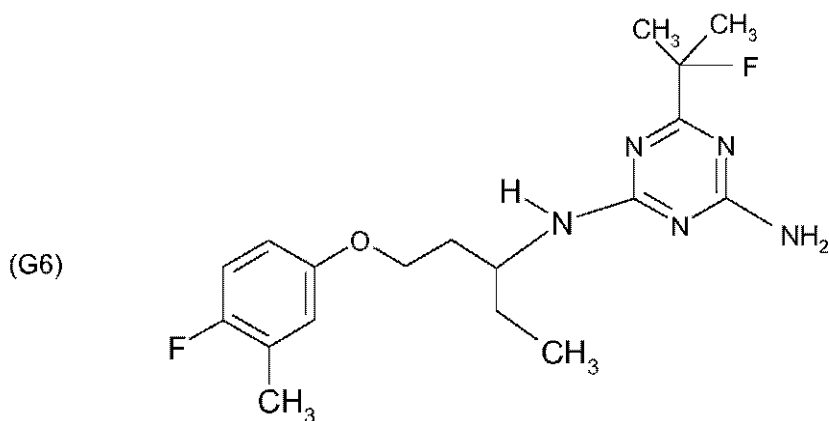
R^Y representa alquilo (C₁-C₄), cicloalquilo (C₃-C₆) o cicloalquil-(C₃-C₆)-alquilo (C₁-C₄) y

A representa -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂-, -O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-,

35 de forma particularmente preferente las de fórmula G1-G7







- H) herbicidas que contienen fósforo, por ejemplo, del tipo glusosinato, tales como glufosinato en el sentido más estrecho, es decir, ácido D,L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoico, sal monoamónica de glufosinato, L-glufosinato, ácido L- o (2S)-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoico, sal monoamónica de L-glufosinato o bialafos (o bilanafos), es decir, L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinil]-butanoil-L-alanil-L-alanina, en particular su sal sódica, o del tipo glifosato, tal como glifosatos, es decir, N-(fosfonometil)-glicina, monoisopropilamonio de glifosato, sal de sodio de glifosato, o sulfosato, es decir, sal de trimesio de N-(fosfonometil)-glicina = sal de N-(fosfonometil)-glicina-trimetilsulfoxonio.
- 5
- 10 Los herbicidas de los grupos A a H se conocen, por ejemplo, por los documentos que se han mencionado en cada caso anteriormente y por "The Pesticide Manual", 12ª edición, 2000, The British Crop Protection Council, "Agricultural Chemicals Book II - Herbicides -", por W. T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, EEUU 1990 y "Farm Chemicals Handbook'90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, EEUU, 1990.
- 15 Como principios activos agroquímicos d) distintos del componente (a) contenidos opcionalmente se consideran para las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención, por ejemplo, los principios activos conocidos mencionados a continuación tal como están descritos, por ejemplo, en Weed Research 26, 441-445 (1986) o "The Pesticide Manual", 12ª edición, The British Crop Protection Council, 2000 y la bibliografía citada allí, por ejemplo, en formulaciones de mezcla o como equivalente de mezcla en tanque. Los compuestos están indicados con el "nombre común" según la International Organization for Standardization (ISO) o con el nombre químico, dado el caso junto
- 20 con un número de código habitual, y siempre comprenden todas las formas de aplicación tales como ácidos, sales, ésteres e isómeros, tales como estereoisómeros e isómeros ópticos: acetoclor; acifluorfen; aclonifen; AKH 7088, es decir, ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietilideno]-amino]-oxi]-acético y éster de metilo de ácido [[[1-[5-[2-cloro-4-(trifluorometil)-fenoxi]-2-nitrofenil]-2-metoxietilideno]-amino]-oxi]-acético; alaclor; alloxidima; ametrina; amitrol; AMS, es decir sulfamato de amonio; anilofos; asulam; atrazina; azafenidina (DPX-R6447), aziprotrina; barban; BAS 516 H, es decir 5-fluoro-2-fenil-4H-3,1-benzoxazin-4-ona; benazolina; benfluralina; benfuresato; bensulida; bentazona; benzoflúor; benzoilprop-etilo; bentiazurona; bialafos; bifeno; bispiribac-sódico (KIH-2023), bromacilo; bromobutida; bromofenoxima; bromoxinilo, particularmente octanoato de bromoxinilo y heptanoato de bromoxinilo; butaclor; butamifos; butenaclor; butidazol; butralina; butroxidima (ICI-0500), butilato; cafenstrole (C-900); carbetamida; cafentrazona; CDAA, es decir 2-cloro-N,N-di-2-propenilacetamida; CDEC, es decir
- 25 2-cloroaliléster de ácido dietilditiocarbamínico; clometoxifen; cloramben; cloransulam-metilo (XDE-565), clorazifop-butilo, clorbromurona; clorbufam; clorfenac; cloroflurenol-metilo; cloridazona; cloronitrofen; clorotolurona; cloroxurona; clorprofam; clorotal-dimetilo; clorotiamida; cinidona-etilo, cinmetilina; cletodima; clodinafop y sus derivados de éster (por ejemplo clodinafop propargilo); clomazona; clomeprop; cloproxicidima; clopiralida; cumilurona (JC 940); cianazina; cicloato; cicloxidima; ciclurona; cihalofop y sus derivados de éster (por ejemplo éster de butilo, DEH-112); ciperquat; ciprazina; ciprazol; 2,4-D; 2,4-DB; dalapona; desmedifam; desmetrina; di-alato; dicamba;
- 30
- 35

diclobenilo; dicloroprop; diclofop y sus ésteres tales como diclofop-metilo; diclosulam (XDE-564), dietatilo; difenoxurona; difenzoquat; diflufenican; diflufenzopir-sódico (SAN-835H), dimefurona; dimetaclor; dimetametrina; dimetenamida (SAN-582H); dimidazona, éster de metilo de ácido 5-(4,6-dimetilpirimidin-2-il-carbamoilsulfamoil)-1-(2-piridil)-pirazol-4-carboxílico (NC-330); triaziflam (IDH-1105), cinosulfon; dimetipina, dinitramina; dinoseb; dinoterb; difenamida; dipropetrina; diquat; ditiopir; diurona; DNOC; eglinazina-etilo; EL 177, es decir 5-ciano-1-(1,1-dimetiletil)-N-metil-1H-pirazol-4-carboxamida; endotal; indanofan (MK-243), EPTC; esprocarb; etalfuralina; etidimurona; etiozina; etofumesato; F5231, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1 H-tetrazol-1-il]-fenil]-etanosulfonamida; etoxifeno y sus ésteres (por ejemplo éster de etilo, HN-252); etobenzanida (HW 52); 3-(4-etoxi-6-etil-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metilbenzo[b]tiofen-7-sulfonyl)urea (documento EP-A 079 683); 3-(4-etil-6-metoxi-1,3,5-triazin-2-il)-1-(2,3-dihidro-1,1-dioxo-2-metilbenzo[b]tiofen-7-sulfonyl)urea (documento EP-A 079 683); fenoprop; clomazona, fenoxaprop y fenoxaprop-P así como sus ésteres, por ejemplo, fenoxaprop-P-etilo y fenoxaprop-etilo; butroxidimfenurona; flamprop-metilo; flufenacet (BAI-FOE-5043), fluazifop y fluazifop-P y sus ésteres, por ejemplo, fluazifop butilo y fluazifop-P-butilo, florasulam (DE-570); flucloralina; flumetsulam; flumeturona; flumiclorac y sus ésteres (por ejemplo, éster de pentilo, S-23031); flumioxazina (S-482); flumipropina; flupoxam (KNW-739); fluorodifen; fluoroglicofen-etilo; flupropacilo (UBIC-4243); fluridona; fluorocloridona; fluoroxipir; flurtamona; flutiacet metilo (KIH-9201), fomesafen; fosamina; furiloxifen; glufosinato; glifosato; halosafen; halosulfurona y sus ésteres (por ejemplo, éster de metilo, NC-319); haloxifop y sus ésteres; haloxifop-P (= R-haloxifop) y sus ésteres; hexazinona; imazametabenz-metilo; imazamox (AC-299263), imazapir; imazaquina y sales tales como la sal de amonio; imazapic; imazetapir; imazosulfurona; ioxinilo; isocarbamida; isopropalina; isotroturona; isourona; isoxaben; isoxapirifop; karbutilato; lactofen; lenacilo; linurona; MCPA; MCPB; mecoprop; mefenacet; mefluidida; metamitrona; metazaclor; metabenziazurona; metam; metazol; metoxifenona; metildimrona; metobenzurona, Mesosulfurona-metilo, mesosulfurona-metilo (documento WO 95/10507); meto-bromurona; metolaclor; S-metolaclor, metosulam (XRD 511); metoxurona; metribuzina; hidrazida maleica; molinato; monalida; monocarbamida dihidrogenosulfato; monolinurona; monurona; MT 128, es decir 6-cloro-N-(3-cloro-2-propenil)-5-metil-N-fenil-3-piridazinamina; MT 5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)-fenil]-2-metilpentanamida; foramsulfurona (documento WO 95/01344); naproanilida; napropamida; naptalam; NC 310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazol; neburona; nipiraclofen; nitalina; nitrofen; nitrofluorofen; norflurazona; orbencarb; orizalina; oxadiargilo (RP-020630); oxadiazona; oxaziclomefona (MY-100), oxifluorfen; paraquat; pebulato; pendimetalina; pentoxazona (KPP-314), perfluidona; fenisofam; fenmedifam; picloram; pinoxaden; piperofos; piributicarb; pirifenop-butilo; pretilaclor; prociazina; prodiamina; profluralina; proglinazina-etilo; prometona; prometrina; propaclor; propanilo; propaquizafop y sus ésteres; propazina; profam; propisoclor; propizamida; prosulfalina; prosulfocarb; prinaclor; piraflufen-etilo (ET-751), cloridazona; pirazoxifen; piribenzoxima, piridato; piriminobac-metilo (KIH-6127), piritiobac (KIH-2031); piroxofop y sus ésteres (por ejemplo, éster de propargilo); quinclorac; quinmerac; quizalofop, quizalofop y quizalofop-P y sus derivados de éster, por ejemplo quizalofop-etilo; quizalofop-P-tefurilo y -etilo; S 275, es decir 2-[4-cloro-2-fluoro-5-(2-propinilo)-fenil]-4,5,6,7-tetrahidro-2H-indazol; sebumetona; setoxidima; sidurona; simazina; simetrina; SN 106279, es decir ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico y éster de metilo de ácido 2-[[7-[2-cloro-4-(trifluoro-metil)-fenoxi]-2-naftalenil]-oxi]-propanoico; flazasulfurona (FMC-97285, F-6285); sulfazurona; glifosate-trimesio (ICI-A0224); TCA; tebutam (GCP-5544); tebutiurona; tepraloxidima (BAS-620H), terbacilo; terbucarb; terbuclor; terbumetona; terbutilazina; terbutrina; TFH 450, es decir N,N-dietil-3-[(2-etil-6-metilfenil)-sulfonyl]-1 H-1,2,4-triazol-1-carboxamida; tenilclor (NSK-850); tiazaflurona; tiazopir (Mon-13200); tiaziazimina (SN-124085); tiobencarb; tiocarbacilo; tralkoxidima; trialato; triazofenamida; triclopir; tridifano; trietazina; trifluralina; trimeturona; tsitodef; vernolato; WL 110547, es decir 5-fenoxi-1-[3-(trifluorometil)-fenil]-1 H-tetrazol; UBH-509; D-489; LS 82-556; KPP-300; KPP-421, MT-146, NC-324; butenaclor (KH-218); DPX-N8189; haloxifopetotilo (DOWCO-535); DK-8910; flumioxazina (V-53482); PP-600; MBH-001, amicarbazona, aminopiralida, beflubutamida, benzobiccliclona, benzofenap, benzfendizona, butafenacilo, clorfenprop, cloprop, daimurona, dicloroprop-P, dimepipeato, dimetenamida-P, fentrazamida, flamprop-M, fluazolato, indanofan, isoxaclorotol, isoxaflutol, MCPA-tioetilo, mecoprop-P, mesotriona, metamifop, penoxsulam, petoxamida, picolinafen, profluazol, profoxidima, piraclonilo, pirazolinato, piridafol, piriftalida, sulcotriona, tiazurona.

Siempre que en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención estén contenidos principios activos agroquímicos d), su parte en peso asciende a del 1 al 50 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso.

El contenido total de principios activos contenido en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención (suma de los componentes a) + d)) se encuentra preferentemente entre el 26 y el 97,9 % en peso, en particular entre el 50 y el 95 % en peso.

Como coadyuvantes y aditivos habituales (componente e)) pueden estar contenidos también en las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención por ejemplo: espesantes y agentes de tixotropía, agentes antideslizamiento, adherentes, agentes de penetración, conservantes y anticongelantes, antioxidantes, mediadores de disolución, cargas, soportes y colorantes, antiespumantes, inhibidores de la evaporación así como agentes que influyen en el valor del pH y la viscosidad. Son coadyuvantes y aditivos e) preferentes los adherentes y sustancias de soporte.

Los agentes adherentes pueden ser sustancias solubles en agua o dispersables en agua, por ejemplo, polímeros tales como homo- o copolímeros de monómeros que contienen grupos vinilo. Son ejemplos copolímeros de vinilpirrolidona y metacrilato de dimetilaminoetilo, de cloruro de vinilo y acetato de vinilo, de ácido propenosulfónico y

poli(acetato de vinilo) así como derivados parcialmente saponificados de los mismos así como dado el caso poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados y polivinilpirrolidonas. Se prefieren polímeros solubles en agua tales como poli(acetatos de vinilo) parcialmente saponificados o polivinilpirrolidonas, se prefieren en particular marcas de polivinilpirrolidona de las empresas BASF (por ejemplo, tipos de Luviskol[®] tales como Luviskol[®] K 17, Luviskol[®] K 30, Luviskol[®] K 60, Luviskol[®] K 80, Luviskol[®] K 90) o International Specialty Products (por ejemplo tipos de Agrimer[®] tales como Agrimer[®] 15, Agrimer[®] 30, Agrimer[®] 60, Agrimer[®] 90, Agrimer[®] XL, Agrimer[®] XLF, Agrimer[®] AT, Agrimer[®] ATF).

Las sustancias de soporte pueden ser, por ejemplo, sustancias solubles en agua o sustancias no solubles en agua, pero que se pueden moler tan finamente que pueden formar una dispersión acuosa en las condiciones correspondientes. Son sustancias de soporte preferentes las sustancias de soporte inorgánicas u orgánicas, por ejemplo, silicatos naturales y sintéticos, hidróxido de aluminio, calcita, sulfato de bario así como los carbonatos, citratos, óxidos, silicatos, estearatos, sulfatos y fosfatos del magnesio y/o del calcio, hidratos de carbono poliméricos, oligoméricos y monoméricos, por ejemplo, almidón o celulosa así como sus derivados sintéticos, copolímeros de acrilamida/ácido acrílico reticulados y sus sales, polivinilpirrolidonas reticuladas así como poli(acetatos de vinilo) dado el caso parcialmente saponificados. Se prefieren hidratos de carbono monoméricos u oligoméricos, por ejemplo, de una o dos unidades de azúcar, se prefieren en particular disacáridos tales como maltosa, sacarosa y lactosa.

Siempre que en las formaciones sólidas de acuerdo con la invención estén contenidos coadyuvantes y aditivos e), la parte en peso asciende a 0,1 al 50 % en peso, preferentemente del 1 al 25 % en peso.

Se prefieren formulaciones sólidas de acuerdo con la invención altamente cargadas con propoxicarbazona y/o sus sales a) que contienen:

a) del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso de propoxicarbazona (A5.1) y/o sus sales tales como la sal sódica (A5.2)

b) del 5 al 30 % en peso de uno o varios tensioactivos,

c) del 2 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 5 % en peso de agua,

d) opcionalmente del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 30 % en peso de uno o varios principios activos agroquímicos distintos de a),

e) opcionalmente del 0,1 al 25 % en peso de coadyuvantes y aditivos habituales distintos de b), en particular coadyuvantes y sustancias de soporte.

En una forma de realización particularmente preferente, la formulación sólida de acuerdo con la invención contiene

a) del 50 al 95 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso de propoxicarbazona (A5.1) y/o sus sales tales como la sal sódica (A5.2),

b1) del 5 al 20 % en peso de uno o varios dispersantes, en particular dispersantes poliméricos y aniónicos solubles en agua tales como poli(acrilatos o sulfatos de lignina,

b2) del 0,1 al 5 % en peso de uno o varios humectantes, en particular humectantes aniónicos monoméricos, tales como ácido mono- o dialquilnaftalensulfónico y sus sales,

c) del 2 al 5 % en peso de agua,

d) opcionalmente del 1 al 50 % en peso de uno o varios herbicidas o protectores distintos de a),

e1) del 0,1 al 25 % en peso de uno o varios agentes de adherencia, preferentemente agentes de adherencia solubles en agua, poliméricos y no iónicos tales como polivinilpirrolidonas,

e2) del 0,1 al 25 % en peso de una o varias sustancias de soporte, preferentemente hidratos de carbono monoméricos u oligoméricos tales como disacáridos.

Una variante de realización preferente consiste en que las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención son granulados que son solubles en agua y que se preparan mediante secado por pulverización, en particular mediante pulverización en lecho fluidizado. Los granulados presentan un tamaño de grano de $d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 220 \mu\text{m}$, $d_{50} \leq 350 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 310 \mu\text{m}$ y $d_{90} \leq 450 \mu\text{m}$, preferentemente $\leq 420 \mu\text{m}$.

Para la aplicación, las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención se pueden aplicar en forma sólida o se pueden traspasar dado el caso de forma habitual, por ejemplo, mediante agua en formulaciones líquidas tales como suspensiones, emulsiones, suspoemulsiones o soluciones. Puede ser ventajoso añadir a los caldos de pulverización obtenidos otros principios activos agroquímicos (por ejemplo, equivalentes de mezcla en tanque en forma de formulaciones correspondientes) y/o coadyuvantes y aditivos habituales para la aplicación, por ejemplo, aceites autoemulsionantes tales como aceites vegetales o aceites de parafina y/o fertilizantes. Por tanto, también son objeto de la presente invención los agentes herbicidas que se pueden obtener a partir de las formulaciones sólidas de acuerdo con la invención, por ejemplo, mediante disolución o dispersión en agua. Todas las formulaciones sólidas y líquidas mencionadas se denominan a continuación conjuntamente agentes herbicidas.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una eficacia herbicida excelente frente a un amplio espectro de plantas perjudiciales mono- y dicotiledóneas económicamente importantes. También son abarcadas bien las malezas perennes difíciles de combatir que brotan de rizomas, cepellones de raíz u otros órganos

permanentes. A este respecto se pueden esparcir los agentes, por ejemplo, en el procedimiento de presiembra, preemergencia o postemergencia. En particular se mencionan a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y dicotiledóneas que se pueden controlar mediante los agentes herbicidas de acuerdo con la invención sin que por la mención se deba realizar una limitación a determinadas especies.

5 Por parte de las especies de maleas monocotiledóneas se abarcan bien, 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 anual y por parte de las especies perennes *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies duraderas de *Cyperus*.

10 En las 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. tal 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., en el lado anual así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en las malezas perennes. Las plantas perjudiciales que aparecen en el arroz en las condiciones específicas de cultivo tales como, por ejemplo, *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* y *Cyperus* así mismo se combaten de forma excelente por los agentes de acuerdo con la invención.

Si los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se aplican antes de la germinación sobre la superficie de la tierra, se evita por completo la emergencia de los brotes de malezas o las malezas crecen hasta el estadio de monocotiledón, sin embargo, entonces detienen su crecimiento y finalmente mueren después del transcurso de tres a cuatro semanas por completo.

En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención sobre las partes verdes de las plantas en el procedimiento de postemergencia aparece así mismo muy rápidamente después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malezas quedan detenidas en el estadio de crecimiento existente en el momento de la aplicación o mueren por completo después de un cierto tiempo, de tal manera que de este modo se elimina muy rápida y duraderamente una concurrencia de maleza perjudicial para las plantas de cultivo.

Los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se caracterizan por un efecto herbicida que comienza rápidamente y que tiene una larga duración. La resistencia a la lluvia de los principios activos en las combinaciones de acuerdo con la invención por norma general es favorable. Como una ventaja particular tiene importancia que las dosificaciones usadas y eficaces en los agentes herbicidas de compuestos herbicidas se pueden ajustar tan reducidas que su efecto en el suelo es óptimamente reducido. De este modo, su empleo no solo se hace posible en los cultivos sensibles, sino que prácticamente se evitan las contaminaciones de aguas subterráneas. Gracias a la combinación de acuerdo con la invención de principios activos se posibilita una considerable reducción de la dosis de aplicación necesaria de los principios activos.

Las propiedades y ventajas mencionadas son de utilidad en la lucha práctica contra las malezas para mantener los cultivos agrícolas libres de plantas indeseadas concurrentes y, por tanto, asegurar y/o aumentar con ello los rendimientos cualitativa y cuantitativamente. El estándar técnico se supera claramente mediante estos nuevos agentes en relación con las propiedades descritas.

A pesar de que los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan una actividad herbicida excelente frente a malezas mono- y dicotiledóneas, las plantas de cultivo de cultivos económicamente importantes, por ejemplo, cultivos dicotiledóneos, tales como soja, algodón, colza, remolacha azucarera o cultivos de gramíneas tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz o maíz se dañan solo de forma no esencial o no se dañan en absoluto. Los presentes compuestos por estos motivos son muy adecuados para combatir selectivamente el crecimiento indeseado de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantaciones decorativas.

Además, los agentes herbicidas de acuerdo con la invención presentan propiedades de regulación del crecimiento excelentes en plantas de cultivo. Intervienen de manera reguladora en el metabolismo propio de la planta y, con ello, se pueden emplear para influir de forma específica en los ingredientes de la planta y para facilitar la cosecha tal como, por ejemplo, desencadenando desecación y la detención del crecimiento. Además, también son adecuados para el control general y la inhibición de un crecimiento vegetativo indeseado sin matar a este respecto las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran papel en muchos cultivos mono- y dicotiledóneos, ya que por ello se puede reducir o evitar por completo el almacenamiento.

A causa de sus propiedades herbicidas y de regulación del crecimiento vegetal, los agentes herbicidas de acuerdo con la invención se pueden emplear también para combatir plantas perjudiciales en cultivos de plantas conocidas o modificadas mediante ingeniería genética a desarrollar en el futuro. Por norma general, las plantas transgénicas se caracterizan por propiedades particularmente ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados pesticidas, sobre todo determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o patógenos de enfermedades de plantas tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades particulares se refieren, por ejemplo, al producto de la cosecha en relación con la cantidad, calidad, capacidad de almacenamiento, composición e independientes especiales. Así se conocen plantas

transgénicas con un mayor contenido de almidón o una calidad modificada del almidón o aquellas con una composición diferente de ácidos grasos del producto de la cosecha.

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

10 En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas de acuerdo con la invención en los cultivos transgénicos aparecen, aparte de los efectos que se pueden observar en otros cultivos frente a plantas perjudiciales, con frecuencia, efectos que son específicos de la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo, un espectro modificado o especialmente ampliado de malezas que se puede combatir, dosis de aplicación modificadas que se pueden emplear para la aplicación, preferentemente una buena capacidad de combinación con los herbicidas frente a los cuales es resistente el cultivo transgénico así como la influencia en el crecimiento y el rendimiento de las plantas de cultivo transgénicas.

15 Además, es objeto de la presente invención también un procedimiento para combatir un crecimiento vegetal indeseado, preferentemente en plantas de cultivo tales como cereales (por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de forma particularmente preferente en cultivos monocotiledóneos tales como cereales, por ejemplo, trigo, cebada, centeno, avena, cruces de los mismos tales como triticale, arroz, maíz y mijo, aplicándose uno o varios agentes herbicidas de acuerdo con la invención sobre las plantas perjudiciales, partes de las plantas, semillas de las plantas o sobre el área sobre la que crecen las plantas, por ejemplo, el área de cultivo.

Los cultivos de plantas también se pueden haber modificado mediante ingeniería genética o haberse obtenido mediante selección de mutación y preferentemente son tolerantes frente a inhibidores de acetolactato sintasa (ALS).

25 La formulación sólida de la presente invención presenta una estabilidad química excelente durante la preparación y el almacenamiento. Además, la formulación sólida presenta una estabilidad física excelente, una buena capacidad de aplicación y comodidad para el usuario así como una elevada eficacia biológica y selectividad.

Ejemplos

1. Preparación de una formulación sólida

30 La preparación se realiza al disolver o dispersar las cantidades indicadas en las Tablas 1 y 2 de los constituyentes distintos de agua en agua. Los constituyentes b1, b2), e1), e2) se corresponden, a este respecto, con los componentes b1, b2), e1), e2) mencionados como preferentes en la descripción. La mezcla producida contiene del 20 al 80 % en peso de agua. Para conseguir el contenido de agua de al menos el 2 % en peso se determina entonces con los parámetros dados de procedimiento y de instalación mediante creación de una curva de secado el tiempo de secado necesario de la forma habitual para el experto. A continuación, la mezcla se traspasa mediante un granulador de lecho fluidizado disponible en el mercado con el tiempo de secado determinado previamente a granulados solubles en agua.

Tabla 1: ejemplo comparativo

		A
		% en peso
a)	Propoxicarbazona sódica	71,43
b1)	Dispersante	14,63
b2)	Humectante	0,24
c)	Agua	0,73
e1)	Sustancia de soporte	8,09
e2)	Agente de adherencia	4,88

40 Tabla 2: ejemplos de acuerdo con la invención:

		B	C
		% en peso	% en peso
a)	Propoxicarbazona sódica	71,43	71,43
b1)	Dispersante	14,61	14,30
b2)	Humectante	0,24	0,24

(continuación)

	B	C
	% en peso	% en peso
c) Agua	2,70	4,90
e1) Sustancia de soporte	6,15	4,36
e2) Agente de adherencia	4,87	4,77

2. Ensayo de aplicación

5 Se introducen 200 g de los granulados preparados de acuerdo con el Ejemplo 1 rápidamente en 500 ml de agua con 18 °C de temperatura y 342 ppm de dureza de agua y se agita durante 10 segundos con una varilla de madera. Se deja actuar durante 50 segundos, se continúa agitando durante otros 10 segundos y se vierte de inmediato sobre un tamiz de 300 µm de 10 cm de diámetro (residuo 1). Se deja escurrir y se enjuaga de nuevo sin presión con 500 ml de agua (residuo 2). Los residuos de tamizado que han quedado se valoran en relación con la capacidad de aplicación de los respectivos granulados. Los resultados están representados en la siguiente Tabla 3.

10 Tabla 3

	Residuo 1	Residuo 2
Ejemplo comparativo (1A)	Revestimiento grueso pastoso	El revestimiento no se disuelve y forma grumos gruesos (no humectados en el interior)
Ejemplo de acuerdo con la invención (1B)	Revestimiento delgado uniforme	El revestimiento se disuelve
Ejemplo de acuerdo con la invención (1C)	Revestimiento delgado uniforme	El revestimiento se disuelve

15 Se puede ver que el granulado con un reducido contenido de agua (ejemplo comparativo, Tabla 1) tiende a la obturación del tamiz y la formación de grumos, lo que es desventajoso en cuanto a la técnica de aplicación, en particular en el caso del uso de esclusas de inyección. Por el contrario, los granulados de acuerdo con la invención se pueden aplicar sin problemas.

3. Prueba de vaciado

20 Una botella de plástico de COEX (material: polietileno/poliamida) se carga con los granulados preparados en los Ejemplos 1 (A, B y C). A continuación, los granulados, para preparar una suspensión, se vacían en agua. Durante el vaciado del granulado preparado en el Ejemplo 1A (ejemplo comparativo) quedan cantidades significativas en la botella de plástico y aparece una intensa generación de polvo. Las botellas de plástico con los granulados preparados en los Ejemplos 1B y 1C (ejemplos de acuerdo con la invención), por el contrario, se pueden vaciar por completo y no es perceptible generación alguna de polvo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para combatir plantas perjudiciales en el que se aplica una cantidad eficaz de una formulación sólida que contiene
 - 5 a) propoxicarbazona y/o sus sales,
 - b) uno o varios tensioactivos y
 - c) al menos un 2 % en peso de aguasobre las plantas perjudiciales, partes de las plantas, semillas de plantas, el área sobre la que crecen las plantas.
2. Uso de una formulación sólida que contiene
 - 10 a) propoxicarbazona y/o sus sales,
 - b) uno o varios tensioactivos y
 - c) al menos un 2 % en peso de aguapara combatir plantas perjudiciales.
3. Formulación sólida compuesta de granulados solubles en agua que contiene
 - 15 a) propoxicarbazona y/o sus sales,
 - b) uno o varios tensioactivos y
 - c) al menos un 2 % en peso de aguay presentando los granulados un tamaño de grano de $d_{10} \leq 250 \mu\text{m}$, $d_{50} \leq 350 \mu\text{m}$ y $d_{90} \leq 450 \mu\text{m}$.
4. Formulación sólida de acuerdo con la reivindicación 3, en la que está contenida, como componente a), propoxicarbazona sódica.
- 20 5. Formulación sólida de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en donde están contenidos, como componente b), uno o varios tensioactivos del grupo de los dispersantes, emulsionantes y humectantes.
6. Formulación sólida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 a 5, en donde está contenido, como componente c), del 2 al 10 % en peso de agua.
- 25 7. Formulación sólida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 a 6, en donde están contenidos, como componente d), uno o varios principios activos agroquímicos distintos de a).
8. Formulación sólida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 a 7, en donde están contenidos, como componente e), uno o varios coadyuvantes y aditivos habituales distintos de b), preferentemente del grupo de los agentes de adherencia y sustancias de soporte.
- 30 9. Uso de una formulación sólida de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 a 8 para la preparación de un agente herbicida.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el agente herbicida es una suspensión, una emulsión, una suspoemulsión o una solución.