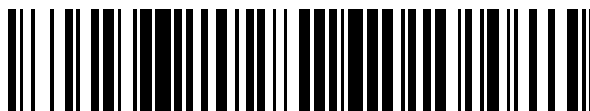


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 489**

51 Int. Cl.:

<b>A01N 25/04</b>	(2006.01)	<b>A01N 39/02</b>	(2006.01)
<b>A01N 47/36</b>	(2006.01)	<b>A01N 37/48</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/40</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/653</b>	(2006.01)
<b>A01N 43/60</b>	(2006.01)	<b>A01N 41/10</b>	(2006.01)
<b>A01N 57/20</b>	(2006.01)	<b>A01N 43/80</b>	(2006.01)
<b>A01N 39/04</b>	(2006.01)		
<b>A01N 37/10</b>	(2006.01)		
<b>A01N 43/90</b>	(2006.01)		
<b>A01N 47/30</b>	(2006.01)		
<b>A01N 37/40</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2008 PCT/EP2008/004242**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2009 WO09152827**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2008 E 08758826 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2326169**

54 Título: **Concentrados en suspensión en aceite de sulfonilureas y combinaciones con fluroxipir u otros productos agroquímicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.04.2017**

73 Titular/es:  
**GAT MICROENCAPSULATION GMBH (100.0%)  
Gewerbezone 1  
2490 Ebenfurth, AT**

72 Inventor/es:  
**CASAÑA GINER, VICTOR;  
GIMENO SIERRA, BÁRBARA y  
GIMENO SIERRA, MIGUEL**

74 Agente/Representante:  
**SOLER LERMA, Santiago**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 609 489 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**

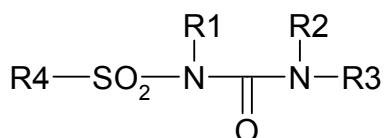
CONCENTRADOS EN SUSPENSIÓN EN ACEITE DE SULFONILUREAS Y COMBINACIONES CON FLUROXIPIR U OTROS PRODUCTOS AGROQUÍMICOS

**Campo de la invención**

- 5 Formulaciones herbicidas que contienen sulfonilureas en forma de cristales como sistema de suspensión en aceite o de dispersión en aceite, en particular concentrados en suspensión ("CS" o los "CS") y suspoemulsiones ("SE" o las "SE") cuando se combinan con otros productos agroquímicos, y procedimiento de fabricación de las mismas.

**Antecedentes**

- 10 Las sulfonilureas (se usará como término idéntico "sulfonamidas" a través de este texto o también se denominarán las "SU" o igualmente "SU") son otra clase de herbicidas con actividad biológica diferente a fluroxipir y también bioquímica diferente, caracterizadas por la estructura



que une directa o indirectamente dos anillos aromáticos (sustituidos) y/o heterocíclicos (sustituidos).

- 15 Básicamente son inhibidores de la síntesis de aminoácidos (de la acetolactato sintasa), previniendo la mayoría de ellos la síntesis de valina e isoleucina y afectando al crecimiento y división celular. En algunos casos (como para nicosulfurón), la selectividad en algunos cultivos, maíz, deriva de la glucosilación y 5-hidroxilación de pirimidina mediada por P450. Se absorben por las hojas y raíces con translocación a través de la planta, especialmente en los meristemos. Normalmente no evitan la germinación, pero en el desarrollo adicional se ve seriamente afectado por las malas hierbas objetivo. Se presentan comercialmente en forma de éteres alquílicos inferiores y ésteres de fenilo o núcleo heterocíclico. En la presente invención, el término sulfonilurea comprende las moléculas no derivatizadas, así como los ésteres y éteres mencionados anteriormente (por ejemplo, por tifensulfurón, se hace referencia al mismo tiempo a tifensulfurón-metilo o a cualquier forma activa conocida correspondiente de dichos isómeros de las SU).
- 20
- 25 La absorción a través de las raíces está limitada en la medida en que las SU no son muy estables (ni siquiera en la forma envasada, lista para comprar), y en particular, en las condiciones del suelo. Por lo tanto, la mayor parte de la absorción se realiza por las partes aéreas, más concretamente por las hojas. Para lograr la absorción apropiada de las SU por las plantas se han tomado diferentes estrategias.
- 30 El documento WO 01/30156 divulga A1 (ver resumen y la pág. 4, 1. 1-24, pág. 28, 1. 14-20, y el concentrado en suspensión 3 de la tabla 1 en la pág. 31) concentrados en suspensión no acuosa estables que contienen a) una sulfonilurea herbicida en forma suspendida; b) uno o más sustancias activas que se disuelven parcial o totalmente en el componente c); c) un disolvente orgánico o mezcla de disolventes; d) uno o más

emulsionantes no iónicos; e) opcionalmente uno o más emulsionantes iónicos; y f) opcionalmente, uno o más agentes espesantes o agentes tixotrópicos.

5 El documento US 6,482,772 reivindica el uso de alquilpoliglucósidos al 1-50 % en peso (en este texto, % se refiere al porcentaje en peso) para un amplio grupo de SU. Los documentos EP 313317 y EP 554015 abordan el uso de aceites vegetales como la única característica técnica necesaria que mejora las formulaciones de SU en relación con la técnica anterior, similar al documento JP 63/023806. Los aceites naturales epoxidados para las SU se reivindican en el documento JP 08/104603. Algunas soluciones comerciales para mejorar la absorción (y mantener la estabilidad de la SU) se basan en paquetes dobles compuestos de un envase separado con los adyuvantes apropiados que se van a mezclar en el depósito de pulverización por separado del "envase que contiene SU básicas", denominadas formulaciones de "mezcla en depósito". Esta solución, obviamente, no es preferente por razones industriales y económicas. Dichos envases secundarios contienen humectantes altamente concentrados como alcoholes inferiores, amina de sebo etoxilada, alcoholes o fenoles etoxilados, aminas de sebo, etc.

15 Un objetivo de la invención es proporcionar un concentrado en suspensión de SU que ya tenga incorporado todos los coformulantes necesarios para una actividad herbicida apropiada, la formulación es fisicoquímicamente estable, tiene buenas propiedades de emulsión/dispersión y la propia molécula de SU también es estable en la prueba habitual de estabilidad acelerada (2 semanas a 54 °C), por lo general representativa de la estabilidad de conservación durante 2 años.

20 Fluroxipir, con el n.º CAS [69377-81-7] y el nombre IUPAC ácido 4-amino-3,5-dicloro-6fluoro-2-piridinil)oxi]acético, es un herbicida representativo que tiene actividad de auxina e imita al ácido indolilacético. Fluroxipir se usa normalmente en forma de éster, aunque la actividad herbicida se atribuye a nivel molecular a la forma de ácido libre. Preferentemente, los derivados de fluroxipir son éster 2-butoxi-1-metiletilílico con n.º CAS [154486-27-8], éster 1-metilheptílico (también designado "meptilo" con n.º CAS [81406-37-3]. Al igual que en el caso de las SU, la presente invención se aplica a cualquier forma activa (isómero) de fluroxipir, ya que cuando los derivados son solubles en aceite, en aceite se preparan como SE, y si son insolubles en aceite (por ejemplo, sales) se pueden suspender en aceite (CS) mezclados con las SU, esta salvedad es aplicable a todos los ingredientes activos mencionados en el presente documento.

30 Una de las primeras divulgaciones del fluroxipir como un modo de realización de una fórmula Markush se hizo en los documentos US 1971-166257 y US 1973-342783 (McGregor et al, Dow Chemical Co., 1971), aunque en el manual de referencia de ePesticide, (BCPC, 2003, ISBN 1-901396-34-7) otra referencia de hasta 1983 aparece como primera divulgación pública. Dichos documentos de EE. UU. describen la actividad de derivados del ácido piridiloxiacético útiles como herbicida de posemergencia (contra la mijera) y el bleado; también como herbicidas de preemergencia contra el cadillo.

35 El problema de encontrar humectantes adecuados, agentes de suspensión, etc. también es similar para el caso de fluroxipir. Las formulaciones comerciales de fluroxipir, como Starane® (Dow), que contienen a partir de 2008 en Europa un disolvente necesario para la absorción, bajo la sombra de retirada del mercado como es la N-metilpirrolidona (por sospecha de agente cancerígeno), incluso aunque este producto químico peligroso aún se use en muchas otras formulaciones-, disolventes de nafta y polisorbitano, entre otros, tensioactivos.

Dado que fluroxipir y las SU son química y biológicamente diferentes, e incluso de manera más importante fisicoquímicamente diferentes (propiedades de solubilidad, presión de vapor, punto de fusión, etc., diferentes), la formulación de ambas clases juntas es, evidentemente, un reto: la dificultad principal es hacer una formulación en la que las SU sean estables, no se aglomeren o exuden y al mismo tiempo la SE de SU y fluroxipir tenga propiedades óptimas de emulsificación. El interés de la combinación de ambas clases de herbicidas en un solo envase tiene enormes ventajas frente a las combinaciones actuales ya presentes en el mercado, especialmente en el campo de los cultivos de cereales. Es precisamente la dificultad en la formulación de ambos ingredientes activos en la misma formulación, de manera que permita una forma de un "solo envase", lo que previene que esta combinación esté en el mercado.

Originalmente, la intención de los autores de la presente invención era proporcionar suspoemulsiones (SE) de SU y fluroxipir adecuadas, todavía no existentes para el control de las malas hierbas en los cereales. Sin embargo, la aplicabilidad de la presente invención no es sorprendentemente solo adecuada para fluroxipir, sino más bien para una variedad de herbicidas que son solubles en el/los aceite(s) usados para suspender las SU, por lo tanto, ampliando los usos en otros cultivos o contra otras malas hierbas. Por supuesto, la presente invención se puede aplicar para mejorar las formulaciones existentes de SU en forma de CS (sistemas de suspensión en aceite o de dispersión en aceite). Los autores de la presente invención han demostrado positivamente que las ventajas de las suspoemulsiones divulgadas en el presente documento son también aplicables a los herbicidas del grupo de ureas que afectan al fotosistema II (isoproturón) y también hidroxinitrilos que, además, inhiben la fosforilación oxidativa (bromoxinil, ioxinil), difeniléteres que inhiben la actividad de la protoporfirinógeno oxidasa (lactofén), piridincarboxamidas con inhibición de fitoeno desaturasa (diflufenicán), inhibidores de la p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa (mesotriona, isoxaflutol) y ariloxifenoxipropionatos que inhiben la acetil CoA carboxilasa (quizalofop-P-etilo), entre otras clases de productos agroquímicos.

Se deduce que si la combinación de las SU con las diferentes clases de herbicidas en la forma propuesta en la presente invención es eficaz, entonces cualquier herbicida que sea soluble en el aceite que suspenda la(s) SU es también adecuado para beneficio de la presente invención. También es obvio que los ingredientes solubles en aceite que se pueden incorporar en la suspoemulsión (por ejemplo, herbicidas, protectores de herbicidas, fungicidas, bactericidas, insecticidas, antialimentarios de insectos, feromonas, acaricidas, miticidas, nematocidas, reguladores del crecimiento vegetal y fertilizantes foliares orgánicos o inorgánicos, etc.) se benefician asimismo de las propiedades de la suspoemulsión divulgada en el presente documento.

Si bien cada uno de los herbicidas mencionados tiene sus necesidades relativas "propias" con respecto a emulsionantes o humectantes apropiados (un humectante es químicamente también un tensioactivo o emulsionante, usándose estos dos últimos términos como sinónimos) estas necesidades pueden conciliarse apropiadamente de acuerdo con la presente invención, mediante el incremento de la cantidad del tipo deseado de emulsionantes presentes en la formulación final. Por ejemplo, la necesidad conocida de los ariloxifenoxipropionatos (herbicidas "fop") de alto contenido en alcoxilatos de alcoholes grasos (que varían desde un 10 % hasta un 40 % en la formulación final) se puede lograr incrementando este tipo de tensioactivo, que por otra parte, se necesita para la suspensión apropiada y la actividad de las SU de acuerdo con las suspoemulsiones de la presente invención. El experto en la técnica reducirá proporcionalmente la cantidad

total de coformulantes (de los ejemplos como primera opción) para acomodar las necesidades de cualquier producto agroquímico particular.

Por lo tanto, el primer objetivo de la invención es proporcionar una estabilización de suspensiones no acuosas de SU, en el sentido de obtener una suspensión estable, en la que el/los ingrediente (s) activo(s) no esté(n) floculado(s) o distribuidos no homogéneamente con el envejecimiento. Los autores de la presente invención abordan formulaciones de SU en el documento EP-A 1844653, pero en la forma de gránulos dispersables en agua (WG). El documento EP-B 420497 aborda este problema mediante la adición de un polímero soluble en agua o hinchable en agua (por ejemplo, propilenglicol, polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo) y un disolvente prótico. Como se menciona en el presente documento, el procedimiento común para la estabilización es añadir espesantes o agentes de suspensión para incrementar la viscosidad.

Se ha observado que solo con la adición de este tipo de coformulantes, la estabilidad de la suspensión se ve comprometida con la vertibilidad de la suspensión. En otras palabras, si la cantidad de agentes de suspensión (como arcillas, bentonitas, esmectitas, etc.) se incrementa para evitar el exudado, sin atender a la composición particular de otros tensioactivos, la estabilidad no se mejora mucho; para obtener una SU correctamente suspendida, la cantidad de arcilla que debe usarse es tan alta que la viscosidad de la suspensión hace que para el agricultor sea muy difícil (o imposible) vaciar completamente la fumigadora con el herbicida, o al menos lo que se requiera por las normas internacionales de la FAO/OMS. Esta también se aborda en la invención, en la que se resuelve también el problema de la vertibilidad.

De acuerdo con el documento EP-B 420 497, otro problema también es relevante para las suspensiones: el hecho de que después de la dilución en agua en los depósitos de pulverización, la formulación no se aglomere y no bloquee las boquillas. Las suspensiones estabilizadas del documento EP-B 420 497 no comprometen el rendimiento. Dichos concentrados en suspensión instantáneos se pueden verter y dispersar en agua usando poca o mínima agitación. Las dispersiones acuosas obtenidas mediante la adición de los concentrados al agua pueden pulverizarse a través de boquillas de pulverización convencionales en las que pantallas con mallas de 50 preceden a cada boquilla para protegerla del bloqueo. Las dispersiones tienen poca tendencia a formar películas en agua, pudiendo taponar también las películas las pantallas de las boquillas: El documento EP-B 420 497 resuelve este problema añadiendo polímeros hinchables en agua, que al mismo tiempo se ven afectados por la presencia de disolventes próticos que interactúan con dichos polímeros hinchables en agua. La lógica en esta solución es obvia, ya que dichos polímeros forman películas que evitan la floculación de los cristales suspendidos. Se ha inventado una suspensión que, incluso sin la presencia de dichos polímeros hinchables en agua, no causa ningún problema de bloqueo de las boquillas, gracias a la presencia muy eficaz de una combinación de determinados ingredientes activos de superficie (tensioactivos) y un espesante, que no solo mantienen la suspensión estable en presencia del aceite, sino también en la mezcla de pulverización. Digno de mención, mientras que se conocen las propiedades de formación de películas de los polímeros hinchables en agua, y también, su capacidad de interactuar con disolventes próticos, e incluso se conoce su capacidad para formar una película protectora alrededor de los cristales suspendidos, es impredecible saber cómo deben seleccionarse estos polímeros para que trabajen junto con los otros ingredientes de la formulación, ya que la química de la formulación es extremadamente

compleja. Una desventaja de la estrategia de la técnica anterior es que la presencia de agua puede provocar la hidrólisis de las SU activas.

5 Se ha adoptado un enfoque diferente que se basa en la estabilización a través de la selección de los tensioactivos, con una química tan compleja como las propiedades de formación de películas conocidas de los polímeros del documento EP-B 420497.

10 La selección de los emulsionantes, tensioactivos, humectantes, agentes dispersantes es un objetivo de algunos libros de texto generales en los que se describen los principios generales de la química. Gran parte de la literatura sobre sistemas tensioactivos se basa en diagramas ternarios de mezcla de tensioactivos/disolventes (por ejemplo, cómo se emulsifica el hexano en agua de acuerdo con la variación de dos tensioactivos determinados) que ni siquiera se pueden describir matemáticamente de manera exacta (ya que otros parámetros como la temperatura influyen en dichos diagramas). Hasta la fecha, es imposible predecir, por ejemplo, la separación de aceite que una mezcla de un derivado de aceite de ricino y un derivado de alcohol graso en un aceite parafínico en el que se dispersa una SU: solo el ensayo experimental puede responder a esta pregunta. La inventiva para encontrar soluciones adecuadas no es una cuestión de "suerte",  
15 ya que la cantidad de combinaciones que hay que probar para encontrar una solución están en el intervalo de miles de millones y más. Es bien conocido en la técnica que tensioactivos están disponibles para el experto en la técnica, sus propiedades como entidades individuales, pero ningún químico de formulación se podría atrever a sugerir que de acuerdo con la información disponible *a priori* la selección de los tensioactivos es algo evidente. En menor grado, la selección de los tensioactivos que logran simultáneamente los siguientes  
20 objetivos:

- i) Contribuir a evitar el exudado y la floculación de un ingrediente activo suspendido, en concreto, la estabilidad fisicoquímica de los cristales suspendidos durante el tiempo de conservación de una formulación herbicida.
- ii) Permitir una emulsificación del aceite que contiene los cristales en el agua que el agricultor aplicará  
25 en el campo, siendo estables dichas emulsiones y previniendo la formación de grumos bloqueen las boquillas de los pulverizadores.
- iii) Cumplir con los requisitos de vertibilidad de dicho producto industrial envasado.
- iv) Superar un procedimiento de temperatura/presión de la molienda sin perder sus propiedades conocidas (sin cambio de estructura).
- 30 v) Actuar conjuntamente con otros ingredientes de la formulación de química muy diferente.
- vi) Tiene una actividad biológica apropiada, por ejemplo, propiedades de tensión superficial adecuadas para que el ingrediente activo se absorba apropiadamente a través de las hojas de la planta objetivo, y no siendo ningún coformulante fitotóxico.

- vii) Además, y el objetivo especial de la presente invención, que dichos emulsionantes tienen capacidad de hacer un concentrado en emulsión estable de un grupo secundario de ingredientes activos no suspendidos, en lugar de disueltos, en el aceite; de hecho, para conseguir una suspoemulsión estable
- viii) Y dicha suspoemulsión de vii) cumple al mismo tiempo con i) a vi)
- 5 Estos problemas se resuelven mediante la presente invención por medio de la formulación de un concentrado en suspensión (con la sorprendente capacidad de ser además la matriz para un ingrediente activo emulsionado adicionalmente soluble en aceite) con estas características:
- a. al menos una sulfonilurea herbicida
  - b. un aceite o mezcla de aceites; en la que la solubilidad de la sulfonilurea es de menos de 10 g/kg
  - c. al menos un dispersante soluble en aceite del tipo copolímero de bloque no iónico
  - d. al menos un humectante del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado
  - e. un alquil C6-C18 bencenosulfónico, o sales alcalinas y/o alcalinotérreas del mismo
  - f. al menos un agente de suspensión.
- 10
- 15 La suposición de que en el contexto de la presente invención, la selección de los tensioactivos es "conocida por el experto en la técnica", no tiene ninguna base teórica (es más, la formulación es una técnica más que una ciencia, debido a su extrema complejidad). El experto en la técnica se queda perplejo cuando tiene que seleccionar los tensioactivos entre cientos de candidatos, sin ninguna indicación de cómo interactuaría un emulsionante con un agente de suspensión (generalmente arcillas o material inorgánico) y una SU suspendida
- 20 y un aceite y otro tensioactivo para resolver los problemas mencionados anteriormente.
- Es evidente que los autores de la presente invención han usado coformulantes industrialmente disponibles, y no solo esto, deben estar también aprobados para su uso en la agricultura, para la realización de la invención. Por lo tanto, no es sorprendente que, cuando se toman individualmente, los coformulantes mencionados en la presente invención se han citado anteriormente para otros muchos concentrados en suspensión, o incluso
- 25 algunos de ellos para concentrados de SU, pero, lo que es esencial es que los componentes de nuestras formulaciones nunca se han divulgado juntos para formar una formulación unitaria que resuelva los problemas ya mencionados. No hay manera predecible, una vía que no implique cientos de ensayos (igual de predecible como exitosa) para terminar con la combinación de las características de a a f.
- Hay que señalar, además, que un beneficio de la presente invención sobre la técnica anterior de los
- 30 concentrados en suspensión ya descrito en la técnica anterior es que una composición válida como un concentrado en suspensión de SU es sorprendente igualmente válida como matriz de primera clase de una suspoemulsión, en concreto, cuando en el procedimiento de hacer el SC de SU, se añade un producto agroquímico adicional soluble en aceite, la SE resultante tiene muy buenas propiedades, tanto desde el lado de estabilidad fisicoquímica como en el lado de actividad biológica. Merece la pena disponer de esta única

ventaja para fines industriales, dado que un procedimiento de concentrado en suspensión de producción puede estar casi adaptado de manera inalterada a la producción de suspoemulsiones. También hay que señalar que este hecho por sí solo otorga un grado de inventiva (teóricamente y en escala de laboratorio, es evidente que un procedimiento de SE se puede adaptar a un procedimiento de CS, pero industrialmente no, y prueba es que dichos procedimientos intercambiables de SC a SE no existen a escala industrial) no se aborda en ningún otro documento anterior sobre los SC de SU.

### Descripción de la invención

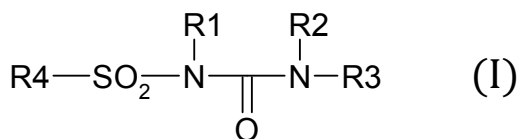
Mientras que el propósito de los autores de la presente invención al realizar la presente invención fue proporcionar una formulación estable de productos agroquímicos mantenimiento la integridad de los ingredientes activos (i, ia1, ia2, etc.) y teniendo dicha formulación una actividad herbicida adecuada, el alcance de la protección de la presente patente se entenderá como CS o SE en las que hay al menos un ingrediente activo insoluble en aceite (ia2) y, opcionalmente, concentrados en emulsión de ingredientes solubles en aceite ia1. La enseñanza de la invención se puede aplicar a otros "ia" no mencionados explícitamente en el presente documento, incluso para los ingredientes activos que se pueden inventar en el futuro, con la condición de que para el experto en formulación, la enseñanza de la presente invención sea claramente útil para tratar con dichos ingredientes activos (por ejemplo, en virtud de la semejanza química de los "ia" divulgados en el presente documento).

A lo largo de toda la invención, la mención de un solo componente, cuando se describen los problemas generales, es válida para una mezcla de componentes de la misma categoría. Por ejemplo, la existencia de un ingrediente activo (a continuación, en el presente documento, ia) disuelto en la fase oleosa, se debe entender, así como la divulgación de una mezcla de varios ia solubles en dicho aceite y con actividad biológica apropiada. Lo mismo es válido para la fase oleosa (por ejemplo, mezclas de aceites vegetales y minerales, mezclas de diferentes tipos de aceites minerales, etc.).

En un modo de realización, la invención se refiere a un procedimiento novedoso de producción de la combinación de un concentrado en emulsión con el ingrediente activo ia1, y como dispersión en aceite de un ingrediente activo insoluble en aceite ia2. Los ia1 preferentes son ia solubles en aceite mineral o vegetal, ya sea derivatizado por medio de alquilación, por ejemplo, aceite de soja metilado, aceite de palma etilado/metilado, etc., y un ia2 preferente es cualquier ia insoluble en el mismo aceite mineral o vegetal que el usado para solubilizar ia1, estando al menos una SU en fase dispersa. El aceite mineral y/o vegetal y/o derivados de ambos se denominan a continuación en el presente documento como el "aceite" (también denominados de manera gramaticalmente correcto "aceites" en el caso de mezclas).

La invención se centra en ia1 que es fluroxipir y ia2 que es cualquier herbicida de SU, o mezcla de sulfonilureas, de fórmula (I), que son los compuestos (I):





en la que,

R1 es H, alquilo, alquilo halogenado, o anión (caso de las sales)

R2 es H, alquilo, alquilo halogenado, o anión (caso de la sal)

- 5 R3 es fenilo, fenilo halogenado, alquilfenilo, acilaminoalquilo, fenil-alquilo halogenado, alquilo halogenado, fenilo halogenado, carboxi y/o metoxi y/o etoxi y/o alquilo y/o hidroxilo y/o ciano y/o imino y/o nitro sustituido o no sustituido de 4 a 7 parcial o totalmente hidrogenados o anillo heterocíclico no hidrogenado, conteniendo dicho heterociclo uno o más átomos de S y/o N y/o y/u O

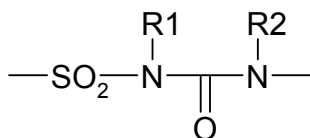
- 10 R3 es fenilo, fenilo halogenado, alquilfenilo, acilaminoalquilo, (alquil halogenado)fenilo-, (alquil halogenado)fenilo halogenado, carboxi y/o metoxi y/o etoxi y/o alquilo y/o hidroxilo y/o ciano y/o imino y/o nitro sustituido o no sustituido de 4 a 7 parcial o totalmente hidrogenados o anillo heterocíclico no hidrogenado, conteniendo dicho heterociclo uno o más átomos de S y/o N y/o y/o O

R2 y R4 (o R1 y el grupo alquilo SO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>) se pueden ciclar formando un anillo heterocíclico total o parcialmente hidrogenado o no hidrogenado, sustituido o no sustituido de 4 a 7.

- 15 Este último corresponde, por ejemplo, a las sulfonilureas (en realidad heterociclos de sulfonilcarbonilamino). flucarbazona y propoxicarbazona, que se desvían de la estructura general en la que esta ciclación no tiene lugar, pero que aún mantienen la actividad biológica característica de la mayoría de las SU que consiste en la inhibición de la síntesis de isoleucina y valina, o la inhibición de la acetolactato sintasa.

Por lo tanto, de una manera general, la invención se refiere a compuestos con la subestructura

20



con actividad herbicida basada en la inhibición de la acetolactasa sintasa, R1 y/o R2 que forma parte de un anillo o no, ya sea covalentemente neutral o en forma de sales.

- 25 Como se indicó anteriormente, los grupos R1 y R2 pueden ser hidrógeno, y cuando se desprotona la molécula, un contraión forma la sal correspondiente.

Como se menciona a continuación, en un modo de realización la invención se refiere a suspensiones de sulfonilureas, caracterizadas porque dichas CS contienen:

- a. al menos una SU herbicida
- b. un aceite o mezcla de aceites; en el que la solubilidad de la SU es inferior a 10 g/kg
- c. al menos un dispersante soluble en aceite del tipo copolímero de bloque ABA no iónico o un ácido graso policondensado
- 5 d. al menos un humectante del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado
- e. un ácido alquil C6-C18 bencenosulfónico, o sales alcalinas y/o alcalinotérricas del mismo
- f. al menos un agente de suspensión.

Si se hace referencia a intervalos deseados de los tensioactivos, esta suspensión comprende:

- a. al menos una sulfonilurea herbicida
- 10 b. un aceite o mezcla de aceites; en la que la solubilidad de la sulfonilurea es de menos de 10 g/kg
- c. al menos un dispersante soluble en aceite del copolímero de bloque de tipo no iónico o un ácido graso policondensado en un 0,1 a un 10 % en peso
- 15 d. al menos dos tensioactivos no iónicos del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado de en un 1 a un 40 % en peso y del tipo de aceite de ricino etoxilado en un al 1 a un 40 % en peso
- e. al menos un emulsionante iónico del tipo ácido alquil C6-C18 bencenosulfónico, o sales alcalinas y/o alcalinotérricas del mismo, en un 1 a un 35 % en peso
- f. al menos un agente de suspensión en un 0,01 a un 10 %.

20 Las cantidades exactas de cada coformulante se determinarán según la necesidad de la resistencia de ingrediente activo y las necesidades conocidas para una mejor absorción, y también la adición de otros coformulantes. Como una indicación para el experto en la técnica, los intervalos preferentes son: para los compuestos c.: de un 0,1 a un 10 %, para los compuestos d. (cada uno) de un 1 a un 40 %, para los compuestos e.: un 1-35 %, y los compuestos f: de un 0,01 a un 10 %. Las combinaciones específicas e intervalos preferentes se muestran en los ejemplos, así como el número preferente de moles etoxilados y/o propoxilados por molécula de tensioactivo.

30 Las SU a. son las que se hace referencia en las fórmulas generales anteriores, que incluyen de manera no limitante los compuestos: azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucarbazona, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, propoxicarbazona, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón,

triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón, tritosulfurón; y sales, éteres, ésteres de los mismos, en todas sus formas estereoisómeras.

Los compuestos comerciales preferentes (que hacen referencia a determinados éteres y ésteres) son: amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucarbazona-sodio, flupirsulfurón-metil-sodio, foramsulfurón, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, yodosulfurón-metil-sodio, mesosulfurón-metilo, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón-metilo, propoxicarbazona-sodio, prosulfurón, pirazosulfurón-metilo, rimsulfurón, sulfometuron-metilo, sulfosulfurón, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio, triflusulfurón- metilo, tritosulfurón.

10 El tamaño de los cristales estará dentro del tamaño de los concentrados en suspensión convencionales. Sin embargo, un tamaño de cristal preferente es de 1-15  $\mu\text{m}$ . Se recomienda particularmente un tamaño de cristal < 5  $\mu\text{m}$ . Dicho tamaño de cristal bajo ha demostrado ser conveniente para evitar la sedimentación y no es evidente que dicho intervalo se pueda conseguir fácilmente mediante molienda convencional sin destruir las propiedades de los coformulantes seleccionados. Para lograr dicho tamaño de partícula pequeño, se aplica a los coformulantes una alta tensión en términos de presión (también en la temperatura). Se ha visto sorprendentemente que dicha alta tensión no influye en la actividad de los coformulantes. Incluso al contrario, se ha encontrado que la mejor manera de preparar los concentrados en suspensión y las suspoemulsiones es moliendo todos los compuestos juntos, logrando un grado de homogeneidad muy alta sin comprometer la actividad de cada coformulante.

20 Los aceites usados para el propósito de la invención serán aquellos en los que las SU son esencialmente insolubles. Esto puede explicar una solubilidad de hasta 10 g/kg, cuando el concentrado en suspensión está altamente concentrado o hasta 1 g/kg (0,1 %) para las concentraciones habituales de los concentrados en suspensión de SU. Los aceites que se van a usar son disolventes de petróleo, hidrocarburos parafínicos, hidrocarburos aromáticos y no aromáticos, hidrocarburos aromáticos y no aromáticos halogenados, éteres aromáticos y no aromáticos, ésteres, amidas, cetonas, alcoholes; y otros aceites que incluyen pero no limitados a los aceites vegetales o aceites de silicio/fluorados y derivados de los mismos y mezclas de los mismos. El experto en la técnica que intente reproducir la invención debe tratar primero los disolventes usados en los ejemplos y reemplazar progresivamente en parte o por etapas los aceites divulgados explícitamente, con un cambio apropiado de la concentración del dispersante soluble en aceite si es necesario. Es un ejercicio fácil de comprobar (por ejemplo, la observación microscópica del tipo/color/forma del cristal) si, en caso de realizar la suspoemulsión de la invención, el ingrediente activo secundario se disuelve eficazmente en la mezcla total. Obviamente, las combinaciones de aceites en las que los ingredientes activos no se disuelven (en el caso de las SE) o suspenden (este último para las SU) como se desea, no son apropiadas. No hay sin embargo gran desventaja en tener en parte la SU disuelta en aceite.

35 Las siguientes mezclas se han encontrado especialmente convenientes:

- a. una mezcla de disolvente de nafta pesado y aceite isoparafínico; o

- b. una mezcla de aceite parafínico y aceite vegetal natural o un aceite vegetal hidrogenado o epoxidado o alquilado o saponificado.

La mezcla de disolventes a. es económicamente conveniente mientras que la mezcla b. es más segura para propósitos de toxicología. Se ha encontrado que el uso de aceite parafínico permite un mezclado más rápido de todos los ingredientes y particularmente una dispersión apropiada del agente de suspensión cuando para este propósito se eligen arcillas de tipo bentonita o derivados de la misma. Es por esta razón por lo que se recomienda hacer una suspensión de bentonita en aceite parafínico a aproximadamente un 5-15 % antes de la adición de la bentonita al resto de los ingredientes. Curiosamente, el uso de aceites parafínicos para la mejor activación de las bentonitas no está descrito en los catálogos de los fabricantes.

Otro modo de realización preferente es en el que el aceite es un aceite vegetal, preferentemente aceite de soja, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de arroz, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco, también cualquiera de los aceites mencionados en forma saponificada y/o alquilada (preferentemente metilada de etilada).

Mientras que muchos documentos de la técnica anterior hacen uso de agentes dispersantes inorgánicos para sistemas de suspensión en aceite o de dispersión en aceite, se prefiere el uso de agentes dispersantes orgánicos. Aunque es difícil encontrar un dispersante en aceite adecuado soluble en aceite que no comprometa una suspoemulsión que lo contiene, se ha encontrado que los copolímeros de bloque etoxilados y/o propoxilados proporcionan una buena dispersión de las SU. Un tipo representativo de estos dispersantes son Atlox<sup>®</sup> 4912, 4913, 4914 o el ácido graso policondensado Atlox<sup>®</sup> LP-1 (n.º CAS 548475-72-5), LP-2, 6-LP de Uniquema.

También se recomienda un dispersante en aceite secundario (o sustituir el mencionado anteriormente) cuando la SU no se dispersa correctamente. Para evaluar esto, se deberá hacer una mezcla de SU:aceite , de 45 partes: 50 partes, y luego se añade 1 parte del primer dispersante en aceite (por ejemplo, Atlox<sup>®</sup> LP-1). Debe alcanzarse una dispersión aceptable visible (sin embargo, no del todo perfecta, ya que esta prueba se realiza antes de la molienda, y por supuesto no es estable con el tiempo). Si no, se puede añadir otra 1 parte del dispersante secundario (como, por ejemplo, Atlox<sup>®</sup> 4914 con el n.º CAS 173717-47-0, de Uniquema). Una necesidad de un contenido de dispersante más alto se puede lograr hasta 7 partes de mezcla o dispersantes solubles en aceite individuales. Incluso si en esta etapa la dispersión está lejos de ser recomendable, la comprobación final debe ser al final del procedimiento, después de la molienda, y con todos los componentes presentes, ya que hay efectos sinérgicos con respecto a la actividad dispersante.

Las mezclas ternarias o más altas de los dispersantes pueden estar presentes, pero no son la primera elección para el experto en la técnica, por razones logísticas (menos ingredientes) y en aras de simplificar una mezcla ya compleja.

Con el fin de emulsionar la fase oleosa en agua antes de la aplicación en el campo, existe la necesidad de al menos dos tipos diferentes de tensioactivos. Además, esta necesidad se acentúa cuando la invención se realiza como una suspoemulsión, en la que el ia disuelto en el aceite tiene que ser perfectamente homogéneo.

Los autores de la presente invención han adoptado el enfoque de mejorar las características emulsionantes de la CS y la SE por medio de la selección de una mezcla de tensioactivos muy eficaz en el contexto de nuestra formulación que al mismo tiempo mejore la absorción foliar de los ingredientes activos. Por lo tanto, un primer tensioactivo se selecciona del grupo de tensioactivos que tienen actividad humectante (humectantes), mientras que al mismo tiempo proporcionen una buena emulsión, especialmente para nuestras SE. De los muchos tensioactivos disponibles que se han encontrado como humectantes y emulsionantes sorprendentemente eficaces son aquellos del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado. Son particularmente eficaces los alcoholes grasos de 2 a 45 moles propoxilados o etoxilados o etoxilados/propoxilados, y el más preferente es el alcohol estearílico de 15 moles, propoxilado. Este tipo de humectante/emulsionante muestra una mejora de la emulsión y actividad biológica del CS o la SE con la SE o el CS anteriormente divulgados.

Otra característica necesaria de la invención es la presencia de un aceite de ricino alcoxilado, preferentemente aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado de 32 a 60 moles. Mientras que se ha observado que el principal factor que dirige la actividad biológica del herbicida (en concreto, ayuda a penetrar en la planta) es la presencia del alcohol graso etoxilado y/o propoxilado, la presencia de aceite de ricino mejora mucho las propiedades de la emulsión del concentrado en suspensión, y lo más importante, la emulsión del ingrediente activo secundario que está presente cuando la presente invención se realiza mediante una suspoemulsión, en particular, cuando se usa fluroxipir como la secundario en combinación con las SU.

Una característica necesaria en la presente invención, además de los dos tensioactivos no iónicos de tipo alcohol graso y aceite de ricino anteriormente mencionados, es la presencia de un emulsionante iónico del tipo sal alquilbencenosulfónica, preferentemente en forma de sal de calcio o de sodio, también es posible como etanolamina o sales de amonio, en entre otras. Es preferente dodecibencenosulfonato de calcio o la sal de sodio correspondiente.

El número de moles es determinante para el equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) del tensioactivo. Los mejores resultados se logran cuando el tensioactivo adicional tiene un HLB de 7 a 14. El número preferente de moles de etoxilación y/o propoxilación es de 10 a 40, tanto para los propoxilatos de alcoholes grasos como para el aceite de ricino, y también para cualquier tensioactivo adicional presente en la composición.

Para el rendimiento de la invención lo que es importante con respecto a los emulsionantes es la presencia de etoxilatos y/o propoxilados de alcoholes grasos, etoxilados y/o propoxilados de aceite de ricino y el alquilbencenosulfonato en la forma descrita anteriormente. Sin embargo, cualquier otro tensioactivo se puede usar, en principio, en la medida en que esté presente no por encima del 10 al 15 %, ya que a dichas concentraciones más altas, el rendimiento de la invención puede verse comprometido. Dichos tensioactivos adicionales se seleccionan preferentemente de los habituales en la agricultura (por ejemplo, seleccionado de entre el catálogo de Uniquema o Rhodia, incorporado en el presente documento en su totalidad por referencia) y los que tienen un valor HLB de 6 a 14. El experto en la técnica que intente reproducir la invención primero debe tratar los emulsionantes divulgados explícitamente en el presente documento. La adición de otros tipos de tensioactivos debe realizarse partiendo de cantidades tan bajas como el 1 % e incrementando la cantidad (frente al aceite, por ejemplo) hasta que se observe un máximo en las propiedades de emulsificación (por ejemplo, el tamaño de partícula más pequeño medido con un clasificador de partículas por difracción láser, del

tipo Mastersizer<sup>®</sup>). Los autores de la presente invención han observado que la presencia de los tensioactivos anteriormente mencionados es suficiente para lograr los múltiples objetivos de la invención, y cualquier adición adicional más altas del 3 % de tensioactivos no de las clases divulgadas anteriormente es perjudicial para las propiedades de la formulación, con excepción del uso opcional de derivados de sorbitano.

- 5 Un modo de realización preferente en el que entonces se usa un tensioactivo derivado de sorbitano de un 0,1 a un 15 %, preferentemente del tipo poli(oxi-1,2-etanodiil)hepta-9-octadecanoato de sorbitano, en el que el número de moles de oxi-1,2-etanodiilo es de 2 a 40, y lo más preferentemente del tipo poli(oxi-1,2-etanodiil)tri-9-octadecenoato de sorbitano y/o poli(oxi-1,2-etanodiil)monolaurato de sorbitano, en el que el número de moles de oxi-1,2-etanodiilo es de 2 a 40. Los intervalos más preferentes de etoxilación y/o propoxilación de  
10 derivados de sorbitano son de 5 a 15 moles.

- Los tensioactivos no iónicos que se pueden añadir a la formulación sin comprometer los beneficios de los seleccionados de acuerdo con la invención (hasta el 20 %, y con la fuerte recomendación de que el HLB de dichos emulsionantes adicionales tenga un HLB de 6-14) son: etoxilatos/propoxilatos de alquilo, etoxilatos/propoxilatos de nonilfenol, etoxilatos/propoxilatos de tributilfenol, etoxilatos/propoxilatos de triestirilfenol, alcoxilatos de alquilo, óxido de etileno-propileno, copolímeros de bloque de óxido, ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, ésteres de poliglicerol de ácidos grasos, poliglicerol de ácidos grasos, etoxilatos/propoxilatos de éster, etoxilatos/propoxilados de éster de sorbitano, emulsionantes de cera y, por supuesto, etoxilatos/propoxilatos de aceite de ricino mezclas de etoxilatos/propoxilatos de alcoholes grasos. Los tensioactivos poliméricos de extremo protegido son también adecuados, como alquilo graso de coco etoxilado con extremo protegido con butilo.  
15  
20

- Los tensioactivos iónicos para su uso como se indica en el párrafo anterior son: sulfonatos de alquilo secundarios, sulfonatos de olefina, sulfitos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfatos de alquilariléter, sulfatos de poliglicoléter, ésteres de ácido sulfosuccínico, alquilaminsulfosuccinamatos grasos, ésteres alquílicos de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico, ácidos alquifosfónicos, alquilpolietilenglicoléter de ácidos carboxílicos, isotionatos de ácidos grasos, tauridas de alquilo, sarcosino, sarcósido, sales de amonio cuaternario, y por supuesto, sales de Ca o Na de alquilbencensulfonatos.o  
25

En cuanto a los tensioactivos copolimerizados que se pueden usar adicionalmente son sulfatos de alilpolioxialquileno.

- Con respecto a los agentes de suspensión, un componente típico de CS y SE, también es necesario en nuestra formulación, pero gracias a las propiedades conferidas por los demás componentes de este agente de suspensión, puede estar presente en cantidades tan bajas como en un 0,01 %, normalmente en un 0,2 a un 1 %. El límite superior será el que compromete la viscosidad de la mezcla total de tal manera que la vertibilidad esté por debajo de la que es necesaria para un uso correcto de la formulación, normalmente reflejada claramente en las especificaciones de la FAO/OMS y fácilmente para determinarse de acuerdo con los procedimientos CIPAC respectivos y constantemente mejorados de análisis. Los agentes de suspensión pueden ser sílices hidrófilas e hidrófobas, dióxidos de silicio coloidales, pirofilita, tierra de diatomeas, montmorillonita, sepiolita, zeolita, atapulgita, y arcillas de montmorillonita orgánicamente modificadas entre muchos otros. Se prefiere el uso de bentonitas ya sean orgánicamente modificadas o no (como Bentone<sup>®</sup> 34),  
30  
35

o arcillas de esmectita organomodificadas. Un hallazgo particular, para el procedimiento de acuerdo con la presente invención es suspender (para acelerar el procedimiento de mezcla) en primer lugar el agente de suspensión en al menos un aceite que forma parte de la composición en un 5 a un 15 %, como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, la suspensión de una bentonita al 10 % en aceite isoparafínico mejora la velocidad de homogeneización de la mezcla total, y también sirve como un “humectante” no acuoso eficaz de la bentonita desplazando el aire y predispersando la bentonita (por defecto cualquier otra arcilla).

Un antiespumante también es apropiado ya que el contenido de tensioactivos generadores de espuma necesarios para mantener las SU perfectamente dispersas, y además para permitir su emulsificación (mejor dicho, la redispersión en agua), y, además, para permitir la emulsificación de un ingrediente activo secundario eventual (por ejemplo, fluroxipir) disuelto en el aceite, genera una cantidad considerable de espuma bajo agitación y aireación en el depósito de pulverización. Esto, sin embargo, se resuelve perfectamente añadiendo un antiespumante, como por ejemplo antiespumantes basados en flúor, en la concentración recomendada por el proveedor (por regla general, un 0,1 %). Otros antiespumantes pueden ser despumadores que contienen silicona, despumadores a base de polialquilenglicol, despumadores a base de ésteres de fosfato, despumadores a base de aceite mineral (en particular, los que contienen fósforo). Se recomienda no sobrepasar el 3 % de contenido total de despumador, ya que estas sustancias son muy activas y no se han visto mejoras con respecto a la actividad de despumación por encima de este límite: mejor que incrementar el despumador por encima de esta cantidad es incrementar otros coformulantes, como por ejemplo, los emulsionantes.

La adición de coformulantes (representando dicha extensa palabra todo cualquier cosa que está presente en una formulación agroquímica que no sea el ingrediente activo biológicamente esencial), habitual en la agricultura, puede hacerse sin perjuicio de las ventajas de la invención. De esta manera se puede añadir libremente en cantidades habituales: agentes anticongelantes, otros modificadores de la viscosidad, agentes de formación de películas, anticristalizantes, también en forma de codisolventes, agentes de control microbiológicos, fragancias, colorantes, reguladores de pH, protectores, colorantes, marcadores para la identificación de origen del productor, retardantes de llama, antioxidantes, estabilizadores de la integridad química de los ingredientes activos o los coformulantes, protectores de luz visible y protectores de luz UV, agentes reductores de agua para evitar la hidrólisis indeseable, etc.

En una forma extendida, se pueden añadir otros ingredientes activos a los CS herbicidas de las SU, y sin limitarse precisamente a compuestos herbicidas. Se puede añadir una amplia gama de ingredientes activos que se pueden disolver en el aceite (formando una suspoemulsión) durante el procedimiento en cualquier etapa o preferentemente en una premezcla separada que contiene una alícuota del aceite (o uno de los aceites) antes de la molienda. En otro modo de realización, son insolubles en aceite y se muelen junto con las SU. Estos ingredientes activos pueden pertenecer de manera no limitante a los grupos de: herbicidas, protectores de herbicidas, fungicidas, bactericidas, insecticidas, antialimentarios de insectos, feromonas, acaricidas, miticidas, nematocidas, reguladores del crecimiento vegetal y fertilizantes foliares orgánicos o inorgánicos. Debe tenerse en cuenta que para determinadas SU no es conveniente combinarlas con insecticidas organofosforados, aunque esta excepción no siempre puede ser aplicable (por ejemplo, los riesgos

de interferencia son inferiores que la necesidad del control de una plaga). El experto en la técnica siempre presta atención a las posibles incompatibilidades.

También es posible añadir al concentrado en suspensión de SU otros herbicidas insolubles en aceite (o soluble en agua) que sean interesantes para el control de determinadas malas hierbas en determinados cultivos, como se conoce para las propiedades descritas para el control de malas hierbas de dichos otros herbicidas. En ese caso, se tratarán en el procedimiento de producción como si fueran las SU y se incorporarán en la misma forma que se incorporan las SU. Los herbicidas insolubles en aceite preferentes que se pueden combinar con las SU de la presente invención son sales de glifosato, sulfosato, MCPA, 2,4-D, sales de 2,3,6-TBA o dicloruro o dibromuro de paraquat o diquat. Los ensayos preliminares con glifosato y MCPA muestran que los CS resultantes son igualmente adecuados y ventajosos con respecto a la estabilidad fisicoquímica y que no descomponen químicamente a las SU. El experto en la técnica, para combinar las SU en el CS de la presente invención debe hacer solamente las mismas pruebas de estabilidad (estabilidad de la formulación y estabilidad de los ingredientes activos) que en la comprobación de idoneidad de cualquier formulación agroquímica. La cantidad en la que se pueden incorporar estos herbicidas insolubles en aceite se debe determinar mediante la práctica común en formulación y atendiendo a la necesidad de trabajar en altos intervalos de dispersantes solubles en aceite como se divulga en el presente documento, preferentemente usando al menos dos dispersantes de aceite diferentes. Si las propiedades de la emulsión no son tan satisfactorias como se esperaba, las modificaciones del tensioactivo iónico alquilbencenosulfonato es la primera elección para mejorar los resultados: puesto que los compuestos solubles en aceite a los que se hace referencia son solubles en agua y, además, pueden estar en forma iónica, es esencial afinar el tensioactivo aniónico usado en la presente invención, como primera elección, incrementando su contenido.

Los herbicidas preferentes que se pueden combinar con las SU en la fase oleosa (emulsionados, disueltos) para formar una suspoemulsión (SE) de acuerdo con la presente invención son: fluroxipir, triclopir-butotilo, picloram-isopropilamonio, clopiralid, metosulam, diflufenicán, isoproturón, ioxinil, bromoxinil, mecoprop-p, diclorprop, dicamba, MCPA, bifenox, carfentrazona-etilo, 2,4-D, lactofén, mesotriona, sulcotriona, isoxaflutol, quizalofop-P-etilo, fluazifop-P-butilo. La extensión obvia de la posible combinación de herbicidas con SU, son los que pertenecen a la misma clase química que los descritos anteriormente, o cualquier otro herbicida que cuando se sustituye por otros ia de los ejemplos también produce formulaciones aceptables.

Como ya se ha dicho, la intención principal de los autores de la presente invención fue encontrar una suspoemulsión adecuada de determinadas SU con fluroxipir. Esta combinación tiene la ventaja de combinar el espectro de actividad de determinadas SU (por ejemplo, metsulfurón, tribenurón, tifensulfurón, rimsulfurón, nicosulfurón y mezclas binarias y ternarias de los mismos) con el espectro de fluroxipir. Las combinaciones particularmente preferentes son tifensulfurón y metsulfurón, con (SE) o sin (CS) furoxipir.

1. Los ingredientes activos de acuerdo con la invención y las formulaciones de acuerdo con la invención se pueden emplear como herbicidas contra un amplio espectro de plantas dañinas monocotiledóneas y dicotiledóneas de importancia económica. Los compuestos activos también actúan eficazmente sobre malas hierbas perennes que producen brotes de rizomas, portainjertos u otros órganos perennes y que son difíciles de controlar. Las formulaciones pueden aplicarse antes de la siembra,



preemergencia o poseemergencia. Específicamente, se pueden mencionar ejemplos de algunos representantes de la flora de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas que pueden controlarse mediante los compuestos de acuerdo con la invención, sin que estos se limiten a determinadas especies. Los ejemplos de especies de malas hierbas en las que los compuestos activos y las formulaciones actúan de manera eficiente son: *Gallium aparine*, *Rumex spp.* y particularmente *Rumex acetosa*, *Rumex crispus*, *Rumex obtusifolius*, *Kochia spp.*, *Urdica dioica*, *Calystegia sepium*, *Convolvulus spp.* y particularmente *Convolvulus arvensis*, *Solanum nigrum*, *Bilderdykia convolvulus*, *Cerastium arvense*, *Galeopsis tetrahit*, *Lamium amplexicaule*, *Malva sylvestris*, *Mysotis arventis*, *Parietaria spp.*, *Sinapsis arvensis*, *Spergula arvensis*, *Stellaria media*, *Cytisus scoparius*, *Epilobium angustifolium*, *Ulex spp.*, *Abutilum theophrasti*, *Adonis spp.*, *Agrostemma githago*, *Amaranthus spp.*, *Arenaria spp.*, *Bilderdykia convolvulus*, *Capsella bursa-pastoris*, *Chenopodium album*, *Datura stramonium*, *Diplotaxis erucoides*, *Lamium amplexicaule*, *Lithospermum arvense*, *Myosotis palustris*, *Papaver rhoeas*, *Polygonum aviculare*, *Portulaca oleracea*, *Raphanus raphanistrum*, *Silene spp.*, *Sisymbrium orientalis*, *Veronica persica*, *Xanthium spinosum*, *Adonis aestivalis*, *Anthemis arvensis*, *Buglossoides arvensis*, *Chamomilla recutita*, *Chenopodium album*, *Diplotaxis erucoides*, *Papaver rhoeas*, *Ridolphia saegetum*, *Salsola kali*, *Sisymbrium orientalis*, *Vaccaria segetum*, *Anagallis arvensis*, *Cirsium arvense*, *Fumaria officinalis*, *Hypocoum procumbens*, *Veronica hederifolia*, *Sorghum halepense*, *Avena sterilis*, *Echinochloa spp.* y especialmente *Echinochloa crus-galli*, *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum*, *Setaria verticillata*, *Setaria viridis*, *Digitaria sanguinalis*, *Abutilon theophrasti*, *blitoides Amaranthus*, *Amaranthus retroflexus*, *Artemisia spp.*, *Coronopus spp.*, *Sorgo halepense*, *Diplotaxis spp.*, *Eruca vesicaria*, *Helianthus annus*, *Portulaca oleracea*, *Reseda spp.*, *Sonchus spp.*, *Xanthium strumarium*.

Las formulaciones de acuerdo con la invención son especialmente apropiadas para controlar las malas hierbas en cereales. Las malas hierbas objetivo preferentes son las de los cultivos de cereales (mejor para el maíz, avena, trigo).

De especial importancia es el control de *Gallium spp.*, en particular, *Gallium aparine*, debido a su resistencia a muchas SU y el incremento de la resistencia desarrollada en los últimos años. La combinación del fluroxipir y SU de acuerdo con los resultados biológicos de nuestra suspoemulsión, controla *Gallium aparine* al 100 %. Las combinaciones como fluroxipir+ metsulfurón, o fluroxipir + tifensulfurón + tribenurón proporcionan un control total de esta mala hierba de gran importancia económica.

Para el control de las malas hierbas antes mencionadas, es necesario que el agricultor (y el experto en la técnica) preste atención a las diferentes tasas de aplicación, y al estado del cultivo y a los propios cultivos, recomendadas para el uso de cada herbicida presente en el CS o la SE.

En otro aspecto de la invención, se hace referencia a un procedimiento para la preparación de la suspoemulsión en un procedimiento industrialmente rápido y eficaz, mezclando los ingredientes en un orden preferente:

- 5
- a. preparar una premezcla 1 que consiste en al menos un ingrediente activo (ia1) que se disuelve en al menos un aceite
  - b. preparar una premezcla 2 que consiste en al menos dos tensioactivos t1 y t2 no iónicos, respectivamente, un alcohol graso etoxilado y/o propoxilado y un aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado, que se dispersan o solubilizan en un aceite
  - c. preparar una premezcla 3 que consiste en al menos un ingrediente activo secundario siendo este un herbicida de SU que se dispersa en un aceite con la ayuda de un dispersante soluble en aceite de tipo copolímero de bloque no iónico etoxilado o ácido graso policondensado
- 10
- d. preparar una premezcla 4 que consiste en al menos un agente de suspensión dispersado en un aceite y al menos un tensioactivo iónico de tipo sal de alquilbencenosulfonato
- 15
- e. la premezcla A se somete a un procedimiento de molienda para reducir el tamaño de partícula de los cristales (como promedio) del ia2 a 1-15  $\mu\text{m}$ . Este procedimiento de molienda preferentemente no debe estar debajo de - 5 °C, principalmente por problemas de viscosidad, y no debe superar una temperatura que comprometa la integridad del ia más lábil al calor y a la tensión de presión, en general, en ningún momento la temperatura del producto debe estar encima de 70 °C, y en términos industriales, la temperatura de salida debe ser de 10 a 40, más preferentemente 25-35 °C. Si, para alcanzar estas temperaturas, se necesita una etapa de enfriamiento intermedia (hasta 0 °C, por ejemplo), esto se llevará a cabo (esto es adecuado y fácil de realizar cuando los molinos en serie tienen un intercambiador de calor entre ellos).
- 20
- f. El producto se enfría finalmente a temperatura ambiente de forma natural y está listo para el envasado.

Este aspecto de la presente invención también se describe en una manera más general como un:

- 25
- procedimiento de preparación de una suspoemulsión, que contiene al menos una sulfonilurea suspendida en aceite y al menos un ingrediente activo soluble en dicho aceite, que consiste en las etapas de:
- a. preparar una premezcla 1 que consiste en al menos en un ingrediente activo que se disuelve en al menos un aceite
- 30
- b. preparar una premezcla 2 que consiste en al menos dos tensioactivos no iónicos, respectivamente, un alcohol graso etoxilado y/o propoxilado y un aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado, que se dispersan o solubilizan en un aceite
  - c. Preparación de una premezcla 3 que consiste en al menos un ingrediente activo secundario siendo este un herbicida de sulfonilurea que se dispersa en un aceite con la ayuda de un

dispersante soluble en aceite de tipo copolímero de bloque no iónico etoxilado y/o propoxilado y/o un ácido graso condensado etoxilado y/o propoxilado

- 5
- d. preparar una premezcla 4 que consiste en al menos un agente de suspensión dispersado en un aceite y al menos un tensioactivo iónico de tipo sal de alquilbencenosulfonato
  - e. De acuerdo con la concentración final deseada de los ingredientes activos, se toma una alícuota de cada premezcla.
  - f. La mezcla de premezclas se somete a un procedimiento de molienda para reducir el tamaño de partícula de los cristales (como promedio) de 1 a 15  $\mu\text{m}$ .
  - g. El producto se enfría finalmente a temperatura ambiente de forma natural y está listo para el
- 10

Si se hace referencia a intervalos deseados de los componentes, se puede preparar una suspensión fabricada como se describe anteriormente que comprende:

- a. al menos una sulfonilurea herbicida
  - b. un aceite o mezcla de aceites; en la que la solubilidad de la sulfonilurea es de menos de 10 g/kg
  - c. al menos un dispersante soluble en aceite del tipo copolímero de bloque no iónico o un ácido graso policondensado en un 0,1 a un 10 % en peso
  - d. al menos dos tensioactivos no iónicos del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado de en un 1 a un 40 % en peso y del tipo de aceite de ricino etoxilado en un al 1 a un 40 % en peso
  - e. al menos un emulsionante iónico del tipo ácido alquil C6-C18 bencenosulfónico, o sales alcalinas y/o alcalinotérreas del mismo, en un 1 a un 35 % en peso
  - f. al menos un agente de suspensión en un 0,01 a un 10 %.
- 15
- 20

25 El procedimiento descrito anteriormente puede parecer una distribución arbitraria de los componentes de la formulación final en cuatro conjuntos. Sin embargo, se ha experimentado a través de varias pruebas que esta es la manera más rápida de producir una homogeneización adecuada de todos los ingredientes antes de la molienda. También es un problema abordado, por lo tanto, la rapidez en la producción industrial de CS y SE de SU, problema que tiene sus ventajas tecnológicas y económicas.

30 Sin embargo, la invención se refiere a las composiciones por sí mismas, y por lo tanto cualquier procedimiento se puede usar de acuerdo con la presente invención, ya que los beneficios de la invención también están presentes, pero no en la misma medida, cuando se realizan los CS o SE convencionales.

Lo que se ha encontrado sorprendentemente es que la mejor estabilidad del CS y la SE de SU se logra (si se realizan las etapas de dividir los componentes en cuatro premezclas o no) cuando todos los ingredientes se muelen juntos. Este no es un procedimiento habitual en la industria, ya que muchas veces es más conveniente (pasa menor cantidad de material a través de los molinos, y menor riesgo de contaminación cruzada en los molinos) moler la SU con una alícuota del aceite y algunos agentes de dispersión en una etapa separada, y después mezclar el resto de los ingredientes a esta SU molida.

Para producir el CS o SE de acuerdo con lo que se describe anteriormente, el ingrediente activo sólido e insoluble en aceite de es una SU y el primer ingrediente activo se selecciona de ingredientes activos solubles en aceite. Los procedimientos de interés especial de acuerdo con el procedimiento anterior se caracterizan porque el primer ingrediente activo se selecciona del grupo: fluroxipir, triclopir-butotilo, picloram, clopiralid, metosulam, diflufenicán, isoproturón, ioxinil, bromoxinil, mecoprop-P, diclorprop, dicamba, MCPA, bifenox, carfentrazona-etilo, 2,4-D, lactofén, mesotriona, sulcotriona, isoxaflutol, quizalofop-P-etilo, fluazifop-P-butilo, en todas sus formas estereoisómeras y grados de alquilación y la SU se selecciona de entre el grupo: azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucarbazona, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, propoxicarbazona, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón, tritosulfurón; y sales, éteres, ésteres de los mismos, en todas sus formas estereoisómeras.

Obviamente, también es posible aprovechar la presente invención sobre la base de los ingredientes de las formulaciones CS o SE, y usar de cualquier otro procedimiento para producir el CS o SE de la invención. Aunque el procedimiento específico de la presente invención añade estabilidad incluso sin la presencia óptima de coformulantes (ver el beneficio del procedimiento divulgado en los ejemplos 1 y 2), el factor importante de manera abrumadora para resolver los problemas abordados por la presente invención es la composición de la formulación.

Se debe hacer una observación con respecto al equilibrio hidrófilo lipófilo (valor de HLB) de los tensioactivos usados en la invención, ya que la actividad emulsionante o incluso la actividad dispersante depende del HLB, incluso para la misma clase de tensioactivos. El experto en la técnica sabrá cuál es el HLB más apropiado de escoger mediante la química general conocida, pero a veces con la necesidad de un esfuerzo razonable de ensayo y error. Para reducir la cantidad de ensayos que hay que realizar, si alguna esto es necesario, se recomienda que el HLB de al menos un alcohol graso etoxilado y/o propoxilado sea alto, del 10 al 20 (en términos de moles de etoxilación o propoxilación, de 2 a 5). Además, se recomienda que el HLB del aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado sea de 9 a 19 (número preferente de moles de etoxilo o propoxilo de 32 a 56), más preferentemente de 10 a 15. El HLB recomendado para derivados de sorbitano -en concreto, etoxilados y/o propoxilados (si se desea usar) es de 8 a 20 (además, un grado de moles de etoxilo o propoxilo de 4 a 20).

La presente invención se refiere además al uso de la suspoemulsión descrita de al menos una sulfonilurea y fluroxipir para el control de las malas hierbas en cultivos de cereales: *Gallium aparine*, *Rumex acetosa*, *Rumex crispus*, *Rumex obtusifolius*, *Kochia spp.*, *Urdica dioica*, *Calystegia sepium*, *Convolvulus spp.*, *Convolvulus*

arvensis, *Solanum nigrum*, *Bilderdykia convolvulus*, *Cerastium arvense*, *Galeopsis tetrahit*, *Lamium amplexicaule*, *Malva sylvestris*, *Mysotis arventis*, *Parietaria spp.*, *Sinapsis arvensis*, *Spergula arvensis*, *Stellaria media*, *Cytisus scoparius*, *Epilobium angustifolium*, *Ulex spp.*, *Abutilum theophrasti*, *Adonis spp.*, *Agrostemma githago*, *Amaranthus spp.*, *Arenaria spp.*, *Bilderdykia convolvulus*, *Capsella bursa-pastoris*, *Chenopodium album*, *Datura stramonium*, *Diploaxis erucoides*, *Lamium amplexicaule*, *Lithospermum arvense*, *Myosotis palustris*, *Papaver rhoeas*, *Polygonum aviculare*, *Portulaca oleracea*, *Raphanus raphanistrum*, *Silene spp.*, *Sisymbrium orientalis*, *Veronica persica*, *Xanthium spinosum*, *Adonis aestivalis*, *Anthemis arvensis*, *Buglossoides arvensis*, *Chamomilla recutita*, *Chenopodium album*, *Diploaxis erucoides*, *Papaver rhoeas*, *Ridolfia saegetum*, *Salsola kali*, *Sisymbrium orientalis*, *Vaccaria segetum*, *Anagallis arvensis*, *Cirsium arvense*, *Fumaria officinalis*, *Hypecoum procumbens*, *Veronica hederifolia*, *Sorghum halepense*, *Avena sterilis*, *Echinochloa spp.* y especialmente *Echinochloa crus-galli*, *Lolium rigidum*, *Panicum miliaceum*, *Setaria verticillata*, *Setaria viridis*, *Digitaria sanguinalis*, *Abutilon theophrasti*, *blitoides Amaranthus*, *Amaranthus retroflexus*, *Artemisia spp.*, *Coronopus spp.*, *Sorgo halepense*, *Diploaxis spp.*, *Eruca vesicaria*, *Helianthus annuus*, *Portulaca oleracea*, *Reseda spp.*, *Sonchus spp.*, *Xanthium strumarium*.

15

La figura 1 representa un diagrama de viscosidad típico de las formulaciones de acuerdo con la presente invención (en particular la composición del ejemplo 1, 1.1). La figura 2 representa un diagrama de tamaño de partícula típico de las formulaciones de acuerdo con la presente invención (en particular la composición del ejemplo 1, 1.1)

20 A continuación, se presentan algunos ejemplos de modos de realización de la invención, así como pruebas comparativas hechas con las formulaciones de acuerdo con la invención.

**Ejemplo 1**

Los cuatro premezclas se hicieron como sigue (la suma de composición final en tamaño es de 20 kg):

**PREMEZCLA 1.1**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Tec. fluroxipir meptilo (98,98 % puro)	50,0
Solvesso® 150	50,0
<b>SUMA</b> Premezcla 1	100,0

**PREMEZCLA 2.1**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Solvesso® 150	42,0

## ES 2 609 489 T3

Arlatone® T	42,0
Arlamol® E	10,0
Brij® 98	4,0
Brij® 721	2,0
<b>SUMA Premezcla 2</b>	<b>100,0</b>

### PREMEZCLA 3.1

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rimsulfurón (98,64 % puro)	42,0
Isopar® M	42,0
Atlox® 4914	10,0
Atlox® LP1	6,0
<b>SUMA Premezcla 3</b>	<b>100,0</b>

### PREMEZCLA 4.1

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rhodosil® 454	0,3
Emulsogen® EL 540	15,0
Alkamuls® VO/2003	58,0
Calsogen® 4814	24,7
Bentonita	2,0
<b>SUMA Premezcla 3</b>	<b>100,0</b>

### MEZCLA A

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Premezcla 1	60,0
Premezcla 2	10,0
Premezcla 3	8,0
Premezcla 4	22,0
<b>SUMA MEZCLA A</b>	<b>100,0</b>

La composición final, de acuerdo con las alícuotas de cada premezcla es:

**COMPOSICIÓN TOTAL**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rimsulfurón (98,64 % puro)	3,4
Tec. fluroxipir meptilo (98,98 % puro)	30,0
Solvesso® 150	34,2
Isopar M	3,4
Atlox LP1	0,5
Atlox 4914	0,8
Arlamol® E	1,0
Brij® 98	0,4
Brij® 721	0,2
Emulsogen® EL 540	3,3
Alkamuls® VO/2003	12,8
Calsogen® 4814	5,4
Arlatone® T	4,2
Bentonita	0,4
Rhodosil 454	0,1
<b>Suma</b> Formulación final	<b>100,0</b>

Las cuatro premezclas se dividen en dos lotes (uno para el procedimiento 1.1 y otro lote para el procedimiento 1.2) de igual peso cada uno (10 kg) y se someten a dos procedimientos diferentes (ambas composiciones caen en el alcance de la invención):

5 § 1.1 De acuerdo con el procedimiento preferente específico de la invención:

En un reactor se mezcla la mitad de cada una de las cuatro premezclas hasta la homogeneización, dando como resultado la mezcla A.1.1 (que se corresponde con la mitad de peso, en concreto, 10 kg, del total de premezclas preparadas).

Entonces la mezcla A.1.1 se enfría a 5 °C.

10 En un molino de perlas enfriado en la camisa exterior a 2 °C, se introduce la mezcla homogeneizada y la velocidad y la cantidad y tamaño de las perlas a los parámetros apropiados para obtener una reducción de tamaño de cristal de 1,5 µm.

El procedimiento se controla de manera que la mezcla A.1.1 alcanza una temperatura máxima medida durante la molienda de 57 °C y una temperatura promedio de salida de 30 °C con un cristal de tamaño de partícula

15 promedio medido de 1,6 µm.

El producto final se calienta de forma natural en un reactor a temperatura ambiente, y se deja una alícuota en una probeta graduada de 250 ml a 54 °C. Se realiza una observación de exudado cada 24 horas durante tres semanas.

§ 1.2 No de acuerdo con el procedimiento preferente específico de la invención:

- 5 En un reactor, las tres premezclas asignadas a este ensayo, en concreto, todas salvo la que contiene la SU, se mezclan hasta la homogeneización, dando como resultado la mezcla A.1.2 y se enfría a 5 °C.

En un molino de perlas enfriado en la camisa exterior a 2 °C, se introduce la (mitad de) la premezcla 3.1.2 y la velocidad y la cantidad y tamaño de las perlas a los parámetros apropiados para obtener una reducción de tamaño de cristal de 1,5 µm. La premezcla 3.1.2 significa la mitad de la premezcla 3.1 descrita anteriormente.

- 10 (y así sucesivamente).

El procedimiento se controla de manera que la premezcla 3.1.2 alcanza una temperatura máxima medida durante la molienda de 61 °C y una temperatura promedio de salida de 28 °C con un tamaño de partícula promedio de los cristales de 1,3 µm.

- 15 Después de dicha etapa, la premezcla 3.1.2 molida se enfría en un reactor con una camisa de agua/polipropilenglicol 50:50 en un período de 3 horas a 5 °C. De la misma manera, las premezclas 1.1.2 y 2.1.2 se enfrían simultáneamente.

Cuando las tres mezclas (premezcla 1.1.2, 1.2.2 y premezcla 1.3.2 molida) están a 5 °C se mezclan hasta lograr su homogeneización como en §1.1. A continuación, se dejan calentar de forma natural a temperatura ambiente.

- 20 La razón de enfriar a 5 ° C es para equiparar las condiciones de temperatura en el momento de la mezcla en §1.1 y en §1.2 para más comparabilidad de los resultados.

El producto resultante (una alícuota) de este procedimiento §1.2 se deja en una probeta graduada de 250 ml. Se realiza una observación de exudado cada 12 horas.

Resultados de exudado del producto de acuerdo con el Procedimiento §1.1 y §1.2

Tiempo en días	Exudado de aceite en ml	
	<b>Procedimiento §1.1</b>	<b>Procedimiento §1.2</b>
1	0	0
2	0	1
3	0	1
4	0	1
5	0	1
6	0	1



7	0	1
8	0	1
9	0	1
10	0	1
11	0	1
12	0	2
13	0	2
14	0	2
15	0	2
16	0	3
18	0	5
20	0	5
21	0	8

Se muestra que si la premezcla 3.1.2 se muele en ausencia de otros coformulantes (generalmente se incluyen el ia como coformulante, como parte de la formulación) produce un incremento del exudado en comparación con el procedimiento de acuerdo con la descripción. Después de 3 semanas la suspoemulsión de acuerdo con la invención no muestra separación de aceite en la parte superior de la probeta graduada.

La separación de aceite tiene dos efectos: por un lado, una insatisfacción del consumidor y segundo y más importante, una distribución no homogénea del ingrediente activo en el campo, cuando la formulación es finalmente usada por el agricultor, y también, la falta de homogenización provoca que no todas las gotas puedan realizar igualmente la función biológica requerida. A pesar de que la separación de aceite puede ser reversible, en la práctica, son pocos los agricultores que siguen las instrucciones de "agitar antes de usar", especialmente cuando se han de pulverizar cientos de botellas en el campo.

**Ejemplo 2**

Terwet<sup>®</sup> 220 es una mezcla de amina de sebo etoxilada disponible de Huntsmann. Tween<sup>®</sup> 20 y Tween<sup>®</sup> 85 son derivados de sorbitano disponibles de Croda Intl. PLC. Bentone<sup>®</sup> 34 es una bentonita organomodificada. Atlox<sup>®</sup> 4912 es un dispersante no iónico soluble en aceite de tipo copolímero ABA.

Se realiza una prueba adicional de la misma manera que antes con la siguiente composición:

**PREMEZCLA 1**

Componentes	% en peso
fluroxipir BPE y Diflufenicán a 50:50 % en peso	50,0
Isopar <sup>®</sup> M	50,0
<b>SUMA</b> Premezcla 1	100,0

**PREMEZCLA 2**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Isopar <sup>®</sup> M	42,0
Genapol <sup>®</sup> LA 050	42,0
Tween <sup>®</sup> 80	10,0
Tween <sup>®</sup> 80	4,0
Terwet <sup>®</sup> 220	2,0
<b>SUMA Premezcla 2</b>	<b>100,0</b>

**PREMEZCLA 4.1**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rimsulfurón (98,64 % puro)	42,0
Solvesso <sup>®</sup> 150	42,0
Atlox <sup>®</sup> 4914	10,0
Aceite de soja epoxidado	6,0
<b>SUMA Premezcla 3</b>	<b>100,0</b>

**PREMEZCLA 4**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rhodosil <sup>®</sup> 454	0,3
Emulsogen <sup>®</sup> EL 540	15,0
Alkamuls <sup>®</sup> VO/2003	54,0
Calsogen <sup>®</sup> 4814	24,7
Bentone <sup>®</sup> 34 (10% en Isopar L)	6,0
<b>SUMA Premezcla 3</b>	<b>100,0</b>

**MEZCLA A**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Premezcla 1	60,0

## ES 2 609 489 T3

Premezcla 2	10,0
Premezcla 3	8,0
Premezcla 4	22,0
<b>SUMA MEZCLA A</b>	<b>100,0</b>

La composición final, de acuerdo con las alícuotas de cada premezcla es:

### COMPOSICIÓN TOTAL

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Rimsulfurón (98,64 % puro)	3,4
Fluroxipir BPE y diflufenicán a 50:50 % en peso	30,0
Isopar <sup>®</sup> M	34,2
Solvesso <sup>®</sup> 150	3,4
Aceite de soja epoxidado	0,5
Atlox <sup>®</sup> 4914	0,8
Tween <sup>®</sup> 80	1,0
Tween <sup>®</sup> 80	0,4
IRGANOX <sup>®</sup> 220:	0,2
Emulsogen <sup>®</sup> EL 540	3,3
Alkamuls <sup>®</sup> VO/2003	11,9
Calsogen <sup>®</sup> 4814	5,4
Genapol <sup>®</sup> LA 050	4,2
Bentone <sup>®</sup> 34 (10% en Isopar L)	1,3
Rhodosil <sup>®</sup> 454	0,1
<b>SUMA Formulación final</b>	<b>100,0</b>

- 5 Los resultados correspondientes del procedimiento como el procedimiento §1.1 o §1.2 (en adelante llamado respectivamente §2.1 y §2.2) son como sigue:

Tiempo en días	Exudado de aceite en ml	
	<b>Procedimiento §2.1</b>	<b>Procedimiento §2.2</b>
1	0	0
2	0	1
3	0	1

4	0	1
5	2	1
6	2	3
7	2	3
8	2	3
9	2	3
10	2	3
11	2	3
12	2	3
13	2	3
14	2	3
15	2	3
16	2	4
18	2	5
20	2	5
21	2	5

5 En este caso el procedimiento de acuerdo con la invención resulta en una SE estable de dos concentrados emulsionados diferentes y unas sulfonilureas en suspensión, en las que hay 2 ml de aceite de exudado el día 5, pero esta separación se mantiene constante. Sin embargo, si la SU se muele por separado, esto conduce a una formulación, que aún siendo aceptable, muestra un incremento del exudado con el tiempo en la prueba de almacenamiento acelerado (3 semanas a 54 °C en este caso).

**Ejemplo 3**

10 La adición de agentes de suspensión a concentrados en suspensión de las SU no es un factor definitivo para obtener un concentrado estable, ni siquiera cuando se usa un tamaño de partícula pequeño del cristal de 1 a 5 µm.

Las formulaciones 3.1 a 3.3 se realizaron por simple mezcla de todos los ingredientes y posterior molienda en las mismas condiciones del ejemplo 1 a un tamaño de cristal de 2,7 µm.

15 La formulación 3.1 es conforme a la presente invención, ya que todas las características necesarias están realizadas por los componentes respectivos. Sin embargo, las composiciones 3.2 y 3.3 no pertenecen al alcance de protección de la presente invención puesto que no tienen los dispersantes solubles n aceite (3,3) y/o el aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado (3.2 y 3.3) apropiados.

Adviértase que las composiciones 3.2 y 3.3, previamente sometidas a prueba por los autores de la presente invención (resultados no mostrados) al mismo nivel que el agente de suspensión en Bentonita (Bentone® 34) que la presente en 3.1, mostraron una

**COMPOSICIÓN TOTAL 3.1**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Metsulfurón + Tifensulfurón 1:1 % en peso	3,4
Fluroxipir	15,0
Solvesso® 150	49,2
Isopar® M	3,4
Atlox® LP1	0,5
Atlox® 4914	0,8
Arlamol® E	1,0
Brij® 98	0,4
Brij® 721	0,2
Emulsogen® EL 540	3,3
Alkamuls® VO/2003	12,8
Calsogen® 4814	5,4
Arlatone® T	4,2
Bentone® 34	0,4
Rhodosil® 454	0,1
<b>SUMA</b> Formulación final	<b>100,</b>

**COMPOSICIÓN TOTAL 3.2**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Metsulfurón + Tifensulfurón 1:1 % en peso	2,9
Fluroxipir	15,0
Solvesso® 150	48,4
Isopar® M	2,9
Atlox® LP-1	0,4
PVP K-15	0,7
Arlamol® E	0,8
Brij® 98	0,3
Brij® 721	0,2
Genapol® LA 050	3,3
Genapol® O 100	13,8

IRGANOX® 220:	5,3
Arlatone® T	3,4
Bentone® 34	2.5
Rhodosil® 454	0.3
<b>SUMA</b> Formulación final	100,0

**COMPOSICIÓN TOTAL 3.3**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Metsulfurón + tífensulfurón 1:1 % en peso	2,9
Fluroxipir	13,8
Solvesso® 150	44,6
Isopar® M	2,9
Dióxido de silicio, coloidal	0,4
PVP K-15	0,7
Arlamol® E	0,8
Brij® 98	0,3
Brij® 721	0,2
Genapol® LA 050	3,3
Genapol® O 100	15,0
Terwet® 220	5,4
Arlatone® T	3,4
Bentone® 34	6,0
Rhodosil® 454	0,3
<b>SUMA</b> formulación final	100,0

Las tres formulaciones de 3.1 a 3.3 se sometieron a pruebas de estabilidad y propiedades fisicoquímicas.

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Procedimiento de análisis</b>	<b>RESULTADOS DE LA FORMULACIÓN</b>		
			<b>3,1</b>	<b>3,2</b>	<b>3,3</b>
Tamaño de partícula, D (v, 0,5)	µm	CIPAC MT 187	2,9	3,7	4,8
Tamaño de partícula, D (v, 0,9)	µm	CIPAC MT 187	9,3	12,2	18,3
Persistencia de espuma (después de 1	ml	CIPAC MT 47.2	0	0	0

minuto)					
Vertibilidad	%	CIPAC MT 148,1	3	12	14
Viscosidad D = 20/s (20 °C)	mPa* s	DIN 53019			
Viscosidad D = 100/s (20 °C)	mPa * s	DIN 53019			
Residuo tamizado húmedo (45 µm)	%	CIPAC MT 185	0,08	1,9	3,3
Estabilidad de la dispersión		CIPAC MT 180			
emulsificación inicial	-				
después de 0,5 h (crema)	ml		0	0	1
después de 0,5 h (aceite)	ml		0	0,5	0
después de 0,5 h (sedimentos)	ml		0	0	0
reemulsificación después de 24 h	-				
después de 24,5 h (crema)	ml		0	1	2
después de 24,5 h (aceite)	ml		0	0,5	0,5
después de 24,5 h (sedimentos)	ml		0	0	0
Exudado	ml	En 250 ml - 3 semanas 54 °C	1	12	9

El primer resultado evidente de que las cantidades excesivas de agente de suspensión, que dan como resultado una viscosidad muy alta, no previenen la prevención del problema del exudado abordado por la presente invención. Por lo tanto, no es previsible que el uso de un agente de suspensión muy eficaz (como arcillas de bentonita modificada) mejore el exudado, y, por supuesto, esto no resuelve este problema frecuente de los concentrados en suspensión y suspoemulsiones.

5

La desaparición de la formulación, propuesta en la presente invención como mejor alternativa para suspoemulsiones que contienen SU y fluroxipir (extendida también para otros asociados a SU), del tipo aceite de ricino necesario de tensioactivo y el dispersante necesario soluble en copolímero de bloque en aceite conduce a una emulsificación y unas propiedades de exudado inaceptables.

10

Por otra parte, para tratar de sustituir la mezcla muy eficaz de los componentes de acuerdo con la presente invención, con los que el experto en la técnica probaría en primer lugar (incrementar los agentes de suspensión para evitar el exudado) conduce a niveles inaceptables de vertibilidad (cuanto más alto sea el valor, más permanece en el material de envasado).

- 5 Además, y esto es debido a la falta de emulsionante apropiado, confirmado por pruebas no mostradas en el presente documento, que se han hecho en niveles constantes de bentonita, el residuo de tamizado húmedo de las formulaciones no de acuerdo con la invención es absolutamente inaceptable para uso comercial. El residuo de tamizado húmedo es un valor predictivo muy preciso del riesgo de bloqueo de la boquilla (esto significa que con boquillas típicas de 50 µm, las formulaciones 3.2 y 3.3 seguramente se bloqueen después de 50 a 100 l de pulverización, también es muy probable que bloquee las boquillas de 250 µm para grandes volúmenes de aplicación, caso habitual en la agricultura extensiva.
- 10

Se observa también que la emulsificación de la fase oleosa que contiene el fluroxipir se ve afectada debido a la falta de los tensioactivos más apropiados.

#### Ejemplo 4

- 15 En el presente ejemplo se comparan dos soluciones de la técnica anterior para concentrados en suspensión de SU estables que se consideran que representan el estado de la técnica y que son representativos de los mejores concentrados en suspensión que se pueden encontrar en el mercado. El presente ejemplo no es, sin embargo, ningún ejemplo comparativo de la bondad de los productos comerciales de las empresas mencionadas a continuación: esto es solo una comparación de los modos de realización preferentes mostrados en las patentes referenciadas.
- 20

La formulación 4.4 se realiza de acuerdo con la presente invención.

La formulación 4.2 se realiza de acuerdo con el documento US-A 2003/0176284 (Bayer)

La formulación 4.3 se realiza de acuerdo con el documento EP-B 420497 (Du Pont)

- 25 En todos los casos, lo conocido en las formulaciones de la técnica tuvo que adaptarse a una sola cantidad de SU, y, por lo tanto, los cambios en los otros coformulantes se han hecho de acuerdo con lo que el experto en la técnica habría hecho para modificar los ejemplos y todavía caer en el alcance de las tres patentes mencionadas anteriormente.

#### FORMULACIÓN 4.1 de acuerdo con la presente invención

Componentes	% en peso
Metsulfurón + tifensulfurón 1:1 % en peso	5,0
Solvesso® 150	50,2



Isopar <sup>®</sup> M	11,3
Atlox <sup>®</sup> LP1	0,5
Atlox <sup>®</sup> 4914	0,8
Arlamol <sup>®</sup> E	2,0
Brij <sup>®</sup> 98	2,4
Brij <sup>®</sup> 721	1,6
Emulsogen <sup>®</sup> EL 540	3,3
Alkamuls <sup>®</sup> VO/2003	12,8
Calsogen <sup>®</sup> 4814	5,4
Arlatone <sup>®</sup> T	4,2
Bentone <sup>®</sup> 34	0,4
Rhodosil <sup>®</sup> 454	0,1
<b>SUMA</b> formulación final	100,0

**FORMULACIÓN 4.2 adaptada de US  
2003/0176248 A1 - ejemplo A c) pág. 16**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Metsulfurón + tifensulfurón 1:1 % en peso	5,0
Isopar M	86,0
Alquilfenolpoliglicoléter Triton <sup>®</sup> X 207	6,0
Isotridecanolpoliglicoléter, 8 moles OE	3,0
<b>SUMA</b> Formulación final	100,0

**FORMULACIÓN 4,3 adaptada de EP 420897 B1 -  
ejemplo 25 pág. 11**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Metsulfurón + tifensulfurón 1:1 % en peso	5,0
Aceite de maíz	76,2
Bentone SD-1 <sup>®</sup>	3,1
PVME	13,4
Agua	7,3
<b>SUMA</b> Formulación final	100,0

La formulación 4.1, 4.2 y 4.3 se molieron con todos los componentes juntos para alcanzar un tamaño de partícula de 4,3, 4,1 y 3,9  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

5 La formulación 4.1 de acuerdo con la invención no mostró aceite/ formación de crema en la prueba de 2 horas después de la emulsificación del 5 % de la formulación en 250 ml de agua en una probeta graduada. Sin embargo, 4.2 mostró 3 ml de formación de crema, mientras que 4.3 mostró 2,7 ml formación de crema.

Se llevó a cabo una prueba de estabilidad de las propiedades físicas de la formulación por almacenamiento durante 2 semanas a 54 °C. 4.1 pasó todas las pruebas de la FAO como se especifica en la hoja del ejemplo 3, mientras que 4.2 y 4.3 no alcanzaron un residuo de tamizado húmedo apropiado ( $> 0,1 \%$ ). La formulación 4.1 no mostró ningún exudado, mientras que 4.2 y 4.3 mostraron exudado  $> 5 \text{ ml}$ .

10 La estabilidad química de la SU no era satisfactorio (degradación de más del 5 % de la cantidad inicial) en el ejemplo 4.3, al parecer debido a la presencia de agua.

### **Ejemplo 5**

En este ejemplo se muestran diferentes modos de realización de la invención (5.1 A, 5.2.A. y 5.3 a 5.12; véase la tabla 1).

15 Las formulaciones 5.1.B y 5.2.B no pertenecen a las formulaciones de acuerdo con la presente invención,

Las formulaciones 5.1 A, 5.1.B, 5.2.A y 5.2.B se sometieron a las pruebas de estabilidad a las que se hace referencia en el ejemplo 3 y a observación microscópica. En aras de concisión, en el presente documento solo se mencionan los resultados más relevantes para cada muestra.

#### **5.1 Prueba**

20 Las diferencias entre 5.1.A y 5.1.B están en presencia en el primero de los dispersantes solubles en aceite y de los etoxilatos de alcoholes grasos de la invención, mientras que en 5.1.B el aceite dispersante usado para dispersar la SU ha sido sustituido por un agente dispersante cuaternario (Dispersogen<sup>®</sup> SPS) y los etoxilatos de alcoholes grasos han sido eliminados y sustituidos por derivados de sorbitano.

25 Los resultados relativos a la prueba de emulsificación muestran que, mientras que 5.1.A no separa el aceite después de 2 horas, 5.2.B separa 3 ml de crema. Además, después de 24 horas 5.1.B muestra, por observación microscópica, cristales floculados de metsulfurón-metilo en la parte inferior de la probeta.

#### **5.2 Prueba**

30 Las diferencias entre 5.2A y 5.2.B se encuentran en la presencia en el primero de los dispersantes solubles en aceite y los etoxilatos de alcoholes grasos de la invención, mientras que en la 5.2.B los etoxilatos de alcoholes grasos han sido eliminados y sustituidos predominantemente con alquilpoliglucósidos (Terwet<sup>®</sup> 3001) y derivados de sorbitano para complementar la actividad del tensioactivo de una manera lógica.

**Tabla 1.**

COMPONENTES en % en peso	5.1.A	5.1.B	5.2.A	5.2.B	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	5.12
Metsulfurón-metilo	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	6,0	-	-	-	-
Tifensulfurón + metsulfurón 50:50 % en peso	-	-	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-	8,0	-	6,0	-
Flazasulfurón	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
Nicosulfurón	-	-	-	-	-	4,0	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Tribenurón-metilo	1,0	1,0	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	4,0
Ácido MCPA	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-
Glifosato isopropilamonio	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	-	-	-	-	-
Fluroxipir	25,7	25,7	-	-	-	-	-	-	-	25,0	20,0	15,0	18,0	-
Diflufenicán	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-
Lactofén	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isoproturón	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromoxinil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-
Quizalofop-P-etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Mesotriona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0
Triclopir-butotilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dikegulac	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Solvesso® 200 ND	31,0	31,0	-	-	-	-	10,0	-	-	31,0	-	40,0	31,0	-
Isopar® M	2,0	2,0	-	-	-	58,0	33,7	-	-	2,0	25,0	-	2,0	2,0
Jeffsol® AG 1730	-	-	-	-	30,0	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-
Aceite de maíz	-	-	58,0	58,0	-	-	-	47,0	-	-	-	-	-	46,0
Aceite de cacahuete	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marcol® 85	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aceite de soja metilado	-	-	-	-	-	-	10,0	-	39,9	-	-	-	-	-
Atlox® LP1	0,7	-	2,0	2,0	-	2,5	1,0	0,5	-	-	0,5	0,3	0,7	0,7
Atlox® 4914	0,5	-	-	-	1,3	-	0,3	-	0,3	2,0	0,7	0,2	0,5	0,5
Tersperse® 2001	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Dispersogen® 4387	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-
Dispersogen® SPS	-	1,2	-	-	-	-	-	-	0,8	1,2	0,1	-	-	-
Emulsogen® EPN118	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Arlamol® E	-	-	14,0	-	-	3,0	-	4,0	5,0	1,0	1,0	2,0	-	-
Brij® 98	1,3	-	5,0	-	18,5	7,0	1,5	5,0	5,0	1,0	-	2,0	1,3	1,3
Brij® 721	1,2	-	-	-	6,0	6,5	1,5	6,0	-	1,0	2,0	1,0	1,2	1,2
Emulsogen® EL 540	4,0	-	-	-	10,0	-	14,0	1,0	-	6,0	5,3	1,0	4,0	4,0
Alkamuls®VO/2003	10,0	-	-	-	1,0	13,9	-	12,0	-	1,0	2,0	7,0	7,0	7,0
Emulsogen® EL 400	-	-	8,0	-	1,0	-	-	2,0	10,0	2,1	3,0	-	-	-
Calsogen® 4814	7,4	7,4	-	-	5,0	0,5	8,0	10,0	10,0	14,0	10,0	7,5	6,3	6,3
Decilsulfonato de sodio en 1-butanol al 15%	-	-	6,0	6,0	0,5	-	0,0	-	-	-	5,0	-	-	-
Tween 20	5,0	14,0	-	5,0	-	-	3,0	-	-	-	-	-	3,0	3,0
Tween 85	5,0	12,5	-	5,0	-	-	1,0	-	3,0	-	-	-	3,0	3,0
Terwet® 3001 (APG)	-	-	-	17,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Soprophor® 796	-	-	-	-	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Arlatone® T	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	0,8	0,8
Bentone® 34 (10% en Isopar® M)	5,0	5,0	-	-	1,0	3,0	7,0	0,5	-	4,0	7,0	1,0	5,0	5,0
Sepiolita micronizada	-	-	2,8	2,8	-	-	-	-	1,0	2,0	-	-	-	-
Antimussol® V4847	0,1	0,1	-	-	-	1,0	-	-	-	-	0,2	-	0,1	0,1
Rhodosil® 454	-	-	0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
Nipacide® Cl 15	-	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-
Germal® II	0,1	0,1	-	-	0,1	0,6	-	-	-	0,3	0,1	-	0,1	0,1
SUMA Formulación final	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

En la prueba de emulsificación, después de 2 horas se separa una fase oleosa de 5 ml en 5.2.B, que contiene (por análisis GC-FID) el 17% de fluroxipir en dicha capa separada. Además, la separación de la fase oleosa fue irreversible, no siendo posible reemulsionarla después de 24 horas. Además, después de un almacenamiento durante 14 días a 54 °C, la formulación 5.2.B presentó un residuo de tamizado húmedo del 4,9 %, mientras que la formulación 5.2.A presentó un residuo de tamizado húmedo < 0,1 %.

### Ejemplo 6

En este ejemplo se ha sometido a prueba la eficacia biológica de la formulación 6.1 explicada a continuación frente al uso de los mismos ingredientes activos en las formulaciones del estado de la técnica.

#### COMPOSICIÓN TOTAL 6.1

Componentes	% en peso
Nicosulfurón	4,0
Fluroxipir	18,0
Solvesso® 150	47,2
Isopar® M	5,9
Atlox® LP1	0,5
Atlox® 4914	0,8
Arlamol® E	1,0
Brij® 98	0,4
Brij® 721	0,2
Emulsogen® EL 540	3,3
Alkamuls® VO/2003	12,8
Calsogen® 4814	5,4
Bentone® 34	0,4
Rhodosil® 454	0,1
<b>SUMA</b> formulación final	<b>100,0</b>

10

15

Se realizó una mezcla de la composición comercial de fluroxipir 180 g/l Starane® (Dow) y Nicosulfurón 4 g/l Motivell® (BASF) en agua que se va a pulverizar, de tal manera que la composición acuosa final que se va a pulverizar estaba compuesta de 0,001 % en peso de nicosulfurón y 0,020 % en peso de fluroxipir, a una dosis equivalente de 1 l/ha. Esta composición es la mezcla de pulverización 6.2. Una mezcla de pulverización equivalente con la misma dosificación se hizo para la formulación 6.1, produciendo la mezcla de pulverización 6.1.

La figura 2 muestra la distribución de tamaño de partícula de esta formulación, que es en general el patrón típico para las formulaciones de acuerdo con la presente invención.

5 Ambas mezclas de pulverización 6.1 y 6.2 se aplicaron por separado a *Gallium aparine* en una etapa de 7 hojas verdaderas en invernadero, en la que el control de nicosulfurón y fluroxipir ya sea por separado o en combinación es difícil. También se aplica en otro ensayo a *Echinochloa crus-galli* en una etapa de 8 hojas verdaderas.

Los resultados muestran en porcentaje el nivel de control después de 7 días después de una sola aplicación:

	Gallium aparine	Echinochloa crus-galli
Control de 6.1	100 %	100 %
10 Control de 6.2	63 %	42 %

15 24 horas. Además, después de un almacenamiento durante 14 días a 54 °C, la formulación 5.2.B presentó un residuo de tamizado húmedo del 4,9 %, mientras que la formulación 5.2.A presentó un residuo de tamizado húmedo < 0,1 %.

Tabla 1.

COMPONENTES en % en peso	5.1.A	5.1.B	5.2.A	5.2.B	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	5.12
Metsulfurón-metilo	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	6,0	-	-	-	-
Tienculfurón + metsulfurón 50:50 % en peso	-	-	4,0	4,0	-	-	-	-	-	-	8,0	-	6,0	-
Flazasulfurón	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	3,0	-	-
Nicosulfurón	-	-	-	-	-	4,0	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Tribenurón-metilo	1,0	1,0	-	-	-	-	4,0	-	-	-	-	-	-	4,0
Ácido MCPA	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-
Glifosato isopropilamonio	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	-	-	-	-	-
Fluroxipir	25,7	25,7	-	-	-	-	-	-	-	25,0	20,0	15,0	18,0	-
Diflufenicán	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-
Lactofén	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isoproturón	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bromoxinil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-	-
Quizalofop-P-etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	-
Mesotriona	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0
Triclopir-butotilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dikegulac	-	-	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Solvecso® 200 ND	31,0	31,0	-	-	-	-	10,0	-	-	31,0	-	40,0	31,0	-
Isopar® M	2,0	2,0	-	-	58,0	33,7	-	-	-	2,0	25,0	-	2,0	2,0
Jeffsol® AG1730	-	-	-	-	30,0	-	-	-	-	-	10,0	-	-	-
Áceite de maíz	-	-	58,0	58,0	-	-	-	47,0	-	-	-	-	-	46,0
Áceite de cacahuete	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Marcol® 85	-	-	-	-	10,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Áceite de soja metilado	-	-	-	-	-	-	10,0	-	39,9	-	-	-	-	-
Atlox® LP1	0,7	-	2,0	2,0	-	2,5	1,0	0,5	-	-	0,5	0,3	0,7	0,7
Atlox® 4914	0,5	-	-	-	1,3	-	0,3	-	0,3	2,0	0,7	0,2	0,5	0,5
Tersperse® 2001	-	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-
Dispersogen® 4387	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-
Dispersogen® SPS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	1,2	0,1	-	-
Emulsogen® EPN118	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Arlamol® E	-	-	14,0	-	-	3,0	-	4,0	5,0	1,0	1,0	2,0	-	-
Brij® 98	1,3	-	5,0	-	18,5	7,0	1,5	5,0	5,0	1,0	-	2,0	1,3	1,3
Brij® 721	1,2	-	-	-	6,0	6,5	1,5	6,0	-	1,0	2,0	1,0	1,2	1,2
Emulsogen® EL 540	4,0	-	-	-	10,0	-	14,0	1,0	-	6,0	5,3	1,0	4,0	4,0

continuación

COMPONENTES en % en peso	5.1.A	5.1.B	5.2.A	5.2.B	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	5.11	5.12
Alkamuls®VO/2003	10,0	-	-	-	1,0	13,9	-	12,0	-	1,0	2,0	7,0	7,0	7,0
Emulsogen®EL 400	-	-	8,0	-	1,0	-	-	2,0	10,0	2,1	3,0	-	-	-
Calsogen®4814	7,4	7,4	-	-	5,0	0,5	8,0	10,0	10,0	14,0	10,0	7,5	6,3	6,3
Decilsulfonato de sodio en 1-butanol al 15%	-	-	6,0	6,0	0,5	-	0,0	-	-	-	5,0	-	-	-
Tween 20	5,0	14,0	-	5,0	-	-	3,0	-	-	-	-	-	3,0	3,0
Tween 85	5,0	12,5	-	5,0	-	-	1,0	-	3,0	-	-	-	3,0	3,0
Terwet®3001 (APG)	-	-	-	17,0	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-
Soprophor®796	-	-	-	-	1,0	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-
Arlatone®T	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	0,8	0,8
Bentone®34 (10% en Isopar®M)	5,0	5,0	-	-	1,0	3,0	7,0	0,5	-	4,0	7,0	1,0	5,0	5,0
Sepiolita micronizada	-	-	2,8	2,8	-	-	-	-	1,0	2,0	-	-	-	-

**Ejemplo 6**

En este ejemplo se ha sometido a prueba la eficacia biológica de la formulación 6.1 explicada a continuación frente al uso de los mismos ingredientes activos en las formulaciones del estado de la técnica.

**COMPOSICIÓN TOTAL 6.1**

<b>Componentes</b>	<b>% en peso</b>
Nicosulfurón	4,0
Fluroxipir	18,0
Solvesso® 150	47,2
Isopar® M	5,9
Atlox® LP1	0,5
Atlox® 4914	0,8
Arlamol® E	1,0
Brij® 98	0,4
Brij® 721	0,2
Emulsogen® EL 540	3,3
Alkamuls® VO/2003	12,8
Calsogen® 4814	5,4
Bentone® 34	0,4
Rhodosil® 454	0,1
<b>SUMA</b> formulación final	<b>100,0</b>

- 5 Se realizó una mezcla de la composición comercial de fluroxipir 180 g/l Starane® (Dow) y Nicosulfurón 4 g/l Motivell® (BASF) en agua que se va a pulverizar, de tal manera que la composición acuosa final que se va a pulverizar estaba compuesta de 0,001 % en peso de nicosulfurón y 0,020 % en peso de fluroxipir, a una dosis equivalente de 1 l/ha. Esta composición es la mezcla de pulverización 6.2. Una mezcla de pulverización equivalente con la misma dosificación se hizo para la formulación 6.1, produciendo la mezcla de pulverización 6.1.
- 10

La figura 2 muestra la distribución de tamaño de partícula de esta formulación, que es en general el patrón típico para las formulaciones de acuerdo con la presente invención.

- 15 Ambas mezclas de pulverización 6.1 y 6.2 se aplicaron por separado a *Gallium aparine* en una etapa de 7 hojas verdaderas en invernadero, en la que el control de nicosulfurón y fluroxipir ya sea por separado o en combinación es difícil. También se aplica en otro ensayo a *Echinochloa crus-galli* en una etapa de 8 hojas verdaderas.

Los resultados muestran en porcentaje el nivel de control después de 7 días después de una sola aplicación:



## ES 2 609 489 T3

	Gallium aparine	Echinochloa crus-galli
Control de 6.1	100 %	100 %
Control de 6.2	63 %	42 %

**REIVINDICACIONES**

5 1.- Procedimiento de preparación de una suspoemulsión, que contiene al menos una sulfonilurea suspendida en aceite y al menos un ingrediente activo soluble en dicho aceite, que consiste en las etapas de:

- 5 a. preparar una premezcla 1 que consiste en al menos un ingrediente activo que se disuelve en al menos un aceite
- 10 b. preparar una premezcla 2 que consiste en al menos dos tensioactivos no iónicos, respectivamente, un alcohol graso etoxilado y/o propoxilado y un aceite de ricino etoxilado y/o propoxilado, que se dispersan o solubilizan en un aceite
- 15 c. preparar una premezcla 3 que consiste en al menos un ingrediente activo secundario siendo este un herbicida de sulfonilurea que se dispersa en un aceite con la ayuda de un dispersante soluble en aceite de tipo copolímero de bloque no iónico etoxilado y/o propoxilado y/o un ácido graso condensado etoxilado y/o propoxilado
- 20 d. preparar una premezcla 4 que consiste en al menos un agente de suspensión dispersado en un aceite y al menos un tensioactivo iónico de tipo sal de alquilbencenosulfonato
- e. de acuerdo con la concentración final deseada de los ingredientes activos, se toma una alícuota de cada premezcla.
- f. La mezcla de premezclas se somete a un procedimiento de molienda para reducir el tamaño de partícula de los cristales (como promedio) de 1 a 15 µm.
- g. El producto se enfría finalmente a temperatura ambiente de forma natural y está listo para el envasado.

25 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el herbicida soluble en aceite se selecciona del grupo: fluroxipir, triclopir-butotil, picloram, clopiralid, metosulam, diflufenican, isoproturón, ioxinil, bromoxinil, mecoprop-P, diclorprop, dicamba, MCPA, bifenox, etilcarfentrazona, 2,4-D, lactofén, mesotriona, sulcotriona, isoxaflutol, quizalofop-P-etilo, fluazifop-P-butilo, en todas sus formas estereoisómeras y grados de alquilación y la sulfonilurea se selecciona del grupo amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamuron, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucarbazona, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, propoxicarbazona, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón, tritosulfurón; y sales, éteres, ésteres de los mismos, en todas sus formas estereoisómeras.

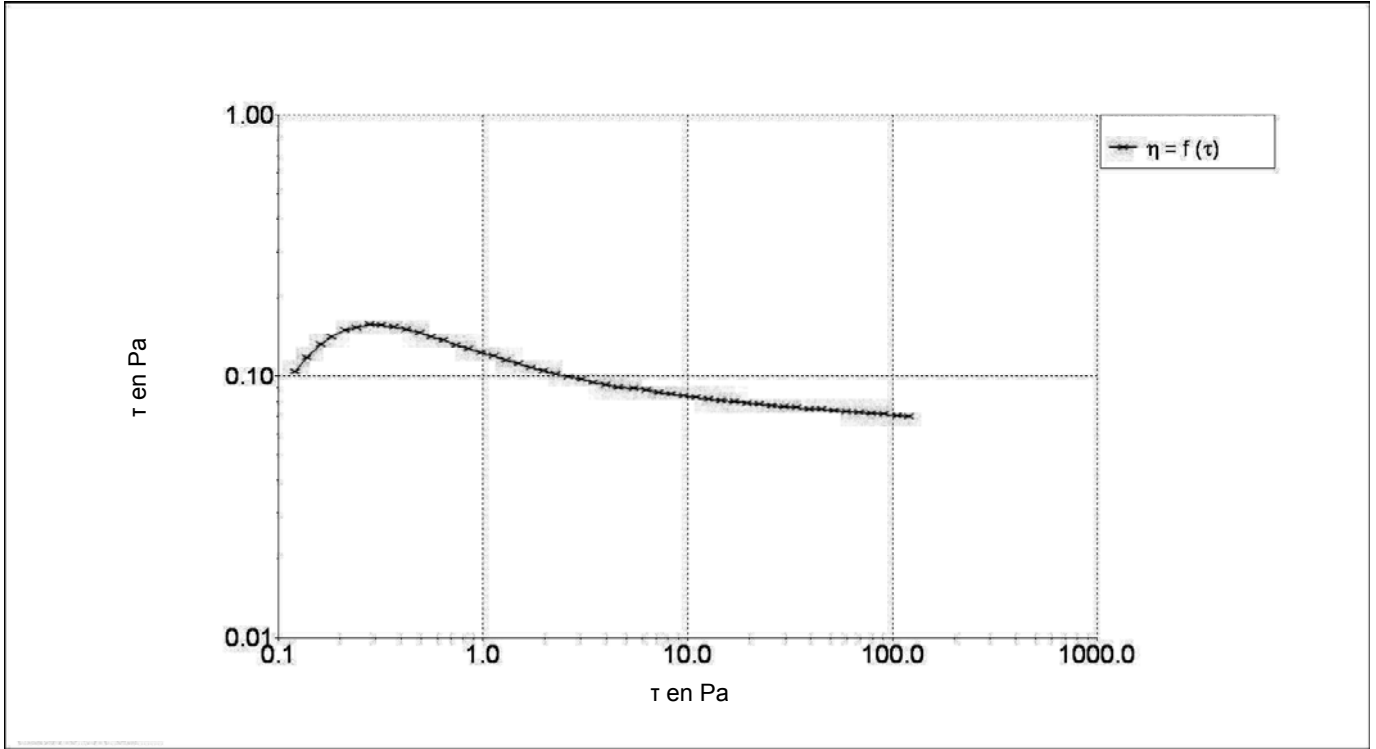
30

- 3- Suspensión de sulfonilureas herbicidas producidas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que comprende:
- a. al menos una sulfonilurea herbicida
  - b. un aceite o mezcla de aceites; en la que la solubilidad de la sulfonilurea es de menos de 10 g/kg
  - c. al menos un dispersante soluble en aceite del tipo copolímero de bloque no iónico o ácido graso policondensado en un 0,1 a un 10 % en peso
  - d. al menos dos tensioactivos no iónicos del tipo alcohol C12-C20 etoxilado y/o propoxilado en un 1 a un 40 % en peso y del tipo de aceite de ricino etoxilado en un 1 a un 40 % en peso
  - e. al menos un emulsionante iónico del tipo ácido alquil C6-C18 bencenosulfónico, o sales alcalinas y/o alcalinotérreas del mismo, en un 1 a un 35 % en peso
  - f. al menos un agente de suspensión en un 0,01 a un 10 %.
- 4.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que la mezcla de aceites consiste en:
- g. una mezcla de disolvente de nafta pesado y aceite isoparafínico; o
  - h. una mezcla de aceite parafínico y aceite vegetal natural o un aceite vegetal hidrogenado o epoxidado o alquilado o saponificado.
- 5.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que contiene un aceite vegetal natural o un aceite vegetal hidrogenado o epoxidado o alquilado o saponificado.
- 6.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el copolímero de bloque no iónico mencionado en la reivindicación 3 c se corresponde con las moléculas con n.º CAS 548475-72-5.
- 7.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el dispersante adicional soluble en aceite de 3 c se corresponde con las moléculas con n.º CAS 173717-47-0.
- 8.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que al menos un emulsionante es un alcohol graso de 2 a 45 moles propoxilado y/o etoxilado.
- 9.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que al menos un emulsionante presente es alcohol estearílico, 15 moles, propoxilado.

- 10.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que existe además al menos otro tensioactivo no iónico.
- 11.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que está presente además al menos un tensioactivo derivado de sorbitano.
- 5 12.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que está presente un aceite de ricino, 32-54 moles, etoxilado
- 13 .-Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el agente de suspensión es del tipo bentonita organomodificada.
- 10 14.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que están presentes además coformulantes y adyuvantes para la agricultura y/u otros compuestos agroquímicos biológicamente activos suspendidos o disueltos o emulsionados, seleccionados del grupo de herbicidas, protectores de herbicidas, fungicidas, bactericidas, insecticidas, antialimentarios de insectos, feromonas, acaricidas, miticidas, nematocidas, reguladores del crecimiento vegetal y fertilizantes foliares orgánicos o inorgánicos.
- 15 15.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el herbicida suspendido adicional es una sal de glifosato, sulfosato, MCPA, 2,4-D, sales de 2,3,6-TBA; o dicloruro o dibromuro de paraquat y diquat.
- 20 16.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el herbicida adicional presente en la formulación y disuelto en el/los aceite(s) es fluroxipir, formando una suspoemulsión de sulfonilurea(s) suspendida(s) y un concentrado en emulsión de fluroxipir.
- 17.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la sulfonilurea combinada con fluroxipir se selecciona de al menos una sulfonilurea del grupo: metsulfurón, tifensulfurón o sales o éteres o ésteres de los mismos.
- 25 18.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la sulfonilurea combinada con fluroxipir es tribenurón o sales o éteres o ésteres del mismo.
- 19.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la sulfonilurea combinada con fluroxipir es tifensulfurón o sales o éteres o ésteres del mismo.
- 20 .-Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la sulfonilurea combinada con fluroxipir es rimsulfurón o sales o éteres o ésteres del mismo.
- 30 21.- Suspensión de sulfonilureas herbicidas de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizada por que la sulfonilurea combinada con fluroxipir es nicosulfurón o sales o éteres o ésteres del mismo.
- 22.- Uso de la suspoemulsión producida de acuerdo con la reivindicación 1 de al menos una sulfonilurea y fluroxipir para el control de malas hierbas en cultivos de cereales: *Gallium aparine*,

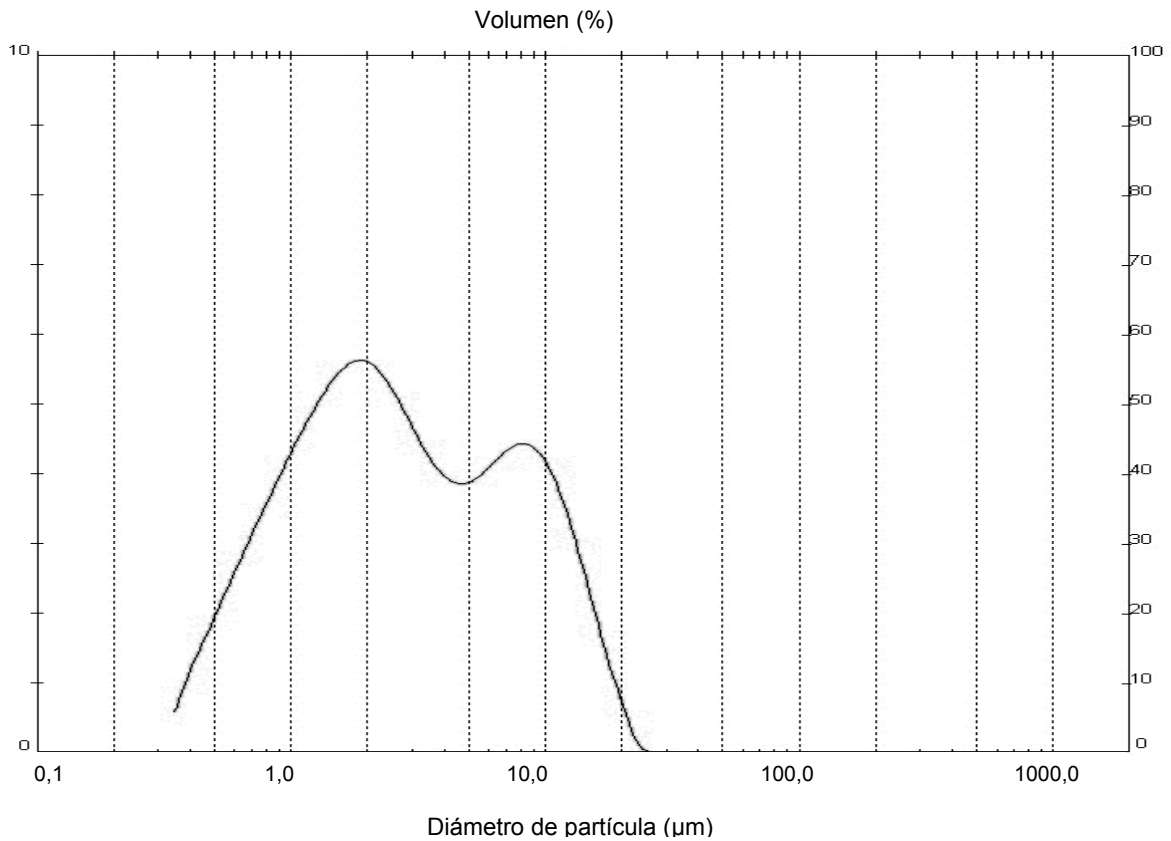
*Rumex acetosa, Rumex crispus, Rumex obtusifolius, Kochia spp., Urdica dioica, Calystegia sepium,*  
*Convolvulus spp., Convolvulus arvensis, Solanum nigrum, Bilderkydia convolvulus, Cerastium arvense,*  
*Galeopsis tetrahit, Lamium amplexicaule, Malva sylvestris, Mysotis arventis, Parietaria spp., Sinapsis*  
 5 *arvensis, Spargula arvensis, Stellaria media, Cytisus scoparius, Epilobium angustifolium, Ulex spp.,*  
*Abutilum theophrasti, Adonis spp., Agrostemma githago, Amaranthus spp., Arenaria spp., Bilderdykia*  
*convolvulus, Capsella bursa-pastoris, Chenopodium album, Datura stramonium, Diplotaxis eruroides,*  
*Lamium amplexicaule, Lithospermum arvense, Myosotis palustris, Papaver rhoeas, Polygonum*  
 10 *aviculare, Portulaca oleracea, Raphanus raphanistrum, Silene spp., Sisymbrium orientalis, Veronica*  
*persica, Xanthium spinosum, Adonis aestivalis, Anthemis arvensis, Buglossoides arvensis, Chamomilla*  
*recutita, Chenopodium album, Diplotaxis eruroides, Papaver rhoeas, Ridolphia saegetum, Salsola kali,*  
*Sisymbrium orientalis, Vaccaria segetum, Anagallis arvensis, Cirsium arvense, Fumaria officinalis,*  
*Hypocoum procumbens, Veronica hederifolia, Sorghum halepense, Avena sterilis, Echinochloa spp. y*  
 15 *especialmente Echinochloa crus-galli, Lolium rigidum, Panicum miliaceum, Setaria verticillata ,Setaria*  
*viridis, Digitaria sanguinalis, Abutilon theophrasti, Amaranthus blitoides, Amaranthus retroflexus,*  
*Artemisia spp., Coronopus spp., Sorghum halepense, Diplotaxis spp., Eruca vesicaria, Helianthus*  
*annus, Portulaca oleracea, Reseda spp., Sonchus spp., Xanthium strumarium.*

Figura 1. Diagrama de viscosidad de la formulación 1.1 del ejemplo 1



# ES 2 609 489 T3

Figura 2. Diagrama de partículas de la formulación 6.1 del ejemplo 6



### Resultado: Tabla de análisis

ID: WR02 201107		N.º progresivo: 1		Medido: 20.11.2007 11:00			
Archivo: SUL01		N.º rec.: 494		Analizado: 20.11.2007 11:00			
Ruta: C:\SIZERMUIDATA\		Fuente: Analizado					
Tomamuestras: Interno		Análisis: polidisperso		Oscurecimiento de haz medido: 20,4%			
Presentación: 40HD		Residual: 0,291 %					
Modificaciones: Ninguna							
Conc.= 0,0075 % en volumen		Densidad = 1,000 g/cm <sup>3</sup>		S.S.A.= 3,4615 m <sup>2</sup> /g			
Distribución: Volumen		D[4,3]= 4,37 um		D[3, 2] = 1,73 um			
D(v, 0,1)= 0,73 um		D(v, 0,5)= 2,57 um		D(v, 0,9)= 10,82 um			
Intervalo = 3,931E+00		Uniformidad = 1,185E+00					
Tamaño (um)	Volumen En %	Tamaño (um)	Volumen	Tamaño (um)	Volumen En %	Tamaño (um)	Volumen En %
0,31	0,55	1,95	5,55	12,21	3,03	76,32	
0,36	1,10	2,28	5,25	14,22	2,15	88,91	0,00
0,42	1,64	2,65	4,81	16,57	1,28	103,58	0,00
0,49	2,18	3,09	4,36	19,31	0,56	120,67	0,00
0,58	2,71	3,60	4,01	22,49	0,06	140,58	0,00
0,67	3,23	4,19	3,86	26,20	0,00	163,77	0,00
0,78	3,75	4,88	3,91	30,53	0,00	190,80	0,00
0,91	4,24	5,69	4,12	35,56	0,00	222,28	0,00
1,06	4,71	6,63	4,34	41,43	0,00	258,95	0,00
1,24	5,13	7,72	4,43	48,27	0,00	301,68	0,00
1,44	5,45	9,00	4,25	56,23	0,00		
1,68	5,61	10,48	3,77	65,51	0,00		
1,95		12,21		76,32			