

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 937**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 47/30 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2013** **PCT/GB2013/052497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014** **WO2014049347**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2013** **E 13785576 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017** **EP 2900060**

54 Título: **Nanosuspensión de pesticida**

30 Prioridad:

28.09.2012 GB 201217441

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

73 Titular/es:

AGFORM LTD. (100.0%)
Maidenstone Heath, Blundell Lane
Bursledon, Southampton SO31 1AA, GB

72 Inventor/es:

MISSELBROOK, JOHN y
DUNN, JEFF

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

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

ES 2 613 937 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

Nanosuspensión de pesticida

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de principios activos tales como insecticidas, herbicidas y fungicidas. En particular, la presente invención se refiere a dichas suspensiones donde las partículas tienen un diámetro submicrométrico.

10 Muchos principios activos, tales como insecticidas, herbicidas y fungicidas son relativamente insolubles en medios acuosos. Para aplicarlos de forma eficaz a los cultivos, es necesario por tanto formularlos de una forma que facilite su dilución en el medio de perforación de base acuosa utilizado en la práctica, por el granjero o contratista encargado de la pulverización. Los principios activos que son relativamente insolubles en medio acuoso a menudo pueden disolverse en disolventes orgánicos, que se emulsionan a continuación, con el uso de agentes tensioactivos adecuados, en el medio acuoso para pulverización. Este tipo de formulación se conoce como concentrado emulsionable (CE). Esto es
15 indeseable para los fines de aplicar estos agentes a los cultivos debido al impacto ambiental negativo y los riesgos para la salud asociados con la exposición a muchos de estos disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos también agregan un coste innecesario a la formulación.

20 Los principios activos relativamente insolubles se pueden formular de una manera tal que permita la aplicación del agente a los cultivos, en forma de suspensión coloidal en agua. Dichas suspensiones coloidales se pueden formar mediante la dilución de la formulación, (que contiene agentes tensioactivos adecuados), en la forma de un polvo dispersable en agua (WP), un concentrado en suspensión (SC), o un gránulo dispersable en agua (WG). Como alternativa, el principio activo se puede encapsular en una pared polimérica y dicha suspensión de cápsulas (CS) se puede diluir para su uso como pulverización acuosa coloidal.

25 El diámetro medio de partícula de las suspensiones diluidas a partir de formulaciones WP, SC, WG y CS de principios activos, está en el intervalo micrómetro, con valores medios típicos comprendidos entre 1-5 μm (micrómetros). Este valor proporciona la estabilidad física en la dilución, con el uso de agentes tensioactivos adecuados, que es suficiente para garantizar el mantenimiento de la concentración de principio activo, es decir, una sedimentación mínima, sin
30 bloquear las boquillas pulverizadoras durante la aplicación de la pulverización del principio activo al cultivo.

Es bien sabido que la velocidad de disolución de un principio activo está relacionada con, entre otras propiedades, la distribución de tamaño de partícula del principio activo, donde una distribución de tamaño de partículas más pequeña proporciona un aumento en la velocidad de disolución.

35 Es también sabido que los principios activos insolubles con distribuciones de tamaño de partícula promedio en el intervalo de los nanómetros podrían proporcionar propiedades superiores, con respecto a la movilidad de dichos principios activos a través de las paredes celulares, de tal forma que el principio activo puede penetrar mejor en las plagas contra las que son activos dichos principios activos. Por tanto, sería una ventaja proporcionar una composición
40 que comprende principios activos, tales como insecticidas, herbicidas y fungicidas, que proporcione una dispersión acuosa estable de dichos principios activos en dilución, con un tamaño de partícula medio más pequeño.

Chih-Ping Chin ET AL: "New Approach to Pesticide Delivery Using Nanosuspensions: Research and Applications", Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 50, n.º 12, 15 de junio de 2011 (15-06-2011), páginas 7637-7643, XP55090485, se refiere a un proceso de molienda en dos etapas para preparar una nanosuspensión en un sistema de principio activo/tensioactivo/agua.

50 ELEK N ET AL: "Novaluron nanoparticles: Formation and potential use in controlling agricultural insect pests", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, Países Bajos, vol. 372, n.º 1-3, 3 de diciembre de 2010 (3-12-2010), páginas 66-72, XP027513403, se refiere a un método para preparar nanopartículas de novaluron, un insecticida insoluble en agua.

ZENG HUI ET AL: "System Investigation of the Formation of Beta-Cypermethrin Nanosuspension: Influence of the Formulation Variables", JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, TAYLOR AND FRANCIS
55 GROUP, NUEVA YORK, NY, EE.UU., vol. 30, n.º 1, 1 de enero de 2009 (1-1-2009), páginas 76-82, XP009174669, se refiere a los efectos de las variables de formulación sobre la formación de la nanosuspensión de beta-cipermetrina.

CERDEIRA A M ET AL: "Miconazole nanosuspensions: Influence of formulation variables on particle size reduction and physical stability", INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS, ELSEVIER BV, Países Bajos, vol. 396, n.º
60 1-2, 30 de agosto de 2010 (30-8-2010), páginas 210-218, XP027169593, se refiere a la influencia de las variables de formulación sobre la reducción del tamaño de partículas y sobre la estabilidad física de las nanosuspensiones de miconazol.

65 El documento WO 2008/032328 se refiere a nanopartículas de compuesto orgánico insoluble en agua en la forma de un polvo o dispersión acuosa redispersable.

El documento 2007/122436 se refiere a formulaciones de principio activo que, además de al menos un principio activo, comprende al menos un copolímero radical aleatorio.

El documento WO 2011/037968 se refiere a composiciones de metconazol y a los métodos de uso de las mismas.

El documento WO 2005/087002 se refiere al campo de composiciones pesticidas, particularmente, a un proceso para preparar composiciones pesticidas de principios activos en forma de nanopartículas.

El documento 2007/081947 se refiere a formulaciones de sustancias activas sólidas que comprenden sustancias activas sólidas, dispersantes, y polímeros que conjuntamente dan como resultado una mezcla de partícula fina predominantemente amorfa.

El documento 2011/014255 se refiere a una formulación para la protección de cultivos que puede generar nanopartículas.

El documento WO 03/039254 se refiere a formulaciones sólidas para la protección de cultivos que comprende un copolímero radicalario aleatorio y cinidonetilo.

El documento WO 2012/045994 se refiere especialmente a procesos para preparar composiciones mejoradas que comprenden una nanodispersión de al menos un principio activo en al menos un material transportador sólido.

En el primer aspecto de la invención, se proporciona la composición de la reivindicación 1. En un aspecto adicional de la invención, se proporciona el método de la reivindicación 13. En un aspecto adicional de la invención, se proporciona el uso de la reivindicación 15.

Se proporciona una composición, que comprende una dispersión acuosa de partículas, donde la composición comprende adicionalmente uno o más principios activos seleccionados entre: insecticidas, herbicidas y fungicidas, junto con un agente tensioactivo adecuado, y un proceso para producir dicha composición.

El diámetro medio de partícula de las partículas de la composición es inferior a 500 nm, más preferentemente inferior a 300. Las partículas de la composición también tendrán preferentemente una distribución estrecha de diámetros de partícula, de forma que ninguno esté en el intervalo de los micrómetros. La distribución del tamaño de partícula de la composición descrita en la presente memoria descriptiva suele medirse por dispersión de luz dinámica (DLS), denominada a veces espectroscopia de correlación de fotones (PCS) o dispersión de luz cuasi elástica (QELS) y es la única técnica capaz de medir partículas en dispersión de una manera rápida y rutinaria con poca o ninguna preparación de la muestra. La preparación necesaria para otras técnicas puede alterar las propiedades de las partículas, por ejemplo, se pueden crear o destruir agregados.

La ventaja de tener partículas pequeñas, por ejemplo, partículas de un diámetro menor de 500 nm o preferentemente menor de 300 nm, es que pueden penetrar más fácilmente en las paredes celulares y también tienen una velocidad de disolución en agua más rápida. De esta forma demuestran el efecto biológico necesario contra la plaga, con una dosis más pequeña del principio activo. Esto significa que debe aplicarse menos principio activo, lo que supone una ventaja en términos de coste y en términos de reducir el efecto de los principios sobre los organismos no diana.

Un problema importante de la producción de una composición de un principio activo con una distribución de tamaño de partículas tan pequeña, es que, como el tamaño de partícula es reducido, la densidad de carga sobre la superficie de la partícula aumenta, de tal forma que las fuerzas de atracción de corto alcance producidas de esta forma conducen a la aglomeración irreversible de las partículas, tanto durante el proceso de reducción del tamaño de partículas y durante el almacenamiento poco después.

Se sabe que, para las dispersiones convencionales en el intervalo de tamaño de partícula micrométrico, existen dos medios de estabilizar partículas, concretamente mediante la estabilización de carga y estérica, usando dispersantes. Estos tipos de tensioactivo modifican la carga superficial de la partícula, el potencial zeta, de manera que la fuerza de repulsión producida de esta forma evita la aglomeración que conduce al aumento del tamaño de partículas medio y, por tanto, a la sedimentación del principio activo durante el almacenamiento. El grado y tipo de carga deseada (más de +30 mV, o menos de -30 mV para estabilización de carga y cero para estabilización estérica), se puede medir utilizando técnicas convencionales, por ejemplo, con una máquina Malvern Zetasizer Nano-ZS.

Se ha descubierto que, en el caso de dispersiones en el intervalo submicrométrico, los tensioactivos conocidos de los expertos en la materia, aunque producen los valores de potencial zeta necesarios (más de +30 mV, o menos de -30 mV) para las partículas en el intervalo de tamaño micrométrico, no son adecuados para su uso, para permitir la producción de las partículas submicrométricas deseadas. El uso de la estabilización de carga conduce a un mayor grado de floculación y la adición de más cantidad de dispersante para sustituir la cantidad agotada a medida que el tamaño de partícula se reduce y aumenta, por tanto, el área superficial, sin prevenir la aglomeración irreversible de las partículas formadas en la molienda. De manera similar, cuando se aplican técnicas de estabilización estérica, los dispersantes poliméricos utilizados por los expertos en la materia no son eficaces, aunque producen la carga neutra de

las partículas en el intervalo de tamaño micrométrico. La adición de dispersante polimérico adicional para sustituir la cantidad agotada a medida que el tamaño de partícula se reduce y aumenta, por tanto, el área superficial, lleva simplemente a un aumento en la viscosidad y, por tanto, hace que la reducción en el tamaño de partícula sea imposible.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que, cuando una composición que comprende una dispersión de un principio activo, isoproturón, en una solución de polímero combinado de polieteralcanolamina (Jeffperse X3204) se moltura usando un medio micrométrico adecuado que contiene un medio de molienda adecuado, se obtiene un tamaño de partículas medio inferior a 300 nm. De forma más sorprendente, la suspensión obtenida de esta forma es estable
10 durante un periodo de tiempo prolongado sin aglomeración irreversible o crecimiento de cristales, y sin cambios en el tamaño de partículas medio. Incluso más sorprendentemente, cuando esta composición se diluye y se aplica a un cultivo, la tasa de uso del principio activo se puede reducir significativamente, manteniendo un grado excelente de control de la plaga contra la que isoproturón es activo, con un efecto reducido sobre los organismos no diana.

15 Las ventajas de la invención descrita en la presente memoria descriptiva, por los ejemplos contenidos en la misma, serán evidentes para el experto en la materia.

La composición puede comprender uno o más herbicidas que pueden ser cualquier herbicida que tenga una solubilidad en agua de menos de 100 ppm. El herbicida puede tener una fase cristalina y un punto de fusión lo
20 suficientemente alto para no fundirse durante la molienda mecánica, por ejemplo, con perlas de vidrio, para reducir el tamaño de las partículas. El uno o más herbicidas se puede seleccionar de:

25 atrazina, bromoxinilo, butafenacilo, buturon, cafenstrol, clometoxifeno, clorflurenol-metilo, clornitrofenol, clorotolurón, cloroxuron, clorflim, clortal-dimetilo, cinidon-etilo, clomeprop, daimuron, desmedifam, diclobenil, diclosulam, difenoxuron, diflufenicán, diflufenzopir, dimefuron, dinoterb, dipropetrina, diurón, flumetsulam, flumioxazin, flumipropina, flupoxam, fluridona, flurtamona, flutiacet-metilo, haloxifop, ioxinilo, isometiozina, isoproturón, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, karbutilato, lenacilo, mefenacet, metabenzthiazuron, metazol, metosulam, naproanilida, neburon, nitralina, norflurazón, orizalina, oxadiargilo, oxaziclomefona, penoxsulam, pentoxazona, perfludona, fenisopam, fenmedifam, picolinafén, prodiamina, prometrina, propazina, propizamida,
30 piraflofenetilo, pirazolinato, pirazoxifeno, piribenzoxim, piroxsulam, quinclozac, quincloclamina, saflufenacilo, siduron, simazina, terbutilazina, terbutrina, tiazimidina, tiencarbazona-metilo, tralcozimid y trietazina,

La composición puede comprender uno o más insecticidas que pueden ser cualquier insecticida que tenga una solubilidad en agua de menos de 100 ppm. El insecticida puede tener una fase cristalina y un punto de fusión lo
35 suficientemente alto para que no se funda durante la molienda mecánica, por ejemplo, con perlas de vidrio, para reducir el tamaño de las partículas. El uno o más insecticidas se puede seleccionar entre:

40 abamectina, beta-ciflutrina, bistrifluron, buprofezina, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfluazuron, cromafenoazida, ciflutrina, deltametrina, diafenthiuron, diflubenzuron, fipronilo, flubendiamida, flucicloxuron, flufenoxuron, halofenozida, hexaflumuron, hidrametilnon, lufenuron, metaflumizona, metiocarb, metoxifenozida, novaluron, noviflumuron, piridabeno, espinotoram, espinosad, espirotetramat, tebufenozida, teflubenzuron, tiodicarb, tralometrina y triflumuron.

La composición puede comprender uno o más fungicidas que pueden ser cualquier fungicida que tenga una solubilidad
45 en agua de menos de 100 ppm. El fungicida puede tener una fase cristalina y un punto de fusión lo suficientemente alto para que no se funda durante la molienda mecánica, por ejemplo, con perlas de vidrio, para reducir el tamaño de las partículas.

El uno o más fungicidas se puede seleccionar entre:

50 ametoctradin, amisulbrom, anilazina, azoxistrobina, benodanil, benomilo, benquinox, bitertanol, boscalid, captafol, captán, carbendazima, carpropamida, quinometionato, clobentiazona, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, hidroxidosulfato de cobre, ciazofamida, ciproconazol, diclorfluanid, diclona, diclorofeno, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, diclorano, dietofencarb, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, ditianon, epoxiconazol, famoxadona,
55 fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenciclonilo, fludioxonilo, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusulfamida, flutianilo, flutolanilo, folpet, fuberidazol, halacrinato, hexaconazol, iprodiona, iprovalicarb, kresoxim-metilo, mepanipirim, metconazol, metfuroxam, miclozolin, nuarimol, oxpoconazol, pencicuron, procimidona, protriocconazol, quinoxifeno, quintozeno, simeconazol, tebuconazol, tiabendazol, tifulazamida, tiofanato-metilo, Tiram, triadimenol, triticonazol, valifenalato
60

La composición puede comprender uno o más herbicidas. La composición puede comprender uno o más insecticidas. La composición puede comprender uno o más fungicidas. La composición puede comprender una mezcla de principios activos que comprenden uno o más herbicidas y/o con uno o más insecticidas y/o con uno o más fungicidas. La
65 composición puede comprender dos o más, tres o más, cuatro o más, cinco o más principios activos seleccionados entre herbicidas, insecticidas y fungicidas.

La composición puede comprender una mezcla de isoproturón (3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetil urea y diflufenican (N-(2,4-difluorfenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridinacarboxamina.

La composición puede comprender además un agente antiespumante.

La composición comprende al menos un 25 % en peso de un principio activo seleccionado entre la lista de herbicidas, insecticidas y fungicidas y combinaciones de las sustancias citadas en el presente documento. El agente tensioactivo se puede seleccionar para proporcionar partículas con carga cero. El agente tensioactivo es un polímero combinado. El agente tensioactivo puede ser Jeffspers X3204

La composición comprende al menos un 25 % en peso de uno o más ingredientes activos, y puede comprender un 30 % en peso de uno o más ingredientes activos, 40 % en peso de uno o más ingredientes activos, 50 % en peso de uno o más ingredientes activos.

El agente tensioactivo es un polímero combinado. El agente tensioactivo es un polímero combinado de polieteralcanolamina.

El agente tensioactivo puede ser cualquier agente tensioactivo que, combinado con los ingredientes activos que permiten la producción de partículas de un tamaño adecuado para tener una carga superficial casi cero. El tamaño adecuado es menor de 500 nm, preferentemente menor de 300 nm. Las partículas pueden tener una carga media cero y una distribución de carga estrecha.

La composición puede comprender 0,5 - 50 % de cada ingrediente.

La viscosidad de la composición puede ser menor de 1000 cps, puede ser menor de 800 cps, puede ser menor de 500 cps o puede ser menor de 200 cps.

La composición puede comprender un 23,0 % de 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea, 9,2 % de N-(2,4-difluorfenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridinacarboxamida, 18,1 %

Polímero combinado de polieteralcanolamina (Jeffspers X3204) y 0,9 % de emulsión fluida de dimetilpolisiloxano.

La composición puede no comprender ningún disolvente orgánico.

Se proporciona un método para proporcionar una dispersión acuosa de partículas que comprenden uno o más agentes tensioactivos, y un agente tensioactivo que comprende las etapas de:

- mezclar uno o más principios activos que tengan una solubilidad de menos de 100 ppm con un agente tensioactivo y una cantidad suficiente de agua para proporcionar una dispersión acuosa que comprende al menos un 25 % en peso de agente tensioactivo;
- reducir el diámetro medio de las partículas de la dispersión acuosa hasta menos de 300 nm por medios mecánicos, donde el agente tensioactivo se selecciona para proporcionar partículas con una carga media de cero.

Las partículas pueden tener una carga media cero y una distribución de carga estrecha, por ejemplo, la distribución de carga puede ser menor de 10 mV, menor de 5 mV o menor de 3 mV.

Se proporciona un método para controlar plagas o malas hierbas que comprende la etapa de diluir la composición tal como se describe en el presente documento con agua y aplicarla a un sitio en una cantidad eficaz de la composición diluida.

Se proporciona un método para seleccionar un agente tensioactivo para una composición como se describe en el presente documento, que comprende la etapa de:

- seleccionar uno o más principios activos que tengan una solubilidad en medio acuoso de menos de 100 ppm;
- seleccionar un agente tensioactivo que proporcione a las partículas una carga media de cero cuando el diámetro medio de las partículas de una dispersión acuosa es menor de 300 nm.

Se puede someter a ensayo cualquier combinación de agentes tensioactivos para determinar si proporciona partículas de un tamaño adecuado con una carga media de cero o una carga de casi cero usando medios conocidos en la técnica. Por ejemplo, usando la máquina Malvern Zetasizer Nano-ZS como se describe en el presente documento. Las partículas adecuadas para su uso tienen una solubilidad menor de 100 ppm en agua.

Se proporciona el uso de un polímero combinado como agente tensioactivo en una composición que comprende una dispersión acuosa de partículas, donde las partículas comprenden un agente tensioactivo y uno o más principios activos seleccionados entre: herbicidas, insecticidas o fungicidas.

El experto en la materia apreciará que los rasgos preferidos de una cualquiera de las realizaciones o aspectos de la

invención se puede aplicar al resto de realizaciones y/o aspectos de la invención.

La presente invención se describirá además con mayor detalle, solamente a modo de ejemplo, con referencia a las siguientes figuras donde:

Figura 1 - Ilustra la distribución de potencial zeta para Jeffspers X3204

Figura 2 - Se han generado datos de eficacia para las especies de malas hierbas de la Figura 2,

Figura 3 - muestra la eficacia de la dosis mínima efectiva de Blutron y Blutron plus contra las malas hierbas anuales de tipo gramínea (POAAN),

Figura 4 - muestra un resumen de la eficacia de Blutron aplicado antes y después de la emergencia contra diversas especies de malas hierbas anuales de tipo pasto y maleza de hoja ancha,

Figura 5 - muestra un resumen de la eficacia de Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia contra diversas especies de malas hierbas anuales de tipo pasto y maleza de hoja ancha,

Figura 6 - muestra un resumen de la eficacia de Blutron y de Blutron plus contra las malas hierbas anuales de tipo gramínea (POAAN).

Desarrollo y fabricación de una formulación en nanosuspensión con Isoproturon 250 g/l y Diflufenican 100 g/l

Se preparó una formulación en nanosuspensión que contiene 250 gramos por litro de Isoproturon y 100 gramos por litro de Diflufenican.

Introducción

El objetivo de este proyecto fue desarrollar una formulación en nanosuspensión estable que contiene 250 gramos por litro de isoproturón y 100 gramos por litro de diflufenican que tiene un tamaño promedio de partícula de 200 nm, para proporcionar una formulación con propiedades mejoradas de dilución y posterior uso.

Se requirió un proceso en 2 etapas para producir una formulación en nanosuspensión, es decir,

- Etapla 1 - Mezclado por cizallamiento elevado
- Etapla 2 - Molienda

La etapa inicial requiere la mezcla de una suspensión de Isoproturon y Diflufenican en el mezclador de alta cizalla Silverson.

En segundo lugar, la suspensión se hizo pasar a través del Dynomill usando perlas de vidrio con un diámetro de 300 a 400 µm hasta conseguir el tamaño promedio de partícula correcto.

Preparación de la nanosuspensión

Formulación

Componente	% en peso
3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea (Isoproturon Technical - 98,5 %)	23,0
N-(2,4-difluorofenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi] -3-piridinacarboxamida (Diflufenican Technical - 99,0 %)	9,2
Polímero combinado de polieteralcanolamina (Jeffspers X3204)	18,1
Emulsión fluida de dimetilpolisiloxano (Rhodorsil 426R)	0,9
Agua	48,8 100,0 %

El peso específico de la formulación anterior es 1,102

Etapla 1 - Mezclado por cizallamiento elevado

La suspensión de isoproturón y diflufenican se formó mezclando inicialmente los tensioactivos, antiespumante y agua del grifo para formar una solución. En esta solución, se añadió isoproturón y diflufenican sin moler con agitación. A continuación se formó una suspensión usando un mezclador Silverson, a máxima velocidad, durante treinta minutos.

Etapas 2 - Molienda

- 5 La suspensión preparada se moltura en el Dynomill lleno hasta un 85 % de su capacidad con perlas de vidrio de 300-400 µm. La suspensión se bombeó a su través y se recirculó usando la bomba peristáltica Autoclude según el ajuste 1. La cámara de molienda se enfrió con agua del grifo. La molienda de la suspensión tardó normalmente 3 horas.

Propiedades fisicoquímicas

- 10 La formulación de ensayo 175-061, tamaño del lote 1000 g, se preparó y se sometió a ensayo

Aspecto

Muestra	Aspecto
175-061	Líquido blanco, de olor suave, ligeramente viscoso

Dispersabilidad

Muestra	N.º de inversiones
175-061	5

Suspensibilidad

Muestra	Suspensibilidad
175-061	100 %

Tamiz húmedo

Muestra	WS150µm	WS75µm
175-061	0,01 %	0,03 %

15

Espuma persistente

Muestra	10 segundos	1 minuto	3 minutos	12 minutos
175-061	33 ml	28 ml	24 ml	19 ml

Tamaño de partículas

Muestra	D50
175-061	252 nm

Condiciones de funcionamiento del Dyno-Mill KDL para la fabricación de la formulación en nanosuspensión de Isoproturon 250 g/l y Diflufenican 50 g/l (Blutron).

20

Condiciones utilizadas para molturar las partículas hasta el tamaño deseado.

Máquina usada:	Dyno-Mill KDL
Volumen de la cámara:	600 ml
Relleno de perlas:	85 %
Velocidad del agitador:	6000 rpm
Medio de molienda:	Perlas de vidrio con un diámetro de 300 µm - 400 µm
Caudal:	2 litros por hora
Sistema de separación:	Hueco de rotación de 100 µm
Reciclado:	Sí (Continuo)
Tamaño del lote:	1 litro

Realizar mediciones de potencial zeta usando la máquina Zetasizer Nano-ZS de Malvern

25

Mediciones de potenciales zeta en medio acuoso.

Preparación de muestras**Solución madre**

- 5 Se preparó una solución madre pesando los siguientes componentes directamente en un recipiente de molienda de polietileno McCrone Micronising lleno con 48 elementos de molienda de corindón sinterizado:

Componente	%p/p	Lote (g)	
Especificaciones	5,0	1,0	
Agrilan F502	0,5	0,1	
Rhodorsil 426R		0,5	0,1
Agua calidad HPLC		94,0	18,8

- 10 En un vaso de precipitados de 100 ml, pipetear 2 gotas de solución madre en 50 ml de agua calidad HPLC. Mezclar bien.

Soluciones de muestra

- 15 En un vaso de precipitados de 100 ml, pipetear 2 gotas de solución madre y 3 gotas de solución de tensioactivos (10 %), en 50 ml de agua calidad HPLC. Mezclar bien.

Se deben tener en cuenta los siguientes tensioactivos, aunque esta no es una lista exhaustiva.

Tensioactivos aniónicos tales como

- 20
- Borresperse 3A
 - Galoryl DT505
 - Lomar D
 - Morwet D425

Tensioactivos catiónicos tales como

- 25
- Aerosol C-61
 - Darvan 7
 - 30 • Geropon SC/213

Tensioactivos no iónicos tales como

- 35
- Airvol
 - Atlox 4913
 - Triton X-100

Procedimiento

- 40
1. Encienda el Zetasizer pulsando el botón situado en la parte posterior de la máquina.
 2. Inicialice el programa informático haciendo clic en el icono Zetasizer situado en el ordenador de sobremesa conectado.
 3. Abra o cree un archivo de medición, Archivo → Abrir → Archivo de medición.
 - 45 4. Llene una celda zeta desechable con la solución de muestra preparada e introducirla en el Zetasizer.
 5. Seleccione el tipo de medición, Medir → Iniciar SOP → Zeta → Método.
 6. Introduzca los datos de la muestra y haga clic en Iniciar.
 7. Registre el potencial zeta promedio (mV), Kcps, y el número y tipo de picos.
 - 50 8. Las lecturas se deben tomar a TA, 37°C y 54 °C.

Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g)

- 55
- Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha consiguió por lo general buenos niveles de control (>85 %) de diferentes malas hierbas y especies de maleza de hoja ancha anuales.
 - Contra varias especies de maleza, Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 50 g) consiguió un control significativamente más elevado en comparación con las formulaciones de

- IPU convencionales aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Arelon, IPU 250 g e IPU TransCel, IPU 250 g).
- La eficacia global de Blutron aplicado antes de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 50 g) fue en general comparable y, ocasionalmente, mayor, comparada con la de una formulación DFF convencional aplicada a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 50 g).
- La eficacia global de Blutron aplicado después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 50 g) fue generalmente más elevada u ocasionalmente similar comparada con la de una formulación DFF convencional aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 50 g).
- La eficacia global de Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 50 g) fue comparable a la de los productos de referencia convencionales aplicados a las tasas nominales autorizadas.

Blutron Plus (IPU 250 g + DFF 100 g)

- Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha consiguió por lo general buenos niveles de control (>85 %) de diferentes malas hierbas y especies de maleza de hoja ancha anuales.
- Contra varias especies de maleza, Blutron Plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 100 g) consiguió un control significativamente más elevado en comparación con las formulaciones de IPU convencionales aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Arelon, IPU 250 g e IPU TransCel, IPU 250 g).
- La eficacia global de Blutron Plus aplicado antes de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 100 g) fue en general comparable y, ocasionalmente, mayor, comparada con la de una formulación DFF convencional aplicada a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 100 g).
- La eficacia global de Blutron Plus aplicado después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 100 g) fue generalmente más elevada u ocasionalmente similar comparada con la de una formulación DFF convencional aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 100 g).
- La eficacia global de Blutron Plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 100 g) fue comparable a la de los productos de referencia convencionales aplicados a las tasas nominales autorizadas.

Blutron - Eficacia contra malas hierbas anuales de tipo gramínea (POAAN)

- En 14 de los ensayos revisados, Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha consiguió buenos niveles de control (>85 %) de malas hierbas anuales de tipo gramínea.
- En 5 ensayos, Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 50 g) consiguió un control significativamente más elevado en comparación con las formulaciones de DFF convencionales aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 50 g).

Blutron Plus- Eficacia contra malas hierbas anuales de tipo gramínea (POAAN)

- En 14 de los ensayos revisados, Blutron Plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha consiguió buenos niveles de control (>85 %) de malas hierbas anuales de tipo gramínea.
- En 7 ensayos, Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha (IPU 250 g + DFF 100 g) consiguió un control significativamente más elevado en comparación con las formulaciones de DFF convencionales aplicadas a las tasas nominales autorizadas (Hurricane SC, DFF 100 g)

Conclusiones globales

La respuesta global a la dosis fue evidente para las malezas principales (POAAN, CIRAR, FUMOF, GERDI, GALAP, MATCH, PAPRH, STEME, URTDI, URTUR) en 13 ensayos.

La eficacia de Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas en 8 ensayos, fue inferior al 85 %.

La eficacia de Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas en 7 ensayos, fue inferior al 85 %.

En 11 ensayos, la eficacia de Blutron aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas fue significativamente mayor que la de formulación DFF aplicada a una tasa equivalente (50 g ai/ha).

En 9 ensayos, la eficacia de Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas fue significativamente mayor que la de formulación DFF aplicada a una tasa equivalente (100 g ai/ha).

En general, para todos los ensayos, la eficacia de Blutron y Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas fue significativamente mayor que la de las formulaciones IPU aplicadas tasas equivalentes (250 g ai/ha).

La eficacia de Blutron y Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha contra todas las malezas o para algunas malezas fue comparable de forma general a la del producto convencional de referencia aplicado a las tasas nominales autorizadas.

- 5 En cuatro ensayos, Blutron y Blutron plus aplicado antes y después de la emergencia a la tasa de 1,01 de producto/ha y al doble de estas tasas, para simular el solapamiento entre pulverizaciones, no produjo daño fitotóxico persistente ni efectos sobre el rendimiento de los cultivos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una dispersión acuosa de partículas, donde las partículas comprenden un agente tensioactivo y uno o más principios activos seleccionados entre herbicidas, insecticidas o fungicidas, el diámetro medio de partícula medido mediante dispersión de luz dinámica es de 500 nanómetros o menos, el agente tensioactivo es un polímero combinado de polieteralcanolamina, y donde la composición comprende al menos un 25 % en peso de principio activo.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde el diámetro medio de partícula medido mediante dispersión de luz dinámica es de 300 nanómetros o menos.
3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas tienen una carga promedio de cero.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las partículas tienen una distribución de carga estrecha, donde la distribución de carga es menor de 10 mV.
5. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más herbicidas se seleccionan entre: atrazina, bromoxinilo, butafenacilo, buturon, cafenstrol, clometoxifeno, clorflurenol-metilo, clornitrofenol, clorotolurón, cloroxuron, clorflim, clortal-dimetilo, cinidon-etilo, clomeprop, daimuron, desmedifam, diclobenil, diclosulam, difenoxuron, diflufenicán, diflufenzopir, dimefuron, dinoterb, dipropetrina, diurón, flumetsulam, flumioxazin, flumipropina, flupoxam, fluridona, flurtamona, flutiacet-metilo, haloxifop, ioxinilo, isometiozina, isoproturón, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, karbutilato, lenacilo, mefenacet, metabenzthiazuron, metazol, metosulam, naproanilida, neburon, nitrilina, norflurazón, orizalina, oxadiargilo, oxaziclomefona, penoxsulam, pentoxazona, perfluridona, fenisopam, fenmedifam, picolinafén, prodiamina, prometrina, propazina, propizamida, piraflufenetilo, pirazolinato, pirazoxifeno, piribenzoxim, piroxsulam, quinclorac, quinoclamina, saflufenacilo, siduron, simazina, terbutilazina, terbutrina, tiazimidina, tiencarbazona-metilo, tralcoxidim y trietazina.
6. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más insecticidas se seleccionan entre: abamectina, beta-ciflutrina, bistrifluron, buprofezina, clorantraniliprol, clorfenapir, clorflazuron, cromafenoazida, ciflutrina, deltametrina, diafenthiuron, diflubenzuron, fipronilo, flubendiamida, flucicloxuron, flufenoxuron, halofenoazida, hexaflumuron, hidrametilnon, lufenuron, metaflumizona, metiocarb, metoxifenoazida, novaluron, noviflumuron, piridabeno, espinosad, espirotetramat, tebufenoazida, teflubenzuron, tiadicarb, tralometrina y triflumuron.
7. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el uno o más fungicidas se seleccionan entre: ametoctradin, amisulbrom, anilazina, azoxistrobina, benodanil, benomilo, benquinox, bitertanol, boscalid, captafol, captán, carbendazima, carpropamida, quinometionato, clobentiazona, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, hidroxidosulfato de cobre, ciazofamida, ciproconazol, diclorfluanid, diclona, diclorofeno, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, diclorano, dietofencarb, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, ditianon, epoxiconazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fenciclonilo, fludioxonilo, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusulfamida, flutianilo, flutolanilo, folpet, fuberidazol, halacrinato, hexaconazol, iprodiona, iprovalicarb, kresoxim-metilo, mepanipirim, metconazol, metfuroxam, miclozolin, nuarimol, oxpoconazol, pencicuron, procimidona, protioconazol, quinoxifeno, quintozeno, simeconazol, tebuconazol, tiabendazol, tifluzamida, tiofanato-metilo, Tiram, triadimenol, triticonazol, valifenalato.
8. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición comprende dos o más principios activos.
9. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente tensioactivo se selecciona para proporcionar partículas con una carga promedio de cero.
10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición comprende isoproturón y diflufenican.
11. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende un 23,0 % de 3-(4-isopropilfenil)-1,1-dimetilurea, un 9,2 % de N-(2,4-difluorofenil)-2-[3-(trifluorometil)fenoxi]-3-piridinacarboxamida, 18,1 % de polímero combinado de polieteralcanolamina y un 0,9 % de emulsión fluida de dimetilpolisiloxano; donde el polímero combinado de polieteralcanolamina es Jeffsperse (RTM) X3204.
12. Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición no comprende un disolvente orgánico.
13. Un método para proporcionar una dispersión acuosa de partículas que comprenden uno o más agentes tensioactivos, y un agente tensioactivo que comprende las etapas de:

a) mezclar uno o más principios activos que tengan una solubilidad en medio acuoso de menos de 100 ppm con un agente tensioactivo y una cantidad suficiente de agua para proporcionar una dispersión acuosa que comprende al menos un 25 % en peso de agente tensioactivo;

- 5 b) reducir el diámetro medio de las partículas de la dispersión acuosa, medido mediante dispersión de luz dinámica, hasta menos de 300 nm por medios mecánicos, donde el agente tensioactivo se selecciona para proporcionar partículas con una carga media de cero;

donde el agente tensioactivo es un polímero combinado de polieteralcanolamina.

- 10 14. Un método no terapéutico para controlar plagas que comprende la etapa de diluir la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 con agua y aplicar a un sitio una cantidad eficaz de la composición diluida.

- 15 15. Uso de un polímero combinado como agente tensioactivo en una composición que comprende una dispersión acuosa de partículas, donde las partículas comprenden un agente tensioactivo y uno o más principios activos seleccionados entre herbicidas, insecticidas o fungicidas, el diámetro medio de partícula medido mediante dispersión de luz dinámica es de 500 nanómetros o menos, el agente tensioactivo es un polímero combinado de polieteralcanolamina, y donde la composición comprende al menos un 25 % en peso de principio activo.

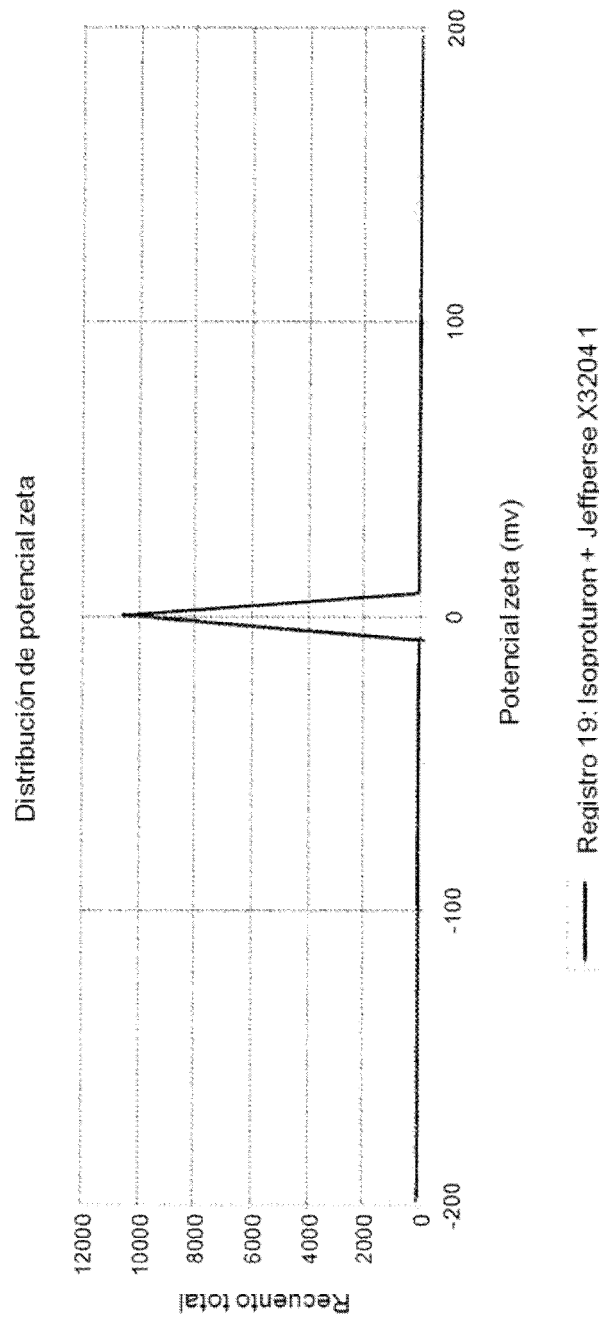


Figura 1

Código EPPO	Nombre científico	Nombre común
BRNN	<i>Brassica napus</i>	Colza oleosa
CAPBP	<i>Capsella bursa-pastoris</i>	Bolsa de pastor
CHEAL	<i>Chenopodium album</i>	Cenizo
CIRAR	<i>Cirsium arvense</i>	Cardo cundidor
FUMOF	<i>Fumaria officinalis</i>	Palomilla
GALAP	<i>Galium aparine</i>	Amor de hortelano
MATSS	<i>Matricaria spp.</i>	Especies de manzanillas
PAPSS	<i>Papaver spp.</i>	Amapola
PLASS	<i>Plantago spp.</i>	Especies de Plantago
POAAN	<i>Poa annua</i>	Gramma de los prados anual
RUMOB	<i>Rumex obtusifolius</i>	Acedera
SENVU	<i>Senecio vulgaris</i>	Senecio común
SINAR	<i>Sinapis arvensis</i>	Mostaza de campo
STEME	<i>Stellaria media</i>	Hierba gallinera
URTDI	<i>Urtica spp.</i>	Ortiga
VERSS	<i>Veronica spp.</i>	Especies de verónicas

Figura 2

Días después de la aplicación	Tasa (l/ha)	10 -20 DA-A	21 -50 DA-A	51 -80 DA-A	>81 DA-A,
		Eficacia como %control promedio (número de ensayos evaluados hasta este momento) (%intervalo de control mínimo-máximo)			
Blutron					
POAAN-Antes de la emergencia					
Blutron (IPU 188 g + DFF 37,5 g)	1,0	68,7 (3)(21,3-99,8)	80,3 (9) (38,8-99)	87,3 (3) (68-99,5)	87(10) (56,3-99,3)
Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g)	0,75	66,7 (3) (25-100)	88 (9) (59,8-99,5)	87(3) (68,5-100)	90,4 (10)(62,5-100)
POAAN-Después de la emergencia					
Blutron (IPU 188 g + DFF 37,5 g)	1,0	44 (7) (15-88,8)	49,9 (8) (2,5-94,3)	62,7 (8) (6,3-97,8)	81,3 (6) (66,8-98,5)
Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g)	0,75	51,3 (7)(32,5-85,5)	62,1 (8) (8,3-98,5)	70,8 (8)(11,3-96,8)	75 (6) (40-99,3)
Blutron plus					
POAAN-Antes de la emergencia					
Blutron Plus (IPU 188 g+ DFF 75 g)	1,0	69 (3) (25-94,5)	90 (9) (80-99,3)	95 (3) (91,3-100)	95,7(10) (82,5-99,5)
Blutron Plus (IPU 250 g + DFF 100 g)	0,75	71,7 (3) (30-100)	94 (9) (82,5-99,8)	97,7 (3) (95,3-99,5)	96,2 (10)(77,5-100)
POAAN-Después de la emergencia					
Blutron Plus (IPU 188 g + DFF 75 g)	1,0	51,8 (7) (23,8-82,5)	56,9 (8) (1,3-93,8)	66 (8)(10-99)	77,8 (6) (63,8-93,3)
Blutron Plus (IPU 250 g + DFF 100 g)	0,75	55,3 (7) (32,5-87)	62,9 (8) (2,5-94,8)	72,5 (8) (15-99)	85 (6) (72,5-96,8)

Figura 3

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% <S/N)	Eficacia de Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g) vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)	Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	Eficacia vs IPU TransCel (IPU 250 g)	Eficacia vs DFF (50 g)	Eficacia vs Pendimetalin	Eficacia vs Picona
Antes de la emergencia								
S11-03313-04	POAAN	Y	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	STEME (<2 %GC)	Y	Mayor*	Mayor*	Comparable	Comparable	Mayor*	Comparable
	VERPE	Y	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	SENVU	Y	Mayor*	Similar	Comparable	Comparable	Mayor	Comparable
S11-03313-05	POAAN	Y	Mayor*	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Similar
	SINAR	Y	Mayor	Mayor	Comparable	Comparable	Mayor	Similar
	VERHE	Y	Mayor*	Mayor	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	POAAN	Y	Mayor*	Similar	Mayor*	Mayor*	Mayor	Similar
S11-03313-06	SENVU	Y	Mayor*	Mayor*	Similar	Similar	Mayor*	Similar
	STEME (<5 mac/m ²)	Y	Mayor*	Similar	Similar	Similar	Similar	Similar
	POAAN	Y	Mayor*	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	FUMOF	N					Menor*	Menor*
S11-03314-01	GALAP	N					Comparable	Menor*
	POAAN	Y	Mayor			Similar	Comparable	
	MATSS	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
	URTUR	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
S11-03314-02	SENVU	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
	CAPBP	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
	POAAN	Y	Mayor*			Mayor*(1ª ev. temp.)	Similar	
	STEME	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
S11-03314-06	MATCH	Y	Mayor*			Similar	Comparable	
	POAAN	N	Mayor*			Inconsistente	Menor*	
	STEME	Y	Mayor*			Mayor*	Similar	
	CIRAR	Y	Mayor*			Mayor*	Similar	
S11-03314-08	CHEAL	Y	Mayor*			Mayor*	Similar	
	RUMOB	Y	Mayor*			Mayor*	Similar	
	GALAP	Y	Mayor*			Mayor*	Similar	

Figura 4

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% (S/N)	Eficacia de Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g) vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)				
			Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	Eficacia vs IPU TransCel (IPU 250 g)	Eficacia vs DFF (50 g)	Eficacia vs Pendimetalin	Eficacia vs Piconia
S11-03314-10	POAAN	Y	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
	VEROF	Y	Mayor*	-	Mayor*	Comparable	-
	VIOAR	Y	Mayor*	-	Comparable	Comparable	-
	POAAN	Y	Similar	-	Comparable	Comparable	-
S11-03314-12	MATIN	Y	Mayor*	-	Mayor*	Comparable	-
	POAAN	Y	Mayor* (2ª ev. temp.)	-	Mayor* (2ª ev. temp.)	Comparable	-
	STEME	Y	Mayor*	-	Mayor*	Comparable	-
	GERDI (< 5 pl/m²)	Y	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
S11-03317-01	VERPE	Y	Mayor*	-	Similar	Comparable	-
Después de la emergencia							
S11-03315-01	POAAN	Y	Comparable	Mayor	Mayor*	Comparable	Comparable
	GALAP	N	Mayor*	Mayor*	Mayor (última ev.)	Comparable	Comparable
	FUMOF	N	Mayor*	Similar	Mayor* (última ev.)	Inferior	Inferior
	POAAN	Y	Mayor*	Menor*	Mayor*	Comparable	Comparable
S11-03315-03	MATCH	Y	Mayor*	Mayor	Similar	Similar	Comparable
	GALAP	Y	Mayor	Mayor*	Similar	Comparable	Mayor*
	POAAN (población alta)	N	Similar	Similar	Mayor* (última ev.)	Menor* (última ev.)	Menor* (última ev.)
	POAAN	N	Similar	-	Mayor*	-	-
S11-03317-02	POAAN	N	Menor*	-	Mayor*	Comparable	-
	STEME	N	Similar	-	Similar	Comparable	-
	URTUR	N	Similar	-	Mayor*	Mayor*	-
	POAAN	Y	Comparable	-	Mayor*	Comparable	-
S11-03317-04	POAAN	Y	Comparable	-	Mayor*	Comparable	-
	PAPRH	Y	Mayor*	-	Mayor*	Similar	-
	POAAN	N	Menor*	-	Comparable	Menor*	-
	GALAP	Y	Mayor* (última ev.)	-	Comparable	Similar	-
S11-03317-01	VERPE	Y	Comparable	-	Comparable	Comparable	-

Figura 4 - Continuación

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% (S/N)	Eficacia de Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g) vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)				
			Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	Eficacia vs IPU TransCel (IPU 250 g)	Eficacia vs DFF (50 g)	Eficacia vs Pendimetalin	Eficacia vs Picon
S11-03317-05	POAAN	N	Mayor*	-	Comparable	Menor*	-
	PLASS	Y	Mayor*	-	Similar	Comparable	-
	VEROF	Y	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
	URTDI	Y	Comparable	-	Mayor*	Mayor (última ev.)	-
	BR SNN	Y	Mayor	-	Mayor	Comparable	-
	PAPSS	N	Similar	-	Similar	Inferior	-
	CAPBP	Y	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
	VIOAR	Y	Mayor*	-	Comparable	Comparable	-

Figura 4 - Continuación

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% (S/N)	Eficacia de Blutron Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	IPU 250 g + DFF 100 g vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)	Eficacia <100 g	DFF vs Pendimetalin	Eficacia vs Picon
Antes de la emergencia							
S11-03313-04	POAAN	S	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	STEME (<2 %GC)	S	Mayor*	Mayor*	Comparable	Mayor*	Comparable
	VERPE	S	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable	Comparable
	SENVU	S	Mayor*	Similar	Comparable	Mayor	Comparable
S11-03313-05	POAAN	S	Mayor*	Mayor*	Mayor	Similar	Comparable
	SINAR	S	Mayor	Mayor	Comparable	Mayor	Similar
	VERHE	S	Mayor*	Mayor	Comparable	Comparable	Comparable
	POAAN	S	Mayor*	Similar	Mayor*	Mayor	Similar
S11-03313-06	SENVU	S	Mayor*	Mayor*	Similar	Mayor*	Similar
	STEME (<5 mac/m ²)	S	Mayor*	Similar	Similar	Similar	Similar
	POAAN	S	Mayor*	Mayor*	Comparable	Comparable	Comparable
	FUMOF	N				Menor*	Menor*
S11-03314-02	GALAP	N				Comparable	Menor*
	POAAN	S	Mayor		Similar	Comparable	
	MATSS	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	URTUR	S	Mayor*		Similar	Comparable	
S11-03314-06	SENVU	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	CAPBP	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	POAAN	S	Mayor*		Mayor*	Similar	
	STEME	S	Mayor*		Similar	Comparable	
S11-03314-08	MATCH	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	POAAN	S	Mayor*		Mayor	Comparable	
	STEME	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	CIRAR	S	Mayor*		Similar	Comparable	
S11-03314-08	CHEAL	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	RUMOB	S	Mayor*		Similar	Comparable	
	GALAP	S	Mayor*		Similar	Comparable	

Figura 5

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% (S/N)	Eficacia de Blutron (IPU 250 g + DFF 100 g) vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)				
			Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	Eficacia vs IPU TransCel (IPU 250 g)	Eficacia vs DFF <100 g)	Eficacia vs Pendimetalin	Eficacia vs Piconia
S11-03314-10	POAAN	S	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
	VEROF	S	Mayor*	-	Comparable	Comparable	-
	VIOAR	S	Mayor*	-	Comparable	Comparable	-
S11-03314-12	POAAN	S	Mayor*	-	Comparable	Comparable	-
	MATIN	S	Mayor*	-	Similar	Comparable	-
	POAAN	S	Mayor*	-	Mayor* (2ª ev. temp.)	Comparable	-
S11-03314-14	STEME	S	Mayor*	-	Mayor*	Comparable	-
	GERDI (< 5 pl/m ²)	S	Mayor*	-	Mayor	Comparable	-
	VERPE	S	Mayor*	-	Similar	Comparable	-
Después de la emergencia							
S11-03315-01	POAAN	S	Comparable	Mayor	Mayor*	Comparable	Comparable
	GALAP	N	Mayor*	Similar	Similar	Inferior	Inferior
	FUMIOF	N	Mayor*	Similar	Comparable	Inferior	Inferior
S11-03315-03	POAAN	S	Mayor*	Mayor* (última ev.)	Comparable	Mayor* (última ev.)	Mayor* (última ev.)
	MATCH	S	Mayor* (última ev.)	Similar	Menor*	Similar	Similar
	GALAP	S	Mayor* (última ev.)	Mayor* (última ev.)	Menor*	Mayor* (última ev.)	Mayor* (última ev.)
S11-03315-02	POAAN (población alta)	N	Similar	Similar	Similar	Menor* (última ev.)	Menor* (última ev.)
S11-03316-01	POAAN	N	Mayor	-	Mayor*	-	-
S11-03317-02	POAAN	N	Similar	-	Mayor*	Mayor*	-
	STEME	N	Similar	-	Comparable	Comparable	-
	URTUR	S	Comparable	-	Mayor*	Mayor*	-
S11-03317-03	POAAN	S	Comparable	-	Mayor*	Comparable	-
S11-03317-04	POAAN	S	Comparable	-	Mayor*	Comparable	-
	PAPRH	S	Mayor*	-	Mayor*	Similar	-
	POAAN	N	Comparable	-	Mayor*	Similar	-
S11-03317-01	GALAP	S	Mayor* (última ev.)	-	Comparable	Similar	-
	VERPE	S	Comparable	-	Comparable	Comparable	-

Figura 5 - Continuación

ID ensayo	Malezas	Eficacia > 85% (S/N)	Eficacia de Blutron (IPU 250 g + DFF 100 g) vs Patrones (Mayor/Menor/Comparable/Similar)				
			Eficacia vs Arelon (IPU 250 g)	Eficacia vs IPU TransCel (IPU 250 g)	Eficacia (100 g) vs DFF	Eficacia vs Pendimetalin	Eficacia vs Picon
S11-03317-05	POAAN	N	Mayor*	-	Mayor*	Similar	-
	PLASS	S	Mayor*	-	Mayor	Mayor	-
	VEROF	S	Mayor*	-	Mayor	Similar	-
	URTDI	S	Comparable	-	Mayor*	Mayor (última ev.)	-
	BRNN	S	Mayor	-	Mayor	Comparable	-
	PAPSS	N	Similar	-	Mayor*	Inferior	-
	CAPBP	S	Mayor*	-	Similar	Comparable	-
	VIOAR	S	Mayor	-	Similar	Comparable	-

Figura 5 - Continuación

Días después de la aplicación	10-20 DA-A	21-50 DA-A	51-80 DA-A	>81 DA-A,
	Eficacia como %control promedio (número de ensayos evaluados hasta este momento) (%intervalo de control mínimo-máximo)			
POAAN-Antes de la emergencia (Blutron)				
Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g)	66,7(3) (25-100)	88 (9) (59,8-99,5)	87 (3)(68,5-100)	90,4 (10) (62,5-100)
Hurricane SC (DFF 50 g)	40,8 (3)(17,5-77,5)	75,9 (9) (51,5-99)	88,3 (3) (71,5-99,5)	76,2 (10) (28,8-98,8)
POAAN-Después de la emergencia (Blutron)				
Blutron (IPU 250 g + DFF 50 g)	51,3 (7)(32,5-85,5)	62,1 (8) (8,3-98,5)	70,8 (8) (11,3-96,8)	75,1 (6) (40-99,3)
Hurricane SC (DFF 50 g)	27,9 (7)(1,3-72,5)	27,8 (8) (0-85)	35,5 (8) (2,5-86,5)	45,4 (6) (0-73,8)
POAAN-Antes de la emergencia (Blutron plus)				
Blutron Plus (IPU 250 g + DFF 100 g)	71,7 (3)(30-100)	94 (9) (82,5-99,8)	97,7 (3) (95,3-99,5)	96,2 (10) (77,5-100)
Hurricane SC (DFF 100 g)	57,4 (3) (27,5-74,8)	82,7 (9) (54,3-99)	97,8 (3) (94,5-99,8)	91 (10) (68,8-99)
POAAN-Después de la emergencia (Blutron plus)				
Blutron Plus (IPU 250 g + DFF 100 g)	55,3 (7) (32,5-87)	62,9 (8) (2,5-94,8)	72,5 (8) (15-99)	85 (6) (72,5-96,8)
Hurricane SC (DFF 100 g)	44,3 (7) (6,3-99)	28,3 (8) (0-99)	43,8 (8) (6,8-98,5)	47,3 (6) (5-72,5)

Figura 6