

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 303**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01N 25/32** (2006.01)

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/42** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2004 PCT/US2004/038414**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2005 WO05048706**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2004 E 04811204 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 1684583**

54 Título: **Concentrados emulsionables que contienen adyuvantes**

30 Prioridad:

**17.11.2003 US 520561 P**

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

**30.05.2017**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)  
Schwarzwaldallee 215  
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**FOWLER, JEFFREY D.;  
HAESSLIN, HANS WALTER;  
VOGT, MANFRED y  
WEBER, MICHELLE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 614 303 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 emulsionables que contienen adyuvantes

5 La presente invención se refiere a concentrados emulsionables estables que comprenden un adyuvante oleoso y al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en derivados del ácido 2-[4-(5-halógeno-3-fluoropiridin-2-iloxi)-fenoxi]-propiónico herbicidamente activos, y opcionalmente agentes químicos protectores de derivado de quinolina a base de cloquintocet.

La presente invención también se refiere a composiciones herbicidas para controlar pastos y malas hierbas en cultivos de plantas útiles, en especial en cultivos de maíz y cereales, preparadas a partir de estos concentrados emulsionables, y al uso de estas composiciones para controlar malas hierbas en cultivos de plantas útiles.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

15 Es bien conocido el uso de adyuvantes para mejorar la actividad biológica y/o las propiedades de atomización de las composiciones plaguicidas. Sin embargo, algunos componentes, por ejemplo ingredientes activos o antidotos, útiles en las formulaciones plaguicidas son químicamente inestables o tienen una estabilidad química limitada. Estas características de estabilidad pueden limitar la capacidad para formular concentrados plaguicidas y restringir el uso de componentes adicionales, tales como adyuvantes, en las formulaciones de concentrados.

Hay una necesidad de formulaciones químicamente estables que contienen componentes que tienen estabilidad química limitada. Además, es deseable tener concentrados plaguicidas que contengan adyuvantes "incorporados", para evitar que se tenga que añadir estos adyuvantes como un componente de mezcla en tanque.

20 Las formulaciones de concentrados emulsionables (EC) contienen convencionalmente un ingrediente activo, uno o más tensioactivos que actúan como emulsionantes cuando se diluye el EC con agua, y un disolvente inmiscible en agua. Los disolventes típicos para las formulaciones de EC convencionales son los hidrocarburos aromáticos. Estos disolventes tienen solubilidades en agua muy bajas y una alta capacidad para disolver un amplio intervalo de ingredientes activos.

25 Debido a la presencia del disolvente, muchos plaguicidas formulados como un EC tienen ventajas, tales como un mayor grado de sistemicidad y una mayor actividad global en comparación con el mismo plaguicida formulado como un polvo humectable (WP), gránulo dispersable en agua (WG) o concentrado en suspensión (SC).

30 La eficacia observada de la combinación de los ingredientes a menudo puede ser significativamente mayor que la que se esperaría de las cantidades de los ingredientes individuales usados (sinergia). La eficacia de los componentes activos a menudo puede ser mejorada mediante la adición de otros ingredientes, tales como adyuvantes.

Desde el punto de vista del aumento de la facilidad y la seguridad del manejo y la dosificación de estos adyuvantes por el usuario final, y desde el punto de vista de evitar el material de envasado innecesario, es deseable desarrollar formulaciones concentradas que ya contengan tales adyuvantes.

35 La patente U.S. nº 6.566.308 describe formulaciones de EC estabilizadas con un disolvente aprótico polar miscible en agua.

40 El documento US 4.881.966 describe un número de concentrados emulsionables que contienen herbicidas y agentes químicos protectores, pero no describe el uso de adyuvantes oleosos vegetales de éster alquílico. Nalewaja John "Oils as and with herbicides". Spray Oils Beyond 2000: Sustainable Pest and Disease Management, p. 290-300: describe el uso general de adyuvantes, incluyendo aceites de semillas metilados, pero no describe composiciones de concentrados emulsionables específicas.

**SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

En una realización, la presente invención se refiere a un concentrado emulsionable (EC) como se define según la reivindicación 1.

45 También es un objeto de la invención proporcionar composiciones plaguicidas selectivas obtenibles diluyendo los concentrados emulsionables de la presente invención en una cantidad adecuada de agua para formar una emulsión de aceite en agua.

Es otro objeto de la invención proporcionar un método para el control selectivo de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, método el cual comprende tratar las plantas útiles, sus semillas o plántulas, o el área de cultivo de las mismas, con las composiciones plaguicidas de la presente invención.

50 Los beneficios de manipulación de la presente invención incluyen una excelente compatibilidad con fertilizantes, estabilidad a baja viscosidad y a baja temperatura, sin cristalización o separación de fases.

Estos y otros objetos y características de la invención serán más manifiestos a partir de la descripción detallada expuesta aquí más abajo, y de las reivindicaciones anejas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

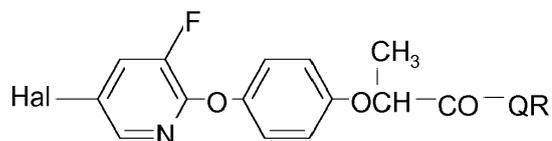
5 Se ha encontrado sorprendentemente que se pueden producir formulaciones de EC estables mejoradas que contienen uno o más ingredientes herbicidamente activos y al menos un adyuvante oleoso usando uno o más disolventes inmiscibles en agua, un sistema tensioactivo emulsionante que permite que se forme una emulsión de aceite en agua cuando la formulación se añade a agua, y controlando el pH y el contenido de humedad del EC.

La presente invención se refiere en consecuencia a un concentrado emulsionable que comprende:

- a) una cantidad herbicidamente eficaz, que es 1 a 30% en peso, de al menos un herbicida;
- 10 b) opcionalmente, una cantidad, que es eficaz para el antagonismo de un herbicida, de al menos un agente químico protector;
- c) 5 a 80% en peso de al menos un adyuvante oleoso, en el que dicho adyuvante oleoso comprende un éster alquílico de un aceite vegetal;
- 15 d) una cantidad de al menos un disolvente inmiscible en agua suficiente para mantener el ingrediente activo y el agente químico protector en disolución en presencia del adyuvante, en el que la cantidad del al menos un disolvente inmiscible en agua es 5 a 70% en peso; y
- e) un sistema de tensioactivo emulsionante en una cantidad suficiente para formar una emulsión de aceite en agua cuando la formulación se añade al agua, en el que la cantidad del sistema tensioactivo emulsionante está entre 1 y 30% en peso;

20 con la condición de que

- a) comprenda una cantidad herbicidamente eficaz de al menos un compuesto de la fórmula I



en la que

- Hal es halógeno,
- 25 Q es oxígeno o azufre,
- R es hidrógeno, un ion de metal alcalino, o un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que es de cadena lineal o de cadena ramificada, y que no está sustituido o está sustituido con un grupo alqueno de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, que es de cadena lineal o de cadena ramificada, y que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquínico de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>,
- 30 b) comprenda una cantidad, que es eficaz para el antagonismo de un herbicida, de al menos un agente químico protector de derivado de quinolina que comprende: cloquintocet; un catión de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de sulfonio o de amonio de cloquintocet; o cloquintocet-mexilo;

y en el que el concentrado emulsionable tiene un pH en el intervalo de 4,5 a 8,0 cuando se diluye a una concentración de 1% en agua destilada; y

35 en el que el concentrado emulsionable contiene menos de 2,5% de agua.

Las clases preferidas de herbicidas para uso en los concentrados emulsionables de la presente invención comprenden inhibidores de ACCasa e inhibidores de la división celular. Los herbicidas preferidos incluyen compuestos de fórmula I, como se describen aquí.

40 Estos compuestos son conocidos en la técnica, y se describen en The Pesticide Manual, Decimosegunda Edición, British Crop Protection Council u otras fuentes fácilmente disponibles.

Los herbicidas particularmente preferidos comprenden compuestos de fórmula I en la que Hal es cloro, Q es oxígeno, y R es un grupo alquínico de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un grupo propinilo. Un compuesto preferido dentro del alcance de la fórmula I se denomina habitualmente clodinafop-propargilo, y se describe, por ejemplo, en la patente US nº 4.713.109. El término clodinafop y clodinafop-propargilo, como se usa aquí, incluye mezclas de los isómeros

(R) y (S) de los compuestos de fórmula I en la que Hal es cloro, Q es oxígeno, y R es un grupo propinilo, y en las que la relación de (R) a (S) está en el intervalo de 50-100% a 50-0%, preferiblemente 80-100% a 20-0%, y más preferiblemente 90-100% a 10-0%.

5 En compuestos de fórmula I, los diversos sustituyentes pueden contribuir a isomería óptica y/o a estereoisomería. Todas estas mezclas racémicas y los isómeros están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

Como se usa aquí, la expresión "cantidad herbicidamente eficaz" significa la cantidad de compuesto herbicida que controla o modifica de forma adversa el crecimiento vegetal.

10 Los concentrados emulsionables pueden contener una cantidad que es eficaz para el antagonismo de un herbicida, es decir, una cantidad que contrarresta en cierto grado una respuesta fitotóxica de un cultivo beneficioso a un herbicida, de al menos un agente químico protector. Los agentes químicos protectores, adecuados para uso en los concentrados emulsionables de la presente invención, incluyen derivados de quinolina que comprenden cloquintocet; un catión de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de sulfonio o de amonio de cloquintocet; y cloquintocet-mexilo. Un derivado de quinolina particularmente preferido es cloquintocet-mexilo.

15 En una realización de la presente invención, preferiblemente se usa clodinafop-propargilo junto con el agente químico protector cloquintocet-mexilo. Estas mezclas se describen, por ejemplo, en la patente US nº 4.881.966. Estas mezclas están comercialmente disponibles en forma de un concentrado emulsionable.

20 Los concentrados emulsionables pueden contener además un ácido o base débil que es soluble o totalmente miscible en la formulación, y que tiene un pKa entre alrededor de 1 y 8, en una cantidad suficiente para obtener un concentrado emulsionable que tiene un pH cuando se diluye hasta una concentración de 1% en agua destilada en el intervalo de 4,5 a 8,0. Los componentes ácidos preferidos incluyen ácidos orgánicos, tales como ácido acético, y tensioactivos ácidos, que también pueden funcionar como un emulsionante.

25 Los ésteres de aceites vegetales son ésteres alquílicos obtenibles de ácidos grasos de cadena media mediante esterificación con alcanoles o mediante transesterificación de los aceites vegetales correspondientes. Los ácidos grasos preferidos de estos aceites vegetales tienen 5 a 20, en particular 8 a 18 átomos de carbono. En una realización preferida, el éster metílico del aceite vegetal usado es el éster metílico de aceite de cáñola.

La aplicación y acción de los adyuvantes oleosos se pueden mejorar combinándolos con sustancias tensioactivas tales como tensioactivos no iónicos, aniónicos o catiónicos.

30 El sistema tensioactivo emulsionante que permite al EC formar una emulsión de aceite en agua cuando la formulación se añade a agua es típicamente una mezcla de dos o más tensioactivos, al menos uno de los cuales es un tensioactivo no iónico y opcionalmente al menos uno de los cuales es un tensioactivo aniónico.

Los compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo de la naturaleza del ingrediente activo de fórmula I que se formule, tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos, y mezclas de tensioactivos que tienen buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos, no iónicos y catiónicos adecuados se dan, por ejemplo, en la patente U.S. nº 6.063.732, columna 5, línea 1, a columna 6, línea 2.

35 Además, los tensioactivos empleados habitualmente en tecnología de formulación, que se describen, entre otros, en "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood N.J., 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, MunichNienna, 1981 y M. y J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81, también son adecuados para la preparación de las composiciones herbicidas según la invención.

40 Los tensioactivos aniónicos adecuados para uso en la invención pueden ser cualesquiera conocidos en la técnica. Los tensioactivos aniónicos pueden ser poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos y/o fosfatos; alcohol de C<sub>8-18</sub> polialcoxiéter fosfatos, carboxilatos, y/o citratos; ácidos alquilbencenosulfónicos; carboxilatos de alquilo de C<sub>8-20</sub>, que incluyen ácidos grasos; sulfatos de alcoholes de C<sub>8-20</sub>; mono- y diésteres de fosfato con alcoholes de C<sub>8-20</sub>; alcohol de C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenol polioxiéter éter carboxilatos, sulfatos y sulfonatos; mono- y diésteres de polioxiéter fosfato de alcohol de C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenoles; alquil C<sub>8-20</sub> bencenosulfonatos, naftalenosulfonatos y condensados de los mismos con formaldehído; lignosulfonatos; alquil C<sub>8-20</sub> sulfosuccinatos y sulfosuccinamatos; acil C<sub>8-20</sub> glutamatos, sarcosinatos, isetonatos y tauratos; jabones solubles en agua, y mezclas de los mismos.

45 Los poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos y fosfatos ejemplares incluyen poliarilfenol polietoxiéter sulfatos y fosfatos, poliarilfenol polipropoxiéter sulfatos y fosfatos, poliarilfenol poli(etoxi/propoxi)éter sulfatos y fosfatos, y sales de los mismos. El término "arilo" incluye, por ejemplo, fenilo, toliilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indanilo, indenilo, estirilo, piridilo, quinolinilo, y mezclas de los mismos. Los poliarilfenol polietoxiéter sulfatos y fosfatos ejemplares incluyen diestirilfenol polietoxiéter sulfatos y fosfatos, y triestirilfenol polietoxiéter sulfatos y fosfatos. Los poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos y fosfatos pueden tener un grado de alcoxilación (por ejemplo, etoxilación) de entre alrededor de 1 y alrededor de 50, preferiblemente entre alrededor de 2 y alrededor de 40, más preferiblemente entre alrededor de 5 y alrededor de 30. Los poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos y fosfatos comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, SOPROPHOR® 4 D 384 (Rhodia Corporation, Cranbury, NJ) (sal amónica de triestirilfenol (EO)<sub>16</sub> sulfato),

- 5 SOPROPHOR® 3 D 33 (Rhodia Corporation, Cranbury, NJ) (ácido libre de triestirilfenol (EO)<sub>16</sub> fosfato), SOPROPHOR® FLK (Rhodia Corporation, Cranbury, NJ) (sal potásica de triestirilfenol (EO)<sub>16</sub> fosfato), y SOPROPHOR® RAM/384 (Rhodia Corporation, Cranbury, NJ) (triestirilfenol éter sulfato polietoxilado neutralizado con oleilamina polietoxilada). En otras realizaciones, los poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos y fosfatos pueden ser mono-arilfenol polialcoxiéter sulfatos y fosfatos, tales como estirilfenol polietoxiéter sulfatos y fosfatos.
- 10 Los alcohol de C<sub>8-18</sub> polietoxiéter fosfatos, carboxilatos y citratos ejemplares incluyen STEPFAC® 8180 (Stepan Corporation, Northfield, IL) ((EO)<sub>3</sub> fosfato de alcohol tridecílico), STEPFAC® 8181 (Stepan Corporation, Northfield, IL) ((EO)<sub>6</sub> fosfato de alcohol tridecílico), STEPFAC® 8182 (Stepan Corporation, Northfield, IL) ((EO)<sub>12</sub> fosfato de alcohol tridecílico), EMCOL® CN-6 (CK Witco Corporation, Greenwich, CT) ((EO)<sub>6</sub> carboxilato de alcohol tridecílico).
- 15 Los alcohol de C<sub>8-18</sub> polietoxiéter fosfatos, carboxilatos y citratos pueden tener un grado de etoxilación de entre alrededor de 1 y alrededor de 25, preferiblemente entre alrededor de 1 y alrededor de 20.
- Los ácidos alquilbencenosulfónicos y sus sales ejemplares incluyen ácido dodecibencenosulfónico, y sales de metal (por ejemplo, sodio o calcio), de amoníaco o de amina de los ácidos alquilbencenosulfónicos, incluyendo ácido dodecibencenosulfónico. Las versiones neutralizadas con aminas incluyen aminas primarias, diaminas, triaminas y alcanolaminas.
- 20 Los tensioactivos aniónicos preferidos adicionales incluyen (alquil C<sub>8-12</sub>)fenol polioxietilen éter sulfatos, y mono- y diésteres de (alquil C<sub>8-12</sub>)fenol polioxietilen fosfatos, acompañados en cada caso por contraiones monovalentes. En una realización, el contraión monovalente para un (alquil C<sub>8-12</sub>)fenol polioxietilen éter sulfato o un (alquil C<sub>8-12</sub>)fenol polioxietilen fosfato es un tensioactivo de polioxietilen alquil C<sub>12-20</sub> amina protonado. Más específicamente, la sal de polioxietilen seboamina de un nonilfenol polioxietilen éter sulfato, nonilfenol polioxietilen fosfato, y una mezcla de tal nonilfenol polioxietilen fosfato con polioxietilen seboamina.
- 25 Los jabones solubles en agua adecuados son las sales de metales alcalinos, sales de metales alcalino-térreos, sales de amonio o sales de amonio sustituido de ácidos grasos superiores (C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>), por ejemplo las sales de sodio o potasio de ácido oleico o esteárico, o de mezclas de ácidos grasos naturales que se pueden obtener, entre otros, de aceite de coco o aceite de sebo. Otros jabones adecuados son también las sales de metil taurina de ácidos grasos.
- Los tensioactivos aniónicos están opcionalmente neutralizados con un compuesto básico. Los compuestos básicos pueden ser cualesquiera conocidos en la técnica que sean capaces de neutralizar los tensioactivos aniónicos. Los compuestos básicos incluyen, por ejemplo, bases inorgánicas, polialcoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas, alcohol aminas, alcohol amidas, y mezclas de los mismos.
- 30 Las bases inorgánicas ejemplares incluyen hidróxidos de amonio, hidróxidos de sodio, hidróxidos de potasio, hidróxidos de calcio, hidróxidos de magnesio, hidróxidos de cinc, y mezclas de los mismos. Los polialcoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas pueden ser, por ejemplo, polipropoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas y/o polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas. Los polialcoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas ejemplares incluyen polialcoxilatos de seboamina, polialcoxilatos de cocoamina, polialcoxilatos de oleilamina, y polialcoxilatos de estearilamina. Los polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas pueden tener de alrededor de 2 a alrededor de 50 moles de óxido de etileno por molécula, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 20 moles de óxido de etileno por molécula. Los polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas ejemplares incluyen etoxilatos (2 moles EO u 8 moles EO) de seboamina, etoxilatos de cocoamina, etoxilatos de oleilamina, y etoxilatos de estearilamina. Las alcanolaminas ejemplares incluyen dietanolamina y trietanolamina. Las alcanolamidas ejemplares incluyen dietanolamida oleica y dietanolamida linoleica, y las dietanolamidas de otros ácidos grasos de C<sub>8-18</sub>.
- 35 Las bases inorgánicas ejemplares incluyen hidróxidos de amonio, hidróxidos de sodio, hidróxidos de potasio, hidróxidos de calcio, hidróxidos de magnesio, hidróxidos de cinc, y mezclas de los mismos. Los polialcoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas pueden ser, por ejemplo, polipropoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas y/o polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas. Los polialcoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas ejemplares incluyen polialcoxilatos de seboamina, polialcoxilatos de cocoamina, polialcoxilatos de oleilamina, y polialcoxilatos de estearilamina. Los polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas pueden tener de alrededor de 2 a alrededor de 50 moles de óxido de etileno por molécula, más preferiblemente de alrededor de 2 a alrededor de 20 moles de óxido de etileno por molécula. Los polietoxilatos de alquil C<sub>8-18</sub> aminas ejemplares incluyen etoxilatos (2 moles EO u 8 moles EO) de seboamina, etoxilatos de cocoamina, etoxilatos de oleilamina, y etoxilatos de estearilamina. Las alcanolaminas ejemplares incluyen dietanolamina y trietanolamina. Las alcanolamidas ejemplares incluyen dietanolamida oleica y dietanolamida linoleica, y las dietanolamidas de otros ácidos grasos de C<sub>8-18</sub>.
- 40 Los tensioactivos aniónicos se pueden neutralizar hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. Un experto en la técnica reconocerá que el pH de la inflexión variará según las concentraciones de ácidos y bases de los componentes que se usen, pero generalmente caerá dentro del intervalo de alrededor de pH 4 a alrededor de pH 9, preferiblemente alrededor de pH 5 a alrededor de pH 7. Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden comprender al menos un poliarilfenol polialcoxiéter sulfato, poliarilfenol polialcoxiéter fosfato, polialcoxiéter fosfatos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, polialcoxiéter carboxilatos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, polialcoxiéter citratos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, y/o ácidos alquilbencenosulfónicos neutralizados hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. El compuesto básico usado para neutralizar los diferentes tensioactivos aniónicos puede ser el mismo o diferente.
- 45 Los tensioactivos aniónicos se pueden neutralizar hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. Un experto en la técnica reconocerá que el pH de la inflexión variará según las concentraciones de ácidos y bases de los componentes que se usen, pero generalmente caerá dentro del intervalo de alrededor de pH 4 a alrededor de pH 9, preferiblemente alrededor de pH 5 a alrededor de pH 7. Por ejemplo, las composiciones de la invención pueden comprender al menos un poliarilfenol polialcoxiéter sulfato, poliarilfenol polialcoxiéter fosfato, polialcoxiéter fosfatos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, polialcoxiéter carboxilatos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, polialcoxiéter citratos de alcohol de C<sub>8-18</sub>, y/o ácidos alquilbencenosulfónicos neutralizados hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. El compuesto básico usado para neutralizar los diferentes tensioactivos aniónicos puede ser el mismo o diferente.
- 50 En todavía otras realizaciones, las composiciones de la invención comprenden mezclas de al menos dos tensioactivos aniónicos seleccionados de poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos, poliarilfenol polialcoxiéter fosfatos, carboxilatos de alquilo de C<sub>8-20</sub>, incluyendo ácidos grasos, sulfatos de alcohol de C<sub>8-20</sub>, mono- y diésteres de fosfatos de alcohol de C<sub>8-20</sub>, alcohol C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenol polioxietilen éter carboxilatos, sulfatos y sulfonatos, mono- y diésteres de alcohol C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenol polioxietilen fosfato, alquil C<sub>8-20</sub> bencenosulfonatos, naftalenosulfonatos y condensados formaldehído de los mismos, lignosulfonatos, alquil C<sub>8-20</sub> sulfosuccinatos y sulfosuccinatos, y/o acil C<sub>8-20</sub> glutamatos, sarcosinatos, isetionatos y tauratos neutralizados hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. El compuesto básico usado para neutralizar los diferentes tensioactivos aniónicos puede ser el mismo o diferente.
- 55 En todavía otras realizaciones, las composiciones de la invención comprenden mezclas de al menos dos tensioactivos aniónicos seleccionados de poliarilfenol polialcoxiéter sulfatos, poliarilfenol polialcoxiéter fosfatos, carboxilatos de alquilo de C<sub>8-20</sub>, incluyendo ácidos grasos, sulfatos de alcohol de C<sub>8-20</sub>, mono- y diésteres de fosfatos de alcohol de C<sub>8-20</sub>, alcohol C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenol polioxietilen éter carboxilatos, sulfatos y sulfonatos, mono- y diésteres de alcohol C<sub>8-20</sub> y (alquil C<sub>8-20</sub>)fenol polioxietilen fosfato, alquil C<sub>8-20</sub> bencenosulfonatos, naftalenosulfonatos y condensados formaldehído de los mismos, lignosulfonatos, alquil C<sub>8-20</sub> sulfosuccinatos y sulfosuccinatos, y/o acil C<sub>8-20</sub> glutamatos, sarcosinatos, isetionatos y tauratos neutralizados hasta el punto de inflexión en la curva de valoración con uno o más compuestos básicos. El compuesto básico usado para neutralizar los diferentes tensioactivos aniónicos puede ser el mismo o diferente.

Cuando se neutralizan, los tensioactivos aniónicos y los compuestos básicos se usan preferiblemente en una relación de alrededor de 1:1. Se puede usar un compuesto básico para neutralizar uno o más tensioactivos aniónicos. En otras realizaciones, se puede usar más de un compuesto básico para neutralizar uno o más tensioactivos aniónicos.

5 Los tensioactivos no iónicos ejemplares incluyen copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno; copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de butileno; aductos alquílicos de C<sub>2-6</sub> de copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno; aductos alquílicos de C<sub>2-6</sub> de copolímeros de bloques de óxido de etileno-  
10 óxido de butileno; polipropilenglicoles; polietilenglicoles; poliarilfenol polietoxi éteres; polialquilfenol polietoxi éteres; derivados de poliglicol éter de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos o de ácidos grasos saturados o insaturados y alquilfenoles, conteniendo dichos derivados 3 a 30 grupos glicol éter y 8 a 20 átomos de carbono en el resto de hidrocarburo (alifático) y 6 a 18 átomos de carbono en el resto alquílico de los alquilfenoles; mono-, di- y tri(alquil C<sub>12-20</sub>)ésteres de polioxietilen sorbitán; aceites vegetales alcoxilados; dioles acetilénicos alcoxilados; alquilpoliglicósidos y mezclas de los mismos.

15 Los copolímeros de bloques de óxido de etileno-óxido de propileno pueden comprender bases de alquil o alquilfenol éter, tales como butil éter, metil éter, propil éter, etil éter, o mezclas de los mismos. Los tensioactivos no iónicos comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, TOXIMUL® 8320 (Stepan Corporation, Northfield, IL) (derivado de butil éter de copolímero de bloques de EO/PO), WITCONOL® NS-500LQ (CK Witco Corporation, Greenwich, CT) (derivado de butil éter de copolímero de bloques de EO/PO), y WITCONOL® NS-108LQ (CK Witco Corporation, Greenwich, CT) (derivado de nonilfenol éter de copolímero de bloques de EO/PO).

20 Otros tensioactivos no iónicos adecuados son los grupos de 20 a 250 etilenglicol éter, solubles en agua, que contienen poliaductos de óxido de etileno y óxido de propileno, etilen diamino propilenglicol y alquil propilenglicol con 1 a 10 átomos de carbono en el resto alquílico, las sustancias contienen normalmente 1 a 5 unidades de etilenglicol por unidad de propilenglicol. Los ejemplos de tensioactivos no iónicos son nonilfenol polietoxi etanoles, éteres poliglicólicos de aceite vegetal, poliaductos de óxido de etileno y óxido de propileno, tributil fenoxi polietoxi etanol,  
25 octil fenoxi polietoxi etanol. Se prefieren ésteres de ácidos grasos de polioxietilen sorbitán, tal como trioleato de polioxietilen sorbitán.

Preferiblemente, el sistema tensioactivo según la presente invención consiste en un tensioactivo aniónico y uno o dos tensioactivos no iónicos.

30 Los tensioactivos catiónicos son preferiblemente sales de amonio cuaternario que portan, como N-sustituyente, al menos un radical alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> y, como sustituyentes adicionales radicales alquilo inferior, bencilo o hidroxialquilo inferior, sustituidos o halogenados. Las sales están preferiblemente en forma de haluros, metilsulfatos o etilsulfatos, por ejemplo cloruro de estearil trimetilamonio o bromuro de bencil bis(2-cloroetil)etilamonio.

35 La cantidad de tensioactivo o tensioactivos depende de los ingredientes activos particulares seleccionados para la composición, y de las cantidades absolutas y relativas deseadas de éstos. Las cantidades adecuadas de componentes del sistema estabilizador seleccionadas de las clases o ejemplos específicos proporcionados aquí se pueden determinar mediante experimentación normal, siendo el ensayo el hecho de que no se muestre sustancialmente ninguna separación de fases, sedimentación o floculación por la composición tras el almacenamiento a 20-25°C durante un período de 24 horas, o, para realizaciones preferidas, tras un período de almacenamiento más prolongado a lo largo de un intervalo más amplio de temperaturas como se indica  
40 anteriormente. Típicamente, la concentración total de todos los tensioactivos en la composición como un todo es alrededor de 1% a alrededor de 30% en peso, excluyendo el peso de los contraiones, si están presentes.

45 A la hora de calcular las cantidades relativas de tensioactivos presentes en la composición, se debería de excluir el peso de agua o de otro diluyente suministrado con el tensioactivo, si se conoce. Por ejemplo, WITCONATE® 79S de CK Witco Corporation contiene sal de trietanolamina del ácido dodecibencenosulfónico al 52%. En una composición que contiene 1% de WITCONATE® 79S, la concentración de sal de trietanolamina del ácido dodecibencenosulfónico se debería de calcular como 0,52%.

Los disolventes adecuados inmiscibles en agua se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, dialquilenglicol dialquil éteres, cetonas, ésteres alquílicos de ácido acético, o mezclas de los mismos.

50 Los hidrocarburos aromáticos y alifáticos tales como hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, aceite mineral o queroseno o naftaleno sustituidos, mezclas de compuestos aromáticos mono- y polialquilados están comercialmente disponibles con las marcas registradas Solvesso® y Shellsol® y Petrol Spezial®. Las cetonas preferidas incluyen acetofenona. Los ésteres alquílicos de ácido acético representativos incluyen fluidos de EXXATE™, tales como EXXATE™ 800, disponible de ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX.

55 Un agente químico protector según la invención se puede usar, dependiendo del fin pretendido, para pretratar el material de semilla de la planta cultivada (fertilización de la semilla o de las plántulas), o se puede incorporar en el suelo antes o después de la siembra. Sin embargo, también se puede aplicar, solo o junto con el herbicida y el adyuvante oleoso, tras la emergencia de las plantas. El tratamiento de las plantas o semillas con el agente químico

- protector se puede efectuar por lo tanto, en principio, independientemente del tiempo en el que se aplica el herbicida. Sin embargo, el tratamiento de las plantas también se puede llevar a cabo aplicando el herbicida, el adyuvante oleoso y el agente químico protector de forma simultánea. La tasa de aplicación del agente químico protector en relación con el herbicida depende enormemente del método de aplicación. En el caso del tratamiento del terreno, que se efectúa usando una mezcla de tanque con una combinación del agente químico protector y el herbicida, o mediante la aplicación separada del agente químico protector y del herbicida, la relación de herbicida a agente químico protector es generalmente de 100:1 a 1:10, preferiblemente de 20:1 a 1:1. En el caso del tratamiento del terreno, generalmente se aplica de 0,001 a 1,0 kg de agente químico protector/ha, preferiblemente de 0,001 a 0,25 kg de agente químico protector/ha.
- 5
- 10 También es un objeto de la invención proporcionar composiciones plaguicidas selectivas obtenibles diluyendo el concentrado emulsionable de la presente invención en una cantidad adecuada de agua para formar una emulsión de aceite en agua.
- Es otro objeto de la invención proporcionar un método para el control selectivo de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, método el cual comprende tratar las plantas útiles, sus semillas o plántulas, o el área de cultivo de las mismas, con las composiciones plaguicidas de la presente invención.
- 15
- Los ECs de la presente invención pueden estar preferiblemente en una forma concentrada, mientras que el usuario final generalmente emplea composiciones diluidas. Dichas composiciones se pueden diluir hasta concentraciones tan bajas como 0,01% de ingrediente activo (i.a.). Las composiciones se aplican típicamente en cantidades suficientes para suministrar de alrededor de 0,006 a 0,6 kg de i.a./ha.
- 20 La composición según la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación usados convencionalmente en agricultura, por ejemplo aplicación preemergencia, aplicación post-emergencia, y fertilización de semillas. Las composiciones según la invención se usan preferiblemente para el control post-emergencia de malas hierbas.
- La composición según la invención es adecuada especialmente para controlar malas hierbas en cultivos de plantas útiles, tales como cereales, colza, remolacha, caña de azúcar, cultivos de plantación, arroz, maíz y sojas. Los cultivos particularmente preferidos son maíz, arroz, sojas, y cereales tales como trigo o cebada. "Cultivos" se ha de entender que incluye también aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética. Los componentes usados en la composición de la invención se pueden aplicar de una variedad de formas conocidas por los expertos en la técnica, a diversas concentraciones. La tasa a la que se aplican las composiciones herbicidas dependerá del tipo particular de mala hierba a controlar, del grado de control requerido, y del momento y método de aplicación.
- 25
- 30 Las áreas de cultivo son áreas de tierra en las que las plantas cultivadas ya están creciendo, o en las que se han sembrado las semillas de esas plantas cultivadas, y también son áreas de tierra en las que se pretende hacer crecer esas plantas cultivadas.
- Las malas hierbas a controlar pueden ser malas hierbas dicotiledóneas o, preferiblemente, monocotiledóneas, por ejemplo las malas hierbas monocotiledóneas Avena, Agrostis, Phalaris, Lolium, Bromus, Alopecurus, Setaria, Digitaria, Brachiaria, Echinochloa, Panicum, Sorghum hal./bic., Rottboellia, Cyperus, Brachiaria, Echinochloa, Scirpus, Monochoria y Sagittaria, y las malas hierbas dicotiledóneas Sinapis, Chenopodium, Stellaria, Galium, Viola, Veronica, Matricaria, Papaver, Solanum, Abutilon, Sida, Xanthium, Amaranthus, Ipomoea y Chrysanthemum.
- 35
- En el concentrado emulsionable pueden estar presentes otros ingredientes activos, tales como coherbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas y nematocidas, o se pueden añadir como una pareja de mezcla en tanque con el concentrado emulsionable.
- 40
- Estas composiciones también pueden comprender otros auxiliares, tales como estabilizantes químicos, agentes que controlan la viscosidad, espesantes, aglutinantes, agentes de pegajosidad, fertilizantes, y agentes antiespumantes.
- Los estabilizantes adecuados incluyen aceites animales o vegetales epoxidados, tal como aceite de soja epoxidado.
- 45
- Los agentes antiespumantes representativos son sílice, polidialquilsiloxanos, en particular polidimetilsiloxanos, ésteres fluoroalifáticos o ácidos perfluoroalquilsiloxanos/perfluoroalquilsiloxanos o las sales de los mismos y mezclas de los mismos. Se prefieren los polidimetilsiloxanos.
- Para una comprensión más clara de la invención, se exponen a continuación ejemplos específicos. Estos ejemplos son meramente ilustrativos, y no se ha de entender que limitan de ningún modo el alcance y los principios subyacentes de la invención. De hecho, diversas modificaciones de la invención, además de las mostradas y descritas aquí, serán manifiestas para los expertos en la técnica a partir de los siguientes ejemplos y de la descripción anterior.
- 50

Preparación de muestras de ensayo

## ES 2 614 303 T3

A fin de demostrar el efecto del agua sobre la estabilidad de las composiciones de la presente invención, se preparó una serie de formulaciones de concentrados emulsionables disolviendo clodinafop-propargilo, cloquintocet-mexilo, mezcla de tensioactivos Aplus® 300F y agua en una mezcla de aceite de colza metilado y Exxate 800 en las proporciones (% en peso) dadas en la Tabla 1 más abajo. El pH de las composiciones cuando se diluye hasta una concentración de 1% en agua se midió mediante un electrodo de pH.

5

Las muestras de las composiciones de concentrado emulsionable se colocaron en almacenamiento a una temperatura de 70°C, y la concentración de los ingredientes clodinafop-propargilo y cloquintocet-mexilo se midió a lo largo del tiempo mediante técnicas cromatográficas de gases conocidas en la técnica. En base a estas medidas, se pudo calcular la semivida para cada ingrediente.

10

Tabla 1

Composición	1	2	3	4
Clodinafop-propargilo	6,5	6,5	6,5	6,5
Cloquintocet-mexilo	1,7	1,7	1,7	1,7
Tensioactivo Aplus 300 F	13,2	13,2	13,2	13,2
Aceite de colza metilado	34,8	34,8	34,8	34,8
Exxate 800	40,8	42,8	43,5	43,7
Agua	3,0	1,0	0,3	0,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
pH (disolución al 1%)	5,61	5,67	5,78	5,51
Semivida de clodinafop-p a 70°C (Días)	39,8	50,4	54,4	58,2
Semivida de cloquintocet-m a 70°C (Días)	18,7	23,4	25,3	26,3

Los datos de semivida de la Tabla 1 indican que el contenido de agua de las composiciones influye fuertemente sobre la estabilidad química de los ingredientes activos durante el almacenamiento. La estabilidad química óptima de los ingredientes activos se observa cuando el contenido de agua se mantiene por debajo de alrededor de 3%.

15

A fin de demostrar los efectos del pH sobre la estabilidad de las composiciones de la presente invención, se prepararon formulaciones de concentrado emulsionable disolviendo clodinafop-propargilo, cloquintocet-mexilo, Aplus® 300F, AgRHOSpec 6713, Bio-Soft S-101 y agua en una mezcla de aceite de colza metilado, acetofenona y Exxate 800, en las proporciones (% en peso) dadas en la Tabla 2 a continuación. Las composiciones muestran un intervalo de valores de pH cuando se diluyen hasta una concentración de 1% en agua.

20

Tabla 2

Composición	5	6	7	8	9	10
Clodinafop-propargilo	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Cloquintocet-mexilo	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Tensioactivo Aplus 300 F	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2	13,2
Aceite de colza metilado	34,9	34,9	34,9	34,9	34,9	34,9
Acetofenona	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Exxate 800	30,07	30,18	30,08	30,11	30,08	30,07
Agua	1,45	1,43	1,44	1,41	1,44	1,45
AgRHOSpec 6713	4,36	4,45	4,49	4,49	4,52	4,66
Bio-Soft S-101	0,82	0,73	0,69	0,69	0,66	0,52

## ES 2 614 303 T3

Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
pH (disolución al 1%)	4,39	4,91	5,15	5,50	5,72	7,76
Semivida de clodinofof-p a 70°C (Días)	28,1	48,3	59,0	65,1	69,0	47,6
Semivida de cloquintocet-m a 70°C (Días)	18,6	17,9	21,3	27,0	33,9	36,7

5 Las muestras de las composiciones de concentrado emulsionable se colocaron en almacenamiento a una temperatura de 70°C, y la concentración de los ingredientes clodinofof-propargilo y cloquintocet-mexilo se midió a lo largo del tiempo mediante técnicas cromatográficas de gases conocidas en la técnica. En base a estas medidas, se pudo calcular la semivida para cada ingrediente.

Los datos de la Tabla 2 indican que el pH de las composiciones influye fuertemente sobre la estabilidad química de los ingredientes activos durante el almacenamiento. La estabilidad química óptima de los ingredientes activos se observa cuando el pH se mantiene entre alrededor de 4,5 y 8.

10 Aunque se han descrito con detalle anteriormente solo unas pocas realizaciones ejemplares de esta invención, los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que son posibles muchas modificaciones en las realizaciones ejemplares sin separarse materialmente de las nuevas enseñanzas y ventajas de esta invención. En consecuencia, se pretende que todas las citadas modificaciones estén incluidas dentro del alcance de esta invención como se define en las siguientes reivindicaciones.

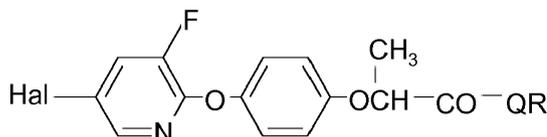
## REIVINDICACIONES

1. Un concentrado emulsionable que comprende:

- a) una cantidad herbicidamente eficaz, que es 1 a 30% en peso, de al menos un herbicida;
- b) opcionalmente, una cantidad, que es eficaz para el antagonismo de un herbicida, de al menos un agente químico protector;
- c) 5 a 80% en peso de al menos un adyuvante oleoso, en el que dicho adyuvante oleoso comprende un éster alquílico de un aceite vegetal;
- d) una cantidad de al menos un disolvente inmiscible en agua suficiente para mantener el ingrediente activo y el agente químico protector en disolución en presencia del adyuvante, en el que la cantidad del al menos un disolvente inmiscible en agua es 5 a 70% en peso; y
- e) un sistema de tensioactivo emulsionante en una cantidad suficiente para formar una emulsión de aceite en agua cuando la formulación se añade al agua, en el que la cantidad del sistema tensioactivo emulsionante está entre 1 y 30% en peso;

con la condición de que

- a) comprenda una cantidad herbicidamente eficaz de al menos un compuesto de la fórmula I



en la que

Hal es halógeno,

Q es oxígeno o azufre,

R es hidrógeno, un ion de metal alcalino, o un grupo alquilo de C1-C6 que es de cadena lineal o de cadena ramificada, y que no está sustituido o está sustituido con un grupo alquilino de C3-C6; y

- b) comprenda una cantidad, que es eficaz para el antagonismo de un herbicida, de al menos un agente químico protector de derivado de quinolina que comprende: cloquintocet; un catión de metal alcalino, de metal alcalino-térreo, de sulfonio o de amonio de cloquintocet; o cloquintocet-mexilo;

y en el que el concentrado emulsionable tiene un pH en el intervalo de 4,5 a 8,0 cuando se diluye a una concentración de 1% en agua destilada; y

en el que el concentrado emulsionable contiene menos de 2,5% de agua.

2. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, que comprende 25 a 70% en peso del al menos un adyuvante oleoso.

3. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad del al menos un disolvente inmiscible en agua es 25 a 60% en peso.

4. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2 o 3, que tiene un pH en el intervalo de 5,0 a 7,0 cuando se diluye hasta una concentración de 1% en agua destilada.

5. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3 o 4, que contiene menos de 2,0% de agua.

6. El concentrado emulsionable de la reivindicación 5, en el que el compuesto de fórmula I es clodinafop-propargilo.

7. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, en el que el adyuvante oleoso comprende un éster metílico de un aceite vegetal.

8. El concentrado emulsionable de la reivindicación 7, en el que el adyuvante oleoso comprende un éster metílico de aceite de cáñola.

9. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, en el que el sistema de tensioactivo emulsionante comprende al menos un tensioactivo no iónico.

10. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, en el que el agente químico protector comprende cloquintocet-mexilo.
11. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, que comprende clodinafop-propargilo junto con el agente químico protector cloquintocet-mexilo.
- 5 12. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, que comprende además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en coherbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas y nematocidas.
13. El concentrado emulsionable de la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5, que comprende además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estabilizantes químicos, agentes que controlan la viscosidad, espesantes, aglutinantes, agentes de pegajosidad, fertilizantes y agentes antiespumantes.
- 10 14. Una composición plaguicida obtenida diluyendo un concentrado emulsionable según la reivindicación 1, 2, 3, 4 o 5 en una cantidad adecuada de agua para formar una emulsión de aceite en agua.
- 15 15. La composición plaguicida de la reivindicación 14, que comprende además al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en coherbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas, y nematocidas.
16. Un método para el control selectivo de malas hierbas en cultivos de plantas útiles, método el cual comprende tratar las plantas útiles, sus semillas o plántulas, o el área de cultivo de las mismas, con una composición plaguicida según la reivindicación 14.
17. El método según la reivindicación 16, en el que los cultivos de plantas útiles se seleccionan del grupo que consiste en maíz, cereales, arroz y sojas.
18. El método según la reivindicación 17, en el que los cultivos de plantas útiles son cereales.
- 20 19. El método según la reivindicación 18, en el que el cultivo de plantas útiles es trigo o cebada.