(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 635 275**

(51) Int. Cl.:

A01N 47/38	(2006.01)
A01P 13/00	(2006.01)
A01N 25/30	(2006.01)
A01N 25/32	(2006.01)
A01N 41/10	(2006.01)
A01N 43/56	(2006.01)
A01N 43/80	(2006.01)
A01N 25/04	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2006** **PCT/EP2006/010591**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2007** **WO07057107**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2006** **E 06806688 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 1951052**

(54) Título: **Agente herbicida acuoso a base de un concentrado de suspensión que contiene herbicidas y protectores selectivos**

(30) Prioridad:

17.11.2005 EP 05025149
30.06.2006 DE 102006030326

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2017

(73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE

(72) Inventor/es:

PATEL, SMITA;
HANNEMANN, THOMAS y
WEICK, TANJA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

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

ES 2 635 275 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

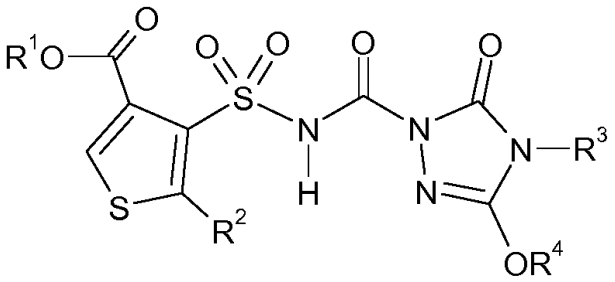
Agente herbicida acuoso a base de un concentrado de suspensión que contiene herbicidas y protectores selectivos

La presente invención se refiere al sector de las formulaciones de agentes fitoprotectores. En particular, la invención se refiere a formulaciones en forma de concentrados acuosos de suspensión, que contienen al menos un principio activo herbicida del grupo de los inhibidores de la acetolactato-sintetasa y al menos un protector selectivo del grupo de las acilsulfonamidas.

Los principios activos herbicidas no se emplean por lo general en su forma pura. Dependiendo del sector de aplicación y del modo de aplicación, así como de parámetros físicos, químicos y biológicos, los principios activos se emplean como una formulación de principios activos en mezcla con sustancias coadyuvantes y aditivas habituales. Muchos herbicidas muestran propiedades fitotóxicas indeseadas frente a plantas útiles. Con el fin de aumentar la actividad herbicida frente a un gran número de plantas indeseadas, puede ser conveniente la aplicación combinada de al menos dos principios activos herbicidas. En algunos casos se observan en tal contexto efectos sinérgicos.

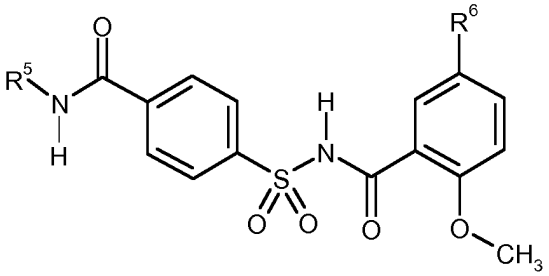
Con el fin de evitar indeseados efectos secundarios fitotóxicos, es conocido usar herbicidas en combinación con un denominado protector. Los protectores selectivos son compuestos que evitan total o predominantemente los efectos secundarios fitotóxicos de los herbicidas en plantas útiles.

Así, por el documento WO 03/026427 se conocen, entre otras, las mezclas de los principios activos herbicidas de la Fórmula (I),



(I)

en la que los radicales R^1 hasta R^4 representan esencialmente alquilo,
y de protectores selectivos de la Fórmula (II)



(II),

en la que R^5 representa esencialmente alquilo o cicloalquilo y R^6 representa esencialmente hidrógeno, alquilo o halógeno.

Por el documento WO 03/026426 se conocen mezclas de los principios activos herbicidas de la Fórmula (I) con otros principios activos herbicidas, entre otros isoxaflutol.

Por el documento WO 2005/087006 se conoce la combinación de tienocarbazona-metilo, es decir el compuesto de la Fórmula (I), en la que R^1 hasta R^4 representan en cada caso metilo, con ciprosulfamida, es decir el compuesto de la Fórmula (II), en la que R^5 representa ciclo-propilo y R^6 representa hidrógeno, y con isoxaflutol, es decir el compuesto de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^2, R^7 representa metilsulfonilo, R^8 representa hidrógeno y R^9 representa trifluorometilo.

Por el documento WO 2005/087004 se conocen las combinaciones de

a) tienocarbazona-metilo con ciprosulfamida y pirasulfotol, es decir el compuesto de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^3, R^7 representa metilsulfonilo, R^8 representa hidrógeno y R^9 representa trifluorometilo, así como de
b) tienocarbazona-metilo con ciprosulfamida y tembotriona, es decir el compuesto de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^1, R^7 representa cloro, R^8 representa 2,2,2-trifluoroetoximetilo y R^9 representa metilsulfonilo.

Por el documento EP 1 449 434 se conocen concentrados acuosos de herbicidas, en particular concentrados de suspensión, a base de una sulfonilurea específica, en concreto halosulfurona-metilo. No se desvelan tien-3-

ilsulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(tio)onas en el documento EP 1 449 434. Para los concentrados de suspensión expuestos a modo de ejemplo en el documento EP 1 449 434 se emplearon como agentes dispersantes triestirilfenol-polietilenglicol-éster de ácido fosfórico, empleándose los mismos no en solitario, sino en forma de una combinación de agentes dispersantes compuesta por polioxietilenalquiléteres y triestirilfenol-polietilenglicol-ésteres de ácido fosfórico. La enseñanza del documento EP 1 449 434 no tiene como objetivo que mediante el empleo de un triestirilfenol-polietilenglicol-éster de ácido fosfórico específico se pueda mejorar claramente la estabilidad en almacenamiento y al mismo tiempo la miscibilidad de un concentrado de suspensión herbicida con una solución de fertilizante.

Por el documento WO 03/022049 se conoce un sistema tensioactivo con actividad superficial para la formulación de pesticidas. El sistema presenta al menos un tensioactivo con actividad de aniones que está seleccionado del grupo de los poliarilfenol-polialcoxiestersulfatos y de los poliarilfenol-polialcoxiesterfosfatos, debiendo neutralizarse el componente con actividad de aniones, según la enseñanza del documento WO 03/022049, mediante al menos un compuesto básico. Correspondientemente, la enseñanza del documento WO 03/022049 no tiene como objetivo que mediante el empleo de un triestirilfenol-polietilenglicol-éster de ácido fosfórico específico como agente dispersante se pueda mejorar claramente, aparte de la estabilidad en almacenamiento, también al mismo tiempo la miscibilidad de un concentrado de suspensión herbicida con una solución de fertilizante.

Todas los principios activos designados precedente y seguidamente con su nombre común son también conocidos por ejemplo por "The Pesticida Manual", 13ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 2003, y del sitio web http://www.hclrss.demon.co.uk.

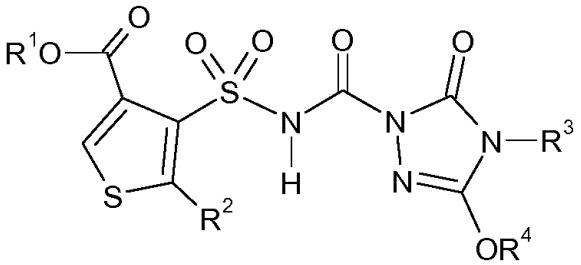
Aun cuando las mencionadas mezclas de principios activos herbicidas de la Fórmula (I) y de protectores selectivos de la Fórmula (II) muestran un buen efecto herbicida, en particular para combatir plantas indeseadas en cultivos de maíz, no siempre presentan en la práctica propiedades satisfactorias, por ejemplo presentan un efecto insuficiente contra plantas indeseadas y/o una defectuosa compatibilidad en plantas útiles, en particular en maíz. Además, por ejemplo la estabilidad en almacenamiento de tales mezclas no siempre es suficiente. Una desventaja adicional ha de verse en el hecho de que al efectuarse la dilución por parte de los usuarios para formar un caldo de proyección, los dos principios activos no siempre se presentan allí uniformemente distribuidos, en particular no cuando la dilución de la mezcla no ha de efectuarse en agua, sino en una solución acuosa concentrada de agentes fertilizantes. Por parte de los usuarios se demanda crecientemente la posibilidad de dilución en una solución acuosa concentrada de agentes fertilizantes.

La tarea de la presente invención consistió en poner a disposición una formulación de agentes fitoprotectores para los principios activos herbicidas de la Fórmula (I) en combinación con protectores selectivos de la Fórmula (II) y eventualmente con un herbicida adicional del grupo de los inhibidores de la hidroxifenilpiruvato dioxigenasa, debiendo esta formulación de agentes fitoprotectores disponer de una alta estabilidad en almacenamiento y debiendo hacer posible, después de una dilución con soluciones acuosas concentradas de agentes fertilizantes, una distribución uniforme de los principios activos.

Esta tarea se resuelve mediante el especial concentrado de suspensión de la presente invención.

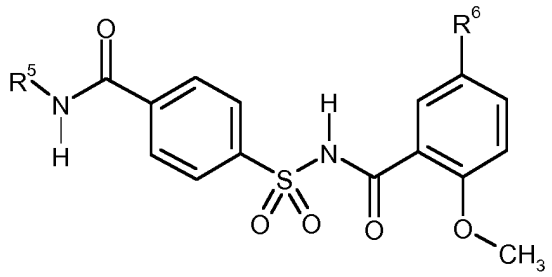
La presente invención se refiere por consiguiente a un concentrado acuoso de suspensión, que contiene

A) un principio activo herbicida de la Fórmula (I), (componente A),



(I),

en la que
R^1, R^2, R^3 y R^4, independientemente unos de otros, significan metilo o etilo,
B) un protector selectivo de la Fórmula (II), (componente B)

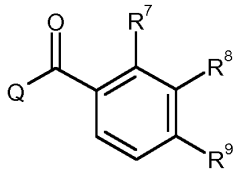


(II),

en la que

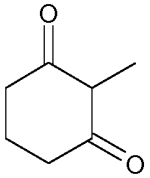
R^5 significa iso-propilo o ciclo-propilo, y
R^6 significa hidrógeno o cloro,

C) eventualmente un principio activo herbicida de la Fórmula (III), (componente C)

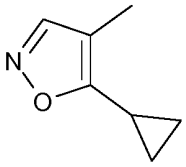


(III),

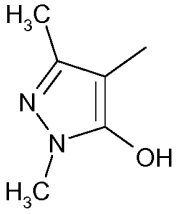
en la que
Q significa un radical Q^1, Q^2 o Q^3,



Q^1



Q^2



Q^3

R^7 significa cloro, metilsulfonilo o trifluorometilo,
R^8 significa hidrógeno o 2,2,2-trifluoroetoximetilo,
R^9 significa metilsulfonilo o trifluorometilo,

D) agentes dispersantes y
E) agua.

Los principios activos herbicidas de la Fórmula (I) se conocen por ejemplo por el documento WO 01/05788. Los protectores selectivos de la Fórmula (II) se conocen por ejemplo por el documento US 6.251.827. Los principios activos herbicidas de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^1, se conocen por ejemplo por el documento US 6.376.429. Los principios activos de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^2, se conocen por ejemplo por el documento EP 0 527 036. Los principios activos de la Fórmula (III), en la que Q representa Q^3, se conocen por ejemplo por el documento US 6.420.317.

Los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención muestran una alta estabilidad en almacenamiento y, en el caso de una dilución en agua o también en una solución acuosa concentrada de agentes fertilizantes, una distribución uniforme de los principios activos y no tienden a la obstrucción de las boquillas de proyección.

Los principios activos de las Fórmulas (I), (II) y (III) pueden presentarse en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención también en forma de sus sales. Como sales son apropiadas las que se describen en los documentos WO 01/05788, US 6.251.827, US 6.376.429, EP 0 527 036 y US 6.420.317, en particular las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio. En la presente solicitud, por lo tanto, siempre y cuando que no se señale una cosa distinta, por los términos "principio activo herbicida de la Fórmula (I)" o "Fórmula (III)" y "protectores de la Fórmula (II)" debe estar abarcado en cada caso tanto el compuesto libre como también su respectiva sal, en particular la sal de sodio.

Los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente otras sustancias coadyuvantes y aditivas habituales en la protección de las plantas, en particular

F) agentes protectores contra las heladas
G) agentes de conservación
H) antiespumantes
I) agentes de espesamiento y tixotropía.

Además de esto, pueden contener todavía otras sustancias, tales como colorantes y perfumes, agentes antigoteo, adhesivos y de penetración, agentes inhibidores de la evaporación, así como agentes que influyen sobre el valor del pH y sobre la viscosidad.

Como agentes dispersantes entran en cuestión por ejemplo dispersantes iónicos y no iónicos, por ejemplo:

1) Triestirilfenol-polietilenglicol-ésteres de ácido fosfórico, por ejemplo Dispersogen® LFH (Clariant) de CAS N.º 114535-82-9,
2) Alquilpoliglicósidos, tales como alquil de C_9 a C_{11}-glucopiranósidos, por ejemplo los de la serie Agnique® PG 9116 (Cognis),
3) Alquilpoliglucósidos, por ejemplo AL 2575 (Uniqema) del CAS N.º 68515-73-1.

La proporción total de agentes dispersantes en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención está situada por lo general entre 0,5 y 20 % en peso. Si los agentes dispersantes, junto a sus propiedades dispersantes, se emplean también para elevar la efectividad biológica, por ejemplo como agentes de penetración o adhesivos, su proporción en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención se puede elevar hasta 30 % en peso.

Apropiados agentes protectores contra las heladas son los del grupo de las ureas, los dioles y los polioles, tales como etilenglicol y propilenglicol. La proporción de agentes protectores contra las heladas en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención está situada por lo general entre 1 y 15 % en peso, en particular entre 2 y 10 % en peso.

Apropiados agentes de conservación son los del grupo de los isotiazoles, tales como 2-metil-2H-isotiazol-3-ona, 1,2-benzoisotiazol-3-(2H)ona y su sal de sodio. La proporción de agentes de conservación en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención está situada por lo general entre 0,05 y 1 % en peso, en particular entre 0,05 y 0,5 % en peso.

Apropiados antiespumantes son por ejemplo los constituidos a base de siliconas, en particular polidimetilsiloxanos, de manera preferida Rhodorsil® 481. La proporción de antiespumantes en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención está situada por lo general entre 0,05 y 1 % en peso, en particular entre 0,1 y 0,5 % en peso.

Como agentes de espesamiento y tixotropía entran en cuestión por ejemplo:

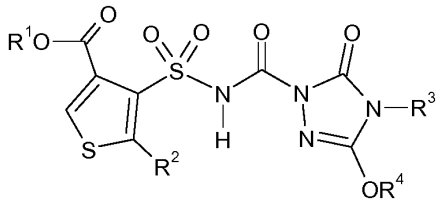
1) silicatos naturales modificados, tales como bentonitas, hectoritas, attapulgitas, montmorillonitas, esmectitas u otros minerales de silicatos modificadas/os químicamente, tales como Bentone® (Elementis), Attagel® (Engelhard), Agsorb® (Oil-Dri Corporation) o Hectorite® (Akzo Nobel),
2) silicatos naturales y sintéticos, tales como silicatos de la serie de Sipernat®, Aerosil® o Durosil® (Degussa), de la serie de CAB-O-SIL® (Cabot) o de la serie de Van Gel (R.T. Vanderbilt),
3) espesantes sobre la base de polímeros sintéticos, tales como espesantes de la serie de Thixin® o Thixatrol® (Elementis).

Preferidos agentes de espesamiento y tixotropía son por ejemplo filosilicatos modificados y silicatos naturales y sintéticos. La proporción de agentes de espesamiento y tixotropía en los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención está situada por lo general entre 0,1 y 5 % en peso, en particular entre 0,2 y 3 % en peso.

Los colorantes y perfumes son conocidos para un experto en la materia.

Según sea la finalidad de uso, es decir según cuales sean las plantas dañinas que se hayan de combatir en el respectivo cultivo de plantas útiles, los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención contienen todavía otro principio activo agroquímico, de manera preferida de la serie de los herbicidas. Este otro principio activo herbicida puede presentarse tanto en el concentrado acuoso de suspensión de acuerdo con la invención como una denominada formulación acabada, como también ser llevada a aplicación como una denominada mezcla en depósito por dilución en común de los componentes formulados por separado o formulados parcialmente por separado.

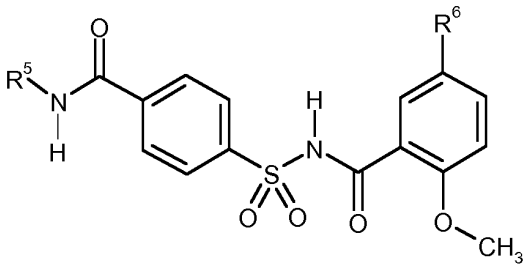
Los principios activos A1 hasta A16 de la Fórmula (I) son especialmente apropiados en los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención:



(I),

N.º	R^1	R^2	R^3	R^4
A1	Etilo	Etilo	Etilo	Etilo
A2	Etilo	Etilo	Etilo	Metilo
A3	Etilo	Etilo	Metilo	Etilo
A4	Etilo	Metilo	Etilo	Etilo
A5	Metilo	Etilo	Etilo	Etilo
A6	Etilo	Etilo	Metilo	Metilo
A7	Metilo	Etilo	Etilo	Metilo
A8	Metilo	Metilo	Etilo	Etilo
A9	Etilo	Metilo	Etilo	Metilo
A10	Metilo	Etilo	Metilo	Etilo
A11	Etilo	Metilo	Metilo	Etilo
A12	Metilo	Metilo	Metilo	Metilo
A13	Metilo	Metilo	Metilo	Etilo
A14	Metilo	Metilo	Etilo	Metilo
A15	Metilo	Etilo	Metilo	Metilo
A16	Etilo	Metilo	Metilo	Metilo

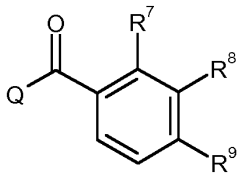
Los principios activos B1 hasta B4 de la Fórmula (II) son especialmente apropiados en los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención:



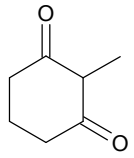
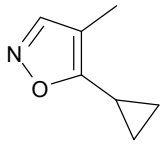
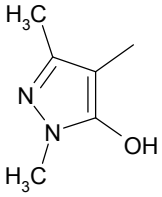
(II),

N.º	R^5	R^6
B1	iso-propilo	hidrógeno
B2	iso-propilo	cloro
B3	ciclo-propilo	hidrógeno
B4	ciclo-propilo	cloro

Los principios activos C1 hasta C3 de la Fórmula (III) son especialmente apropiados en los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención:



(III),

N.º	Q	R^7	R^8	R^9
C1		Cl	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2CH_3
C2		SO_2CH_3	H	CF_3
C3		SO_2CH_3	H	CF_3

Como ejemplos preferidos se han de mencionar concentrados de suspensión de acuerdo con la invención, que contienen los componentes A y B o A, B y C, sin que por esta razón tenga que efectuarse ninguna limitación.

A1 + B1	A2 + B1	A3 + B1	A4 + B1	A5 + B1	A6 + B1
A7 + B1	A8 + B1	A9 + B1	A10 + B1	A11 + B1	A12 + B1
A13 + B1	A14 + B1	A15+ B1	A16 + B1	A1 + B2	A2 + B2
A3 + B2	A4 + B2	A5 + B2	A6 + B2	A7 + B2	A8 + B2
A9 + B2	A10 + B2	A11 + B2	A12 + B2	A13 + B2	A14 + B2
A15+ B2	A16 + B2	A1 + B3	A2 + B3	A3 + B3	A4 + B3
A5 + B3	A6 + B3	A7 + B3	A8 + B3	A9 + B3	A10 + B3
A11 + B3	A12 + B3	A13 + B3	A14 + B3	A15+ B3	A16 + B3
A1 + B4	A2 + B4	A3 + B4	A4 + B4	A5 + B4	A6 + B4
A7 + B4	A8 + B4	A9 + B4	A10 + B4	A11 + B4	A12 + B4
A13 + B4	A14 + B4	A15+ B4	A16 + B4		

A1 + B1 + C1	A1 + B2 + C1	A1 + B3 + C1	A1 + B4 + C1
A1 + B1 + C2	A1 + B2 + C2	A1 + B3 + C2	A1 + B4 + C2
A1 + B1 + C3	A1 + B2 + C3	A1 + B3 + C3	A1 + B4 + C3
A2 + B1 + C1	A2 + B2 + C1	A2 + B3 + C1	A2 + B4 + C1
A2 + B1 + C2	A2 + B2 + C2	A2 + B3 + C2	A2 + B4 + C2
A2 + B1 + C3	A2 + B2 + C3	A2 + B3 + C3	A2 + B4 + C3
A3 + B1 + C1	A3 + B2 + C1	A3 + B3 + C1	A3 + B4 + C1
A3 + B1 + C2	A3 + B2 + C2	A3 + B3 + C2	A3 + B4 + C2
A3 + B1 + C3	A3 + B2 + C3	A3 + B3 + C3	A3 + B4 + C3
A4 + B1 + C1	A4 + B2 + C1	A4 + B3 + C1	A4 + B4 + C1
A4 + B1 + C2	A4 + B2 + C2	A4 + B3 + C2	A4 + B4 + C2
A4 + B1 + C3	A4 + B2 + C3	A4 + B3 + C3	A4 + B4 + C3
A5 + B1 + C1	A5 + B2 + C1	A5 + B3 + C1	A5 + B4 + C1
A5 + B1 + C2	A5 + B2 + C2	A5 + B3 + C2	A5 + B4 + C2
A5 + B1 + C3	A5 + B2 + C3	A5 + B3 + C3	A5 + B4 + C3
A6 + B1 + C1	A6 + B2 + C1	A6 + B3 + C1	A6 + B4 + C1
A6 + B1 + C2	A6 + B2 + C2	A6 + B3 + C2	A6 + B4 + C2
A6 + B1 + C3	A6 + B2 + C3	A6 + B3 + C3	A6 + B4 + C3
A7 + B1 + C1	A7 + B2 + C1	A7 + B3 + C1	A7 + B4 + C1
A7 + B1 + C2	A7 + B2 + C2	A7 + B3 + C2	A7 + B4 + C2
A7 + B1 + C3	A7 + B2 + C3	A7 + B3 + C3	A7 + B4 + C3

A8 + B1 + C1	A8 + B2 + C1	A8 + B3 + C1	A8 + B4 + C1
A8 + B1 + C2	A8 + B2 + C2	A8 + B3 + C2	A8 + B4 + C2
A8 + B1 + C3	A8 + B2 + C3	A8 + B3 + C3	A8 + B4 + C3
A9 + B1 + C1	A9 + B2 + C1	A9 + B3 + C1	A9 + B4 + C1
A9 + B1 + C2	A9 + B2 + C2	A9 + B3 + C2	A9 + B4 + C2
A9 + B1 + C3	A9 + B2 + C3	A9 + B3 + C3	A9 + B4 + C3
A10 + B1 + C1	A10 + B2 + C1	A10 + B3 + C1	A10 + B4 + C1
A10 + B1 + C2	A10 + B2 + C2	A10 + B3 + C2	A10 + B4 + C2
A10 + B1 + C3	A10 + B2 + C3	A10 + B3 + C3	A10 + B4 + C3
A11 + B1 + C1	A11 + B2 + C1	A11 + B3 + C1	A11 + B4 + C1
A11 + B1 + C2	A11 + B2 + C2	A11 + B3 + C2	A11 + B4 + C2
A11 + B1 + C3	A11 + B2 + C3	A11 + B3 + C3	A11 + B4 + C3
A12 + B1 + C1	A12 + B2 + C1	A12 + B3 + C1	A12 + B4 + C1
A12 + B1 + C2	A12 + B2 + C2	A12 + B3 + C2	A12 + B4 + C2
A12 + B1 + C3	A12 + B2 + C3	A12 + B3 + C3	A12 + B4 + C3
A14 + B1 + C1	A14 + B2 + C1	A14 + B3 + C1	A14 + B4 + C1
A14 + B1 + C2	A14 + B2 + C2	A14 + B3 + C2	A14 + B4 + C2
A14 + B1 + C3	A14 + B2 + C3	A14 + B3 + C3	A14 + B4 + C3
A13 + B1 + C1	A13 + B2 + C1	A13 + B3 + C1	A13 + B4 + C1
A13 + B1 + C2	A13 + B2 + C2	A13 + B3 + C2	A13 + B4 + C2
A13 + B1 + C3	A13 + B2 + C3	A13 + B3 + C3	A13 + B4 + C3
A15 + B1 + C1	A15 + B2 + C1	A15 + B3 + C1	A15 + B4 + C1
A15 + B1 + C2	A15 + B2 + C2	A15 + B3 + C2	A15 + B4 + C2
A15 + B1 + C3	A15 + B2 + C3	A15 + B3 + C3	A15 + B4 + C3
A16 + B1 + C1	A16 + B2 + C1	A16 + B3 + C1	A16 + B4 + C1
A16 + B1 + C2	A16 + B2 + C2	A16 + B3 + C2	A16 + B4 + C2
A16 + B1 + C3	A16 + B2 + C3	A16 + B3 + C3	A16 + B4 + C3

Se prefieren también concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención de las combinaciones precedentemente mencionadas de los principios activos A y B o A, B y C en cada caso en mezcla con uno o varios agentes dispersantes del grupo de los triestirilfenol-polietilenglicol-ésteres de ácido fosfórico, alquilpoliglicósidos y alquilpoliglucósidos.

En una forma de realización preferente, los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención contienen de

A) 4 a 30 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16 de la Fórmula (I),
B) 4 a 30 % de un protector selectivo B1 hasta B4 de la Fórmula (II),
C) 0 a 35 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3 de la Fórmula (III),
D) 0,5 a 30 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) 30 a 70 % de agua,
F) 1 a 15 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) 0,05 a 1 % de uno o varios agentes de conservación,
H) 0,05 a 1 % de uno o varios antiespumantes,
I) 0,1 a 5 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

Se prefieren especialmente concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención, que contienen de

A) 5 a 25 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16 de la Fórmula (I),
B) 5 a 25 % de un protector selectivo B1 hasta B4 de la Fórmula (II),
C) 0 a 30 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3 de la Fórmula (III),
D) 1 a 20 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) 35 a 65 % de agua,
F) 2 a 10 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) 0,05 a 0,5 % de uno o varios agentes de conservación,
H) 0,1 a 1 % de uno o varios antiespumantes,
I) 0,2 a 3 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

Se prefieren muy especialmente concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención, que contienen de

A) 5 a 20 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16, en particular A12, de la Fórmula (I),
B) 8 a 20 % de un protector selectivo B1 hasta B4, en particular B3, de la Fórmula (II),
C) 0 a 25 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3, en particular C2, de la Fórmula (III),
D) 2,5 a 15 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) 40 a 60 % de agua,
F) 2,5 a 10 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) 0,05 a 0,25 % de uno o varios agentes de conservación,
H) 0,1 a 0,5 % de uno o varios antiespumantes,
I) 0,25 a 2,5 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

Todos los datos en porcentajes son tantos por ciento en peso.

Los agentes coadyuvantes de formulación precedentemente mencionados de los conjuntos d) y f) hasta i) son conocidos para un experto en la materia y se describen por ejemplo en: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª edición, Darland Books, Caldwell N.J.; H. von Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2ª edición, J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª edición, Interscience, N.Y. 1963; "Detergents and Emulsifiers Annual" de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, editorial C. Hauser Múnich, 4ª edición de 1986.

Para su aplicación, los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención se pueden diluir de un modo usual, por ejemplo mediante agua o en soluciones acuosas de agentes fertilizantes, tales como hidrogenosulfato de amonio. Puede ser ventajoso añadir a los caldos para proyección obtenidos otros principios activos agroquímicos (por ejemplo partícipes de mezclas en depósito en forma de correspondientes formulaciones) y/o sustancias coadyuvantes y aditivas y/o agentes fertilizantes habituales para la aplicación. Se ha manifestado como ventajoso diluir los concentrados acuosos de suspensión o agentes herbicidas de acuerdo con la invención con soluciones acuosas de agentes fertilizantes, por ejemplo nitrato de amonio y sulfato de amonio. Son objeto de la presente invención por lo tanto también los concentrados acuosos de suspensión o agentes herbicidas que contienen los principios activos agroquímicos, las sustancias coadyuvantes y aditivas y/o los agentes fertilizantes, que se han mencionado en el párrafo precedente.

Los concentrados acuosos de suspensión y el agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. También se abarcan perfectamente malezas perennes difícilmente reprimibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes.

Los concentrados acuosos de suspensión y el agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención se distinguen por un efecto herbicida que se inicia con rapidez y largamente persistente.

Aun cuando los concentrados acuosos de suspensión y el agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, por ejemplo cultivos de plantas dicotiledóneas, tales como soja, algodón, colza, remolachas azucareras, o cultivos de gramíneas tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, caña de azúcar, café, té, cacao, nuez de coco, plátanos o maíz, son dañadas sólo insignificantemente o no son dañadas en absoluto. Los concentrados acuosos de suspensión y agentes herbicidas de acuerdo con la invención son muy bien apropiados por estas razones para la represión selectiva de una vegetación indeseada de plantas en plantaciones útiles agrícolas, en particular en cultivos de maíz, o en plantaciones ornamentales. Por causa de sus propiedades herbicidas, los concentrados acuosos de suspensión y el agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por ingeniería genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados pesticidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos, o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen por ejemplo al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o una calidad modificada del almidón, o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de los concentrados acuosos de suspensión y del agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cultivos de gramíneas tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz y maíz, en particular maíz, o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas y legumbres. De modo preferido, los concentrados acuosos de suspensión y agentes herbicidas de acuerdo con la invención se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o han sido hechos resistentes por vía de la ingeniería genética frente a los efectos fitotóxicos de los principios activos herbicidas.

En el caso de la aplicación de los concentrados acuosos de suspensión y el agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención en cultivos transgénicos, junto a los efectos contra plantas dañinas, que se pueden observar en otros cultivos, aparecen con frecuencia efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o ampliado especialmente de malezas, que se pueden reprimir, dosis de aplicación modificadas, que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud para la combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente la planta transgénica, así como una influencia sobre el crecimiento y el rendimiento de las plantas cultivadas transgénicas.

Es objeto de la presente invención además también un procedimiento para la represión de una vegetación indeseada de plantas, de manera preferida en cultivos de plantas tales como cereales (por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de manera especialmente preferida en cultivos de plantas monocotiledóneas tales como cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, avena, cruces de los mismos tales como triticale, arroz, maíz y mijo, aplicándose uno o varios concentrados acuosos de suspensión o agente herbicida acuoso de acuerdo con la invención sobre las plantas dañinas, las partes de plantas, las semillas de plantas o la superficie sobre la que crecen las plantas, por ejemplo la superficie cultivada.

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

La preparación de los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención se realiza en un modo conocido para un experto en la materia, por ejemplo mediante mezcla de las sustancias constituyentes individuales, véanse acerca de esto Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", tomo 7, Editorial C. Hauser Múnich, 4ª edición de 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3ª Ed. de 1979, G. Goodwin Ltd. Londres.

Los siguientes Ejemplos explican la invención. Los agentes tensioactivos y las sustancias coadyuvantes, que aquí se usan, significan:

Dispersogen® LFH	= triestirilfenol-polietilenglicol-ésteres de ácido fosfórico, suministrador: CLARIANT
Agnique® PG 9116	= alquil de C_9 a C_{11}-glucopiranósido, suministrador: COGNIS
AL 2575	= alquilpoliglucósido, suministrador: UNIQEMA
Rhodorsil® 416	= antiespumante sobre la base de poli dimetil siloxano, suministrador: RHODIA
Acticide® MBS	= mezcla de 2-metil-2H-isotiazol-3-ona y 1,2-benzoisotiazol-3-(2H)ona, suministrador: THOR
Proxel® GXL	= sal de sodio de 1,2-benzoisotiazol-3-(2H)ona suministrador: ZENECA
Aerosil® 200	= dióxido de silicio, obtenido por vía química suministrador: DEGUSSA
Attagel® 50	= hidrosilicato de magnesio y aluminio suministrador: CHEMIE-MINERALIEN GMBH
VanGel® B	= silicato de magnesio y aluminio hidratado suministrador: VANDERBILT INC., ERBSLÖH KG

Ejemplos de realización

El modo de preparación seguidamente descrito se refiere a las formulaciones de los Ejemplos 1 hasta 4 mencionados más adelante:

Se dispone agua en un recipiente con sistema de agitación. Mediando agitación se añaden antiespumantes, agentes dispersantes, de conservación y protectores contra las heladas, herbicidas así como protectores selectivos y se agitan ulteriormente durante breve tiempo. Luego se añaden agentes de espesamiento y tixotropía. La suspensión así obtenida se muele previamente de modo grueso en un molino coloidal y a continuación se muele en un molino de bolas de vidrio usando bolas de vidrio con un diámetro de 1 mm durante tanto tiempo hasta que se alcance un tamaño medio de partículas de 1 a 2 micrómetros. Durante los procesos de molienda, la suspensión se mantiene mediando enfriamiento externo a una temperatura de como máximo 25 °C.

Ejemplo 1

A)	7,95 g	del herbicida A12
B)	13,16 g	del protector selectivo B3
C)	19,32 g	del herbicida C2
D)	3,00 g	de Dispersogen® LFH
D)	2,00 g	de AL 2575
E)	46,57 g	de agua
F)	7,00 g	de propilenglicol
G)	0,10 g	de Proxel® GXL
H)	0,25 g	de Rhodorsil® 416
I)	0,65 g	de Aerosil® 200

Ejemplo 2:

A)	7,95 g	del herbicida A12
B)	13,16 g	del protector selectivo B3
C)	19,32 g	del herbicida C2
D)	3,00 g	de Dispersogen® LFH
D)	2,00 g	de Agnique® PG 9116
E)	46,57 g	de agua
F)	7,00 g	de propilenglicol
G)	0,10 g	de Proxel® GXL
H)	0,25 g	de Rhodorsil® 416
I)	0,65 g	de Aerosil® 200

Ejemplo 3:

A)	20,21 g	del herbicida A12
B)	20,08 g	del protector selectivo B3
D)	3,00 g	Dispersogen® LFH
D)	1,00 g	AL 2575
E)	47,36 g	de agua
F)	7,00 g	de propilenglicol
G)	0,10 g	de Proxel® GXL
H)	0,25 g	de Rhodorsil® 416
I)	0,50 g	de Attagel® 50
I)	0,50 g	de VanGel® B

Ejemplo 4:

A)	20,05 g	del herbicida A12
B)	20,08 g	del protector selectivo B3
D)	4,00 g	de Dispersogen® LFH
D)	1,00 g	de AL 2575
E)	46,32 g	de agua
F)	7,00 g	de propilenglicol
G)	0,10 g	de Proxel® GXL
H)	0,25 g	de Rhodorsil® 416
I)	0,60 g	de Attagel® 50
I)	0,60 g	de VanGel® B

Los concentrados acuosos de suspensión de acuerdo con la invención muestran después de un almacenamiento durante varios meses, también a una temperatura elevada, una excelente estabilidad y no tienden ni a la separación por floculación ni a la obstrucción de las boquillas de proyección.

Ejemplos de realización

Efecto herbicida en la posemergencia

Semillas de plantas de malezas o de plantas cultivadas mono- y di-cotiledóneas se disponen dentro de macetas de fibras de madera o de macetas de material plástico en un suelo de arcilla arenoso, se cubren con tierra y se cultivan en un invernadero, durante el período de vegetación también fuera del invernadero en buenas condiciones de crecimiento. A las 2-3 semanas después de la siembra, las plantas sometidas a ensayo se tratan en el estadio de una hasta tres hojas. Los agentes herbicidas formulados se atomizan en diferentes dosificaciones con una dosis de aplicación de agua, convertida por cálculo, de 300 l/ha, mediando adición de un agente humectante (de 0,2 a 0,3 %) sobre las plantas y la superficie del suelo. De 3 a 4 semanas después del tratamiento de las plantas sometidas a ensayo se valora visualmente el efecto de las preparaciones en comparación con controles sin tratar (efecto herbicida en porcentaje (%): Efecto de 100 % = las plantas han muerto, efecto de 0 % = igual que las plantas de control).

En este caso, por ejemplo los agentes herbicidas 1 a 4 en el caso de una dosis de aplicación de 320 g (suma de los tres componentes A, B y C y en una relación de 1 : 1,65 : 2,43) por hectárea muestran un efecto de al menos 90 % contra numerosas plantas dañinas tales como Abutilon theophrasti, Alopecurus myosuroides, Amaranthus retroflexus, Avena fatua, Chenopodium album, Cyperus serotinus, Digitaria sanguinalis, Matricaria chamomilla, Setaria viridis así como Veronica persica y un daño menor que 5 % de plantas cultivadas tales como maíz.

Agente herbicida N.º	Componente		
1	A12	B3	C2
2	A12	B1	C2
3	A14	B3	C2
4	A14	B1	C2

Mediante comparación del efecto de sustancias de ensayo sobre plantas cultivadas, que habían sido tratadas sin y con protectores selectivos, se puede evaluar el efecto de la sustancia protectora.

En este caso se comprueba que los efectos herbicidas de los agentes de acuerdo con la invención (de 100 % o 99 %) están situados por encima de los valores esperados según Colby (en cada caso de 85 %), que se calculan según la siguiente fórmula (compárese S. R. Colby; en Weeds 15 (1967) páginas 20 a 22):

$$E = A + B - \frac{A \times B}{100}$$

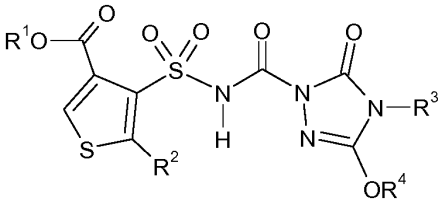
En este caso significan:

A, B = en cada caso el efecto del componente A o B en tanto por ciento
E = valor esperado en tanto por ciento.

REIVINDICACIONES

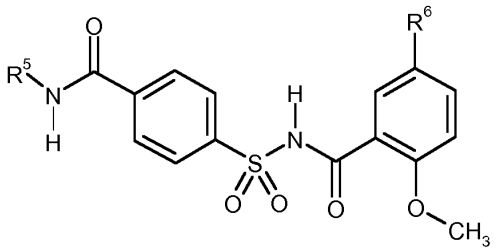
1. Concentrado acuoso de suspensión, que contiene

A) un principio activo herbicida de la Fórmula (I), en forma suspendida,



(I),

en la que
R^1, R^2, R^3 y R^4, independientemente unos de otros, significan metilo o etilo,
B) un protector selectivo de la Fórmula (II)

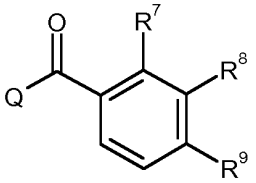


(II),

en la que

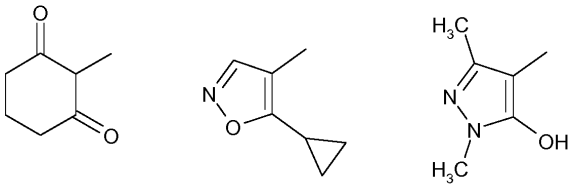
R^5 significa iso-propilo o ciclo-propilo y
R^6 significa hidrógeno o cloro,

C) eventualmente un principio activo herbicida de la Fórmula (III)



(III),

en la que
Q significa un radical Q^1, Q^2 o Q^3,



Q^1 Q^2 Q^3

R^7 significa cloro, metilsulfonilo o trifluorometilo,
R^8 significa hidrógeno o 2,2,2-trifluoroetoximetilo,
R^9 significa metilsulfonilo o trifluorometilo,

D) como agente dispersante poli(oxi-1,2-etanodiil),alfa-fosfono-omega-[2,4,6-tris(1-feniletil)fenoxi] y
E) agua.

2. Concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen agentes dispersantes del grupo que comprende otros triestirilfenol-polietilenglicol-ésteres de ácido fosfórico, alquilpoliglicósidos y alquilpoliglucósidos.

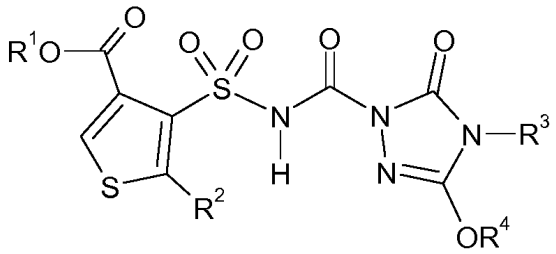
3. Concentrados de suspensión de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que contienen adicionalmente

F) agentes protectores contra las heladas

G) agentes de conservación
H) antiespumantes
I) agentes de espesamiento y tixotropía.

4. Concentrados de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que contienen de

A) del 4 al 30 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16 de la Fórmula (I),

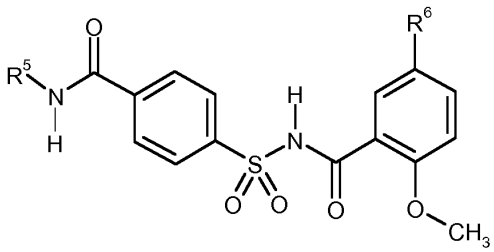


(I)

en la que los restos R^1, R^2, R^3 y R^4 están definidos del siguiente modo

	R^1	R^2	R^3	R^4
A1	Etilo	Etilo	Etilo	Etilo
A2	Etilo	Etilo	Etilo	Metilo
A3	Etilo	Etilo	Metilo	Etilo
A4	Etilo	Metilo	Etilo	Etilo
A5	Metilo	Etilo	Etilo	Etilo
A6	Etilo	Etilo	Metilo	Metilo
A7	Metilo	Etilo	Etilo	Metilo
A8	Metilo	Metilo	Etilo	Etilo
A9	Etilo	Metilo	Etilo	Metilo
A10	Metilo	Etilo	Metilo	Etilo
A11	Etilo	Metilo	Metilo	Etilo
A12	Metilo	Metilo	Metilo	Metilo
A13	Metilo	Metilo	Metilo	Etilo
A14	Metilo	Metilo	Etilo	Metilo
A15	Metilo	Etilo	Metilo	Metilo
A16	Etilo	Metilo	Metilo	Metilo

B) del 4 al 30 % de un protector selectivo B1 hasta B4 de la Fórmula (II),

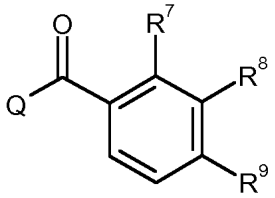


(II),

en la que los restos R^5 y R^6 están definidos del siguiente modo

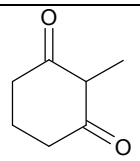
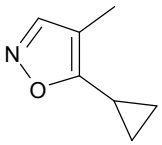
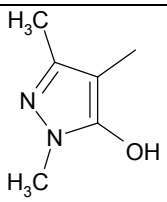
	R^5	R^6
B1	iso-propilo	hidrógeno
B2	iso-propilo	cloro
B3	ciclo-propilo	hidrógeno
B4	ciclo-propilo	cloro

C) del 0 al 35 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3 de la Fórmula (III),



(III),

en la que los restos Q, R^7, R^8 y R^9 están definidos del siguiente modo

	Q	R^7	R^8	R^9
C1		Cl	$CH_2OCH_2CF_3$	SO_2CH_3
C2		SO_2CH_3	H	CF_3
C3		SO_2CH_3	H	CF_3

D) del 0,5 al 30 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) del 30 al 70 % de agua,
F) del 1 al 15 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) del 0,05 al 1 % de uno o varios agentes de conservación,
H) del 0,05 al 1 % de uno o varios antiespumantes,
I) del 0,1 al 5 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

5. Concentrados de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contienen de

A) del 5 al 25 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16 de la Fórmula (I),
B) del 5 al 25 % de un protector selectivo B1 hasta B4 de la Fórmula (II),
C) del 0 al 30 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3 de la Fórmula (III),
D) del 1 al 20 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) del 35 al 65 % de agua,
F) del 2 al 10 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) del 0,05 al 0,5 % de uno o varios agentes de conservación,
H) del 0,1 al 1 % de uno o varios antiespumantes,
I) del 0,2 al 3 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

6. Concentrados de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que contienen de

A) del 5 al 20 % de un principio activo herbicida A1 hasta A16 de la Fórmula (I),
B) del 8 al 20 % de un protector selectivo B1 hasta B4 de la Fórmula (II),
C) del 0 a 25 % de un principio activo herbicida C1 hasta C3 de la Fórmula (III),
D) del 2,5 al 15 % de uno o varios agentes dispersantes,
E) del 40 al 60 % de agua,
F) del 2 al 10 % de uno o varios agentes protectores contra las heladas,
G) del 0,05 al 0,25 % de uno o varios agentes de conservación,
H) del 0,1 al 0,5 % de uno o varios antiespumantes,
I) del 0,25 al 2,5 % de uno o varios agentes de espesamiento o tixotropía.

7. Agente herbicida acuoso obtenible por dilución con agua de un concentrado de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

8. Agente herbicida acuoso obtenible por dilución con una solución acuosa de agentes fertilizantes de un concentrado de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Agente herbicida acuoso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el agente fertilizante es sulfato de amonio o nitrato de amonio.

10. Procedimiento para combatir una vegetación indeseada de plantas, en el que una cantidad eficaz de un concentrado acuoso de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 se aplica sobre las plantas, partes de las plantas, el material de semillas o la superficie sobre la que crecen las plantas.

11. Uso de un concentrado de suspensión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para combatir una vegetación indeseada de plantas.