

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 403**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/90** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01N 25/10** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2013 PCT/EP2013/071796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060557**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2013 E 13777101 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2908644**

54 Título: **Concentrado emulsionable que comprende pinoadén, un espesante polimérico y un sistema disolvente que tiene alcohol**

30 Prioridad:

**19.10.2012 GB 201218973**

**08.11.2012 GB 201220176**

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

**25.05.2018**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)**

**Schwarzwaldallee 215**

**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**SCHNEIDER, RUDOLF y**

**BLIND, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 669 403 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

Concentrado emulsionable que comprende pinoxadén, un espesante polimérico y un sistema disolvente que tiene alcohol

5 La presente invención se refiere a un concentrado emulsionable (EC), que comprende, entre otras cosas, pinoxadén. La presente invención también se refiere a métodos para controlar y/o inhibir el crecimiento de malezas, tales como malezas monocotiledóneas y/o dicotiledóneas, que comprenden aplicar a las malezas o a sus locus un concentrado emulsionable que comprende, entre otras cosas, pinoxadén.

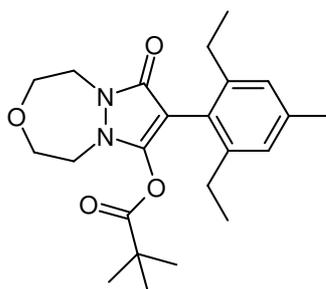
10 El documento EP 0 875 143 B1 (cedido a Dow) divulga una mezcla homogénea de un 0.01-40% en peso de ciertos polímeros liposolubles y uno o más pesticidas solubles en el polímero o en sus monómeros o en una solución del polímero en un disolvente orgánico. Las unidades monoméricas del polímero pueden ser 1 o más acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, acrilamidas o metacrilamidas sustituidos o no sustituidos.

15 El documento US 2011/0237439 A1 (Tuerk *et al.*, cesionario BASF SE) divulga un proceso para la preparación de copolímeros radicálicos aleatorios que utiliza un ácido sulfónico insaturado de forma olefínica definido y al menos 2 monómeros insaturados de forma olefínica definidos estructuralmente diferentes; y composiciones agroquímicas que comprenden los copolímeros radicálicos aleatorios producidos.

El documento US 2007/0004851 A1 (F. Zeng, Rohm y Haas) divulga un espesante polimérico para sistemas acuosos.

20 El documento US 2008/0311221 A1 (Sanson, cesionario PBI/Gordon Corp.) divulga un concentrado de pesticida híbrido liposoluble y ácido de Lewis que forma de manera espontánea una microemulsión basada en agua. El carbonato de propileno es un disolvente preferido para su uso en ella.

25 El pinoxadén es un herbicida adecuado para su uso en cereales que no son avena, tales como trigo, cebada, centeno y/o triticale, especialmente trigo y/o cebada, y se aplica típicamente post-emergencia para el control de malezas gramíneas, tales como las del género *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Lolium*, *Phalaris* o *Setaria*, por ejemplo, con tasas de aplicación de 30 a 60 g de pinoxadén / ha (ha = hectárea); el pinoxadén normalmente y preferiblemente se utiliza mezclado con cloquintocet-mexilo como protector (estas características, por ejemplo, usos y/o tasas de aplicación y/o protector pueden usarse en la presente invención). Formulaciones de concentrado emulsionable (EC) de pinoxadén son comercializadas por Syngenta en muchos países, normalmente con la marca comercial Axial™; por ejemplo, en EE.UU., se encuentra disponible con la marca comercial Axial™ y Axial XL™. El pinoxadén se divulga como el Ejemplo H9 y como el Compuesto no. 1.008 en el documento WO 99/47525 A1 (Novartis AG). El pinoxadén y sus usos herbicidas se divulgan en: M. Muehlebach *et al.*, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 17, pp. 4241-4256; M. Muehlebach *et al.*, en *Pesticide Chemistry. Crop Protection, Public Health, Environmental Safety*, ed. H. Ohkawa *et al.*, 2007, Wiley, Weinheim, pp. 101-110; U. Hofer *et al.* *Journal of Plant Diseases and Protection*, 2006, Special Issue XX, pp. 989-995; y *The Pesticide Manual*, ed. C.D.S. Tomlin, 15ª edición, 2009, British Crop Production Council, UK, ver la entrada 687 "pinoxadén" en las pp. 911-912. El pinoxadén es 2,2-dimetilpropionato de 8-(2,6-dietil-4-metilfenil)-1,2,4,5-tetrahidro-7-oxo-7H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-9-ilo y tiene la siguiente estructura:



(pinoxadén)

40 El documento WO 01/17351 A1 (Syngenta Participations AG) divulga composiciones herbicidas que comprenden (a) un género de derivados fusionados de 3-hidroxi-4-(4-metilfenil)-5-oxo-pirazolina herbicidas que abarcan y ejemplifican pinoxadén; y (b) un co-herbicida que se selecciona de las clases de ácidos fenoxi-fenoxipropiónicos (por ejemplo, clodinafop-propargilo, diclofop-metilo, fluazifop-P-butilo, fenoxaprop-P-etilo y otros), hidroxilaminas (por ejemplo, tralkoxidim y otros), sulfonilureas (por ejemplo, triasulfurón y otros), imidazolinonas, pirimidinas, triazinas, ureas, PPO, cloroacetanilidas, ácidos fenoxiacéticos, triazinonas, dinitroanilinas, azinonas, carbamatos, oxiacetamidas, tiolcarbamatos, azol-ureas, ácidos benzoicos, anilidas, nitrilos, trionas y sulfonamidas (por ejemplo, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam y otros), así como de los herbicidas amitrol, benfuresato, bentazona, cinmetilina, clomazona, clopiralid, difenzoquat, ditiopir, etofumesato, flurocloridona, indanofano, isoxabén, oxaziclomefona, piridato, piridafol, quinclorac, quinmerac, tridifano y flamprop. Las páginas 10-11 del documento WO 01/17351 A1 divulgan a una larga lista de posibles co-herbicidas que pueden utilizarse.

El documento WO 2007/073933 A2 (Syngenta Participations AG) divulga concentrados emulsionables que contienen, además de emulsionantes y disolventes insolubles en agua, a) pinoxadén y b) un alcohol, preferiblemente alcohol bencílico, alcohol tetrahidrofurfurílico o 2-metil-2,4-pentanodiol.

5 La solicitud de patente pendiente conjuntamente con la presente PCT/EP2012/056766, presentada el 13 de abril 2012 y publicada el 15 Noviembre de 2012 como el documento WO 2012/152527 A2 (Syngenta Participations AG), divulga una composición de concentrado emulsionable líquida que comprende una mezcla de: pinoxadén, un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> éster o un 2-(alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> éster de fluroxipir, y un adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado; en donde el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado comprende un tris-[alquil C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> o 2-(alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>] éster de ácido fosfórico (preferiblemente tris-(2-etilhexil) fosfato) y/o un bis-(alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) éster de un ácido alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> fosfónico. En el documento WO 2012/152527 A2, de la forma más preferible, el éster de fluroxipir es el éster 1-metilheptílico de fluroxipir, también denominado fluroxipir-meptílico. El documento WO 10 2012/152527 A2 también divulga métodos para controlar y/o inhibir el crecimiento de malezas de hoja ancha y/o dicotiledóneas, tales como malezas del género Kochia, Polygonum, Fallopa, Salsola, Descurainia, Helianthus, Lactuca, Sinapsis y/o Amaranthus, por ejemplo, utilizando la composición de concentrado emulsionable.

15 El documento WO 2008/049618 A2 (Syngenta Participations AG) divulga una composición herbicida líquida que contiene pinoxadén y un adyuvante, en donde el adyuvante es un adyuvante incorporado que consiste en un tris-éster de ácido fosfórico con alcoholes alifáticos o aromáticos y/o un bis-éster de ácidos alquil fosfónicos con alcoholes alifáticos o aromáticos. El documento WO 2008/049618 divulga los siguientes adyuvantes incorporados preferidos: el tris-éster de ácido fosfórico es preferiblemente tris-(2-etilhexil) fosfato, tris-n-octil fosfato o tris-butoxietil 20 fosfato; y el bis-éster de ácidos alquil fosfónicos es preferiblemente bis-(2-etilhexil)-(2-etilhexil)-fosfonato, bis-(2-etilhexil)-(n-octil)-fosfonato, dibutil-butil fosfonato o bis(2-etilhexil)-tripropileno-fosfonato. El documento WO 2008/049618 (por ejemplo, páginas 7-9 del mismo) divulga que las Composiciones A y B del Ejemplo 1 de dicho documento – que son composiciones de concentrados emulsionables (EC) que contienen 5% o 6.9% p/v de pinoxadén (como herbicida), 1.25% o 1.725% p/v de cloquintocet-mexilo (como protector), 5% p/v de aceite de ricino 25 etoxilado (30 EO) y 2% p/v de alquilbenceno sulfonato de calcio (como dos emulsionantes), 34% o 32% p/v de tris-(2-etilhexil) fosfato (como el adyuvante incorporado), 18% p/v de alcohol tetrahidrofurfurílico (como primer disolvente), y el remanente como una mezcla de hidrocarburos aromáticos (como segundo disolvente) – muestran una estabilidad química mejorada de pinoxadén en comparación con otras formulaciones de EC de pinoxadén que contienen diferentes adyuvantes incorporados. También se mantuvo la buena eficacia herbicida del pinoxadén en las 30 malezas gramíneas de los géneros *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Lolium* y *Phalaris* (ver el documento WO 2008/049618, Ejemplo 3, páginas 10-11). El documento WO 2008/049618 divulga en la página 6 que las malezas a ser controladas pueden ser malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas, tales como, por ejemplo, *Stellaria*, *Apera*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Echinocloa*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Phalaris*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Convolvulus*, *Chrysanthemum*, *Papaver*, *Cirsium*, *Polygonum*, *Matricaria*, *Galium*, *Viola* y *Veronica*. El documento 35 WO 2008/049618 divulga en la página 5 que un co-herbicida adicional, además de pinoxadén, puede incorporarse opcionalmente en la composición.

En las composiciones de pinoxadén divulgadas en el documento WO 2008/049618, Composiciones A y B del Ejemplo 1 (páginas 7-9 del mismo), la mezcla de disolventes aromáticos utilizada es típicamente una mezcla de 40 hidrocarburos aromáticos pesados (ver el documento WO 2008/049618 página 4 párrafo 3), por ejemplo Solvesso™, tal como 200 ND Solvesso™.

Los disolventes aromáticos pesados tales como Solvesso™, que normalmente contienen, *entre otros*, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-naftalenos, tienen el potencial de causar daño a los pulmones luego de su ingestión oral, si parte de los disolventes pasan a la tráquea del ser humano (es decir, existe un peligro potencial de aspiración). Por lo tanto, una 45 composición (por ejemplo, EC) agroquímica líquida que contiene disolventes aromáticos pesados tiene el potencial de que algunos de los disolventes de la misma pueden alcanzar y posiblemente dañar los pulmones del ser humano después de la ingestión oral accidental de la composición (por ejemplo, EC) líquida por parte de un usuario tal como un granjero. Por lo tanto, puede ser preferible utilizar un espesante en la composición (por ejemplo, EC) agroquímica líquida – preferiblemente, el espesante se disuelve en los disolventes aromáticos pesados. El espesante aumenta la 50 viscosidad de la composición (por ejemplo, EC) agroquímica líquida, reduciendo el potencial de entrada a los pulmones del ser humano y cualquier daño potencial que pueda causar en los mismos después de la ingestión oral accidental.

También es posible, aunque no se ha confirmado, que el uso de un espesante disuelto en los disolventes aromáticos pesados, tales como Solvesso™, pueda, de cierta forma, reducir la penetración en la piel de los seres humanos por parte de los disolventes y/o de una composición agroquímica líquida que contiene dichos disolventes, por ejemplo, 55 después de derramarlos accidentalmente sobre la piel de un usuario, por ejemplo en el caso de que una cantidad significativa de naftaleno insustituído (que es un buen agente de penetración de la piel) esté presente en los disolventes aromáticos pesados (lo cual no se prefiere).

Para las composiciones de pinoxadén divulgadas en el documento WO 2008/049618, Composiciones A y B del Ejemplo 1 (páginas 7-9 del mismo) que contienen alcohol tetrahidrofurfurílico como el primer disolvente, cuando se 60 selecciona una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados tal como 200 ND Solvesso™ como el segundo disolvente (aromático), se ha descubierto que el poliestireno es un espesante adecuado (por ejemplo, para utilizar en

Europa), típicamente presente en aproximadamente 0.5% p/v del EC de pinoxadén y/o presente como STYRON 666D CLEAR™ (véase, por ejemplo, el Ejemplo de formulación de referencia 14 más adelante en la presente). Esto funciona bien, dado que el poliestireno, en concentraciones relevantes, es soluble en mezclas típicas de alcohol tetrahidrofurfúrico + hidrocarburos aromáticos pesados.

- 5 En algunos países, tales como países de la Unión Europea, actualmente se cree que es preferible reemplazar el disolvente de alcohol tetrahidrofurfúrico ("THFA") utilizado en composiciones de EC que contienen pinoxadén (por ejemplo, como se divulga en el documento WO 2007/073933 o el documento WO 2008/049618) por un disolvente diferente o reducir la cantidad de THFA, por razones ambientales, reglamentarias y/u otras.

- 10 Sin embargo, se ha descubierto que cuando el disolvente alcohólico en la composición de EC que contiene pinoxadén se cambia de alcohol tetrahidrofurfúrico a hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), el poliestireno espesante no es suficientemente soluble en concentraciones relevantes en mezclas típicas de hexilenglicol + hidrocarburos aromáticos pesados. El poliestireno se disuelve en la mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados pero, cuando se agrega el hexilenglicol, el poliestireno en general se precipita de la solución, normalmente para formar una masa insoluble pegajosa que puede bloquear cañerías y filtros. Esto hace que el poliestireno sea menos útil y no muy adecuado como espesante en composiciones de EC que contienen una mezcla de hexilenglicol + hidrocarburos aromáticos pesados.

- 20 Se ha evaluado un gran número de sustancias alternativas como espesantes potenciales, pero se encontró que la mayoría no son adecuadas como espesantes para un sistema disolvente que comprende hexilenglicol y mezclas de hidrocarburos aromáticos pesados, normalmente porque, al igual que el poliestireno, fueron insuficientemente solubles en este sistema disolvente particular, siendo considerada la solubilidad del componente hexilenglicol del sistema disolvente como el principal problema.

- 25 Finalmente, después de muchas evaluaciones, se ha descubierto que un espesante que comprende un polímero de isobutil metacrilato es soluble en, y, por lo tanto, es un espesante adecuado para, un sistema disolvente que comprende: (i) hexilenglicol y (ii) mezclas de hidrocarburos aromáticos pesados (específicamente, Solvesso™). Este descubrimiento ha permitido obtener una composición de EC de pinoxadén adecuada que contiene este sistema disolvente y este espesante que es herbicidamente eficaz contra malezas gramíneas sensibles al pinoxadén y adecuada para la comercialización en países en donde se desea o es obligatoria la presencia del espesante en composiciones agroquímicas que contengan hidrocarburos aromáticos pesados.

- 30 También se cree que la combinación de (a) el sistema disolvente que comprende hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol) y mezclas de hidrocarburos aromáticos pesados y (b) el espesante poli(isobutil metacrilato) es útil en general en composiciones agroquímicas líquidas (en particular concentrados emulsionables), independientemente de qué ingredientes agroquímicamente activos estén presentes en la composición.

- 35 Asimismo, también se cree que el espesante poli(isobutil metacrilato) es, o es factible que sea, más preferido (es decir, ser más soluble) que el poliestireno en sistemas disolventes que contienen mezclas de hidrocarburos aromáticos pesados en combinación con otros disolventes orgánicos de alcohol adecuados para composiciones líquidas, tales como concentrados emulsionables (por ejemplo, EC que contienen pinoxadén), tales como: alcohol bencílico, alcohol de diacetona (2-metil-4-oxo-pentano-2-ol, también denominado 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona), n-hexanol, n-octanol, 2-etil-hexanol, ciclohexanol, dipropilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol o etilenglicol o posiblemente otros alcoholes tales como isobutanol, n-pentanol o n-heptanol.

- 40 También es posible que una variedad de polímeros de alquil (por ejemplo, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> tal como alquil C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) metacrilato también puedan ser espesantes adecuados para composiciones agroquímicas líquidas, por ejemplo, que contengan los sistemas disolventes mencionados anteriormente.

- 45 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un concentrado emulsionable de acuerdo con la reivindicación 1.

Preferiblemente, el concentrado emulsionable básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos, en peso).

- 50 También se divulgan: las composiciones de concentrados emulsionables (EC) agroquímicas conocidas a menudo tienen al menos 1 tensioactivo no iónico/emulsionante y al menos 1 tensioactivo iónico (p. ej., aniónico)/emulsionante. Esto es para maximizar la posibilidad de obtener microgotas de emulsión estables después de que el EC se mezcle con agua, ya que las dos clases de tensioactivo diferentes tienen formas diferentes de estabilizar las microgotas. Por ejemplo, las composiciones de EC que contienen pinoxadén divulgadas como Composiciones A y B del Ejemplo 1 y Composiciones G, H e I del Ejemplo 2 en las páginas 7-10 del documento WO 2008/049618 A2 contienen un 5% p/v de aceite de ricino etoxilado (30 EO), un emulsionante no iónico y un 2% p/v de una sal de alquilbencenosulfonato de calcio, un emulsionante aniónico. De manera similar, el Ejemplo 1 (EC1-3) y los Ejemplos 2, 3, 5 y 6 en las páginas 5-8 del documento WO 2007/073933 A2 divulgan EC de pinoxadén con 1 o 2 emulsionantes no iónicos y 1 emulsionante aniónico.

También se divulga un sistema tensioactivo que comprende tres tensioactivos no iónicos específicos, que se cree que es un sistema tensioactivo particularmente adecuado para composiciones líquidas agroquímicas (por ejemplo, concentrado emulsionable, EC), y, en particular, que es un sistema tensioactivo particularmente adecuado para las composiciones de EC que contienen pinoxadén.

5 Por lo tanto, se divulga también una composición agroquímica (preferiblemente herbicida) líquida, preferiblemente en forma de un concentrado emulsionable (EC), que comprende una mezcla de:

(a) uno o más ingredientes agroquímicamente activos (que preferiblemente comprenden uno o más herbicidas); y

(d) un sistema tensioactivo que comprende (en particular que esencialmente consiste en, por ejemplo, que es):

10 (d1) un copolímero de butanol [óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO)];

(d2) aceite de ricino etoxilado; y

(d3) un copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO).

15 Preferiblemente, la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida, en particular en forma de un concentrado emulsionable (EC), básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos, en peso de la composición agroquímica líquida, por ejemplo, herbicida).

En una realización preferida divulgada, las características se combinan en una o en la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida.

20 También se divulga la eliminación del alcohol tetrahidrofurfurílico ("THFA") de los concentrados emulsionables (EC) que contienen pinoxadén y florasulam, tales como las Composiciones G e I de la página 10 del documento WO 2008/049618 A2. El THFA es un excelente disolvente para pinoxadén, florasulam y clodinafop-propargilo, y cuando se eliminó de los EC se descubrió que para reemplazarlo generalmente se requieren dos disolventes para mantener todos los ingredientes activos (por ejemplo, pinoxadén, florasulam y, opcionalmente, clodinafop-propargilo) disueltos en los EC. Se ha descubierto un sistema disolvente nuevo que comprende un alquilencarbonato, tal como 1,2-propilencarbonato (combinado con un disolvente alcohólico definido, más preferiblemente alcohol bencílico), que se cree que es un sistema disolvente particularmente adecuado para composiciones (por ejemplo, EC) agroquímicas (herbicidas) líquidas que comprenden pinoxadén, florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, o clodinafop-propargilo o (más preferiblemente) una combinación de pinoxadén y florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo y, opcionalmente, clodinafop-propargilo. Se ha descubierto que el 1,2-propilencarbonato es un excelente disolvente para florasulam pero solo un disolvente moderadamente bueno para pinoxadén. El alcohol bencílico es un excelente disolvente para pinoxadén (hasta aproximadamente 55% p/p de pinoxadén se disuelve en alcohol bencílico a 20°C) pero el alcohol bencílico es solo un disolvente moderadamente bueno para florasulam. Por lo tanto, se utilizó una combinación de 1,2-propilencarbonato y alcohol bencílico (en la práctica también combinado con un disolvente de hidrocarburo aromático pesado tal como Solvesso™) para solubilizar totalmente y de forma confiable el pinoxadén y el florasulam en el EC. También se considera probable que otros disolventes de alcohol agroquímicamente aceptables que son buenos disolventes para el pinoxadén también deberían funcionar en esta invención, en particular: hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol) (en el cual hasta aproximadamente 21.1% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), alcohol de diacetona (2-metil-4-oxo-pentano-2-ol o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, en el cual hasta aproximadamente 27.5% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), isobutanol, n-pentanol, n-hexanol (en el cual hasta aproximadamente 25-30% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), n-heptanol, n-octanol (en el cual hasta aproximadamente 15.3% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), 2-etil-hexanol (en el cual hasta aproximadamente 18.7% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), ciclohexanol (en el cual hasta aproximadamente 19.8% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), dipropilenglicol (en el cual hasta aproximadamente 11.4% p/p de pinoxadén se disuelve a 20°C), éter monometílico de dietilenglicol o éter monometílico de dipropilenglicol, o una mezcla de dos o más alcoholes que se seleccionan de los alcoholes previamente mencionados y alcohol bencílico.

50 Insumió mucho tiempo y fue difícil descubrir que el actual sistema disolvente que contiene alquilencarbonato y alcohol era un sistema disolvente adecuado (que no requiere alcohol tetrahidrofurfurílico ("THFA")) para pinoxadén y florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo, especialmente si se tienen en cuenta las consideraciones especiales y/o difíciles acerca de la solubilización del florasulam. Otros ingredientes agroquímicamente activos, por ejemplo, herbicidas, también pueden beneficiarse de este nuevo sistema disolvente, en particular metosulam, diclosulam o cloransulam-metilo, todos los cuales se encuentran en la misma clase de herbicidas inhibidores de ALS de sulfonamidas de triazolopirimidina tales como florasulam, y que se cree pueden tener solubilidades algo similares o aceptablemente buenas en 1,2-propilencarbonato.

55 En consecuencia, se divulga una composición herbicida líquida, preferiblemente en forma de un concentrado emulsionable (EC), que comprende una mezcla de:

(a) uno o más ingredientes agroquímicamente activos que comprenden (por ejemplo, que esencialmente consisten en o son) uno o más herbicidas, en donde el o los herbicidas comprenden:

(a1) pinoxadén;

o (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo;

5 o (a2a) metosulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo;

o (a2b) diclosulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo;

o (a2c) cloransulam-metilo;

o (a3) clodinafop-propargilo;

10 o una combinación de (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo con (a1) pinoxadén y/o (a3) clodinafop-propargilo;

o una combinación de (a2a) metosulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo con (a1) pinoxadén y/o (a3) clodinafop-propargilo;

y

(c) un sistema disolvente que comprende:

15 (c3) un (alquilen-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) carbonato; y

(c1a) un disolvente de alcohol que comprende (por ejemplo, que esencialmente consiste en o es) hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), alcohol bencílico, alcohol de diacetona (2-metil-4-oxo-pentano-2-ol o 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona), isobutanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etil-hexanol, ciclohexanol, dipropilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol o una mezcla de dos o más de estos alcoholes.

Preferiblemente, el florasulam o la sal del mismo es florasulam, y/o el metosulam o la sal del mismo es metosulam, y/o el diclosulam o la sal del mismo es diclosulam.

Se prefiere particularmente que el o los ingredientes agroquímicamente activos (a) comprendan (por ejemplo, esencialmente consistan en o sean) uno o más herbicidas, en donde el o los herbicidas comprendan:

25 (a1) pinoxadén; o (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo; o (a3) clodinafop-propargilo; o una combinación de (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo con (a1) pinoxadén y/o (a3) clodinafop-propargilo. En esta realización, preferiblemente, el florasulam o la sal del mismo es florasulam.

30 Se prefiere aun más particularmente que el o los ingredientes agroquímicamente activos (a) comprendan (por ejemplo, esencialmente consistan en o sean) uno o más herbicidas, en donde el o los herbicidas comprendan:

(a1) pinoxadén; o (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo; o una combinación de: (a1) pinoxadén, con (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo y, opcionalmente, también con (a3) clodinafop-propargilo. En esta realización, preferiblemente, el florasulam o la sal del mismo es florasulam.

35 Se prefiere aun más particularmente que el o los ingredientes agroquímicamente activos (a) comprendan (por ejemplo, esencialmente consistan en o sean) uno o más herbicidas, en donde el o los herbicidas comprendan:

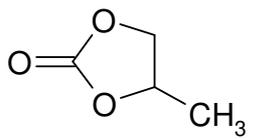
una combinación de: (a1) pinoxadén, con (a2) florasulam o una sal agroquímicamente aceptable del mismo y, opcionalmente, también con (a3) clodinafop-propargilo. En esta realización, preferiblemente, el florasulam o la sal del mismo es florasulam.

40 Lo más preferible es que el o los ingredientes agroquímicamente activos (a) comprendan (por ejemplo, esencialmente consistan en o sean) uno o más herbicidas, en donde el o los herbicidas comprendan:

una combinación de (a1) pinoxadén con (a2) florasulam y, opcionalmente, también con (a3) clodinafop-propargilo.

Un alquilencarbonato significa un diéster alcanodiílico cíclico de ácido carbónico. En la presente invención, un (alquilen-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) carbonato significa un diéster alcanodiílico C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> cíclico de ácido carbónico. Por ejemplo, 1,2-

propilencarbonato es el diéster propano-1,2-difílico cíclico de ácido carbónico (también denominado carbonato cíclico



de propano-1,2-diol) y tiene la siguiente estructura:

Preferiblemente, la composición herbicida líquida, en particular en forma de un concentrado emulsionable (EC), básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos, en peso de la composición agroquímica líquida, por ejemplo, herbicida).

También se divulga un método para controlar y/o inhibir el crecimiento de malezas (en particular malezas monocotiledóneas, más particularmente, malezas monocotiledóneas gramíneas), comprendiendo dicho método las siguientes etapas (a) y (b):

(a) mezclar en un recipiente (por ejemplo, en un tanque tal como un tanque de pulverización):

(i) un concentrado emulsionable de acuerdo con la reivindicación 1,

(ii) un disolvente acuoso agrícolamente aceptable que es un portador adecuado para pulverizar la composición herbicida sobre un campo (preferiblemente agua), y

(iii) opcionalmente, una, dos o más composiciones herbicidas adicionales, comprendiendo cada una independientemente uno o más herbicidas adicionales,

para formar una composición herbicida líquida acuosa diluida; y

(b) aplicar (preferiblemente pulverizar) la composición herbicida líquida acuosa diluida a las malezas o al locus de las mismas (en particular después de la emergencia de las malezas).

También se divulga un concentrado emulsionable (EC), básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos, en peso de la composición herbicida líquida).

También se divulga la o las dos o más composiciones herbicidas adicionales opcionales, que comprenden cada una independientemente uno o más herbicidas adicionales, están presentes (es decir, están mezcladas en el recipiente).

También, el o los herbicidas adicionales opcionales, si están presentes (es decir, si están mezclados en el recipiente), son adecuados para controlar y/o inhibir el crecimiento de malezas monocotiledóneas y/o dicotiledóneas.

También se divulga cuando el o los ingredientes agroquímicamente activos comprenden pinoxadén, entonces, preferiblemente, la composición agroquímica (preferiblemente herbicida) líquida (por ejemplo, la composición herbicida líquida acuosa diluida se aplica después de la emergencia de las malezas, a una tasa de aplicación de 15 a 90 g/ha o preferiblemente de 30 a 60 g/ha (más preferiblemente 45 a 60 g/ha, aun más preferiblemente 60 g/ha) de pinoxadén.

También se divulga el uso de un polímero de alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> metacrilato como un espesante en una composición agroquímica (preferiblemente herbicida) líquida, en particular para aumentar la viscosidad de la composición.

También se divulga un concentrado emulsionable (EC) que básicamente no contenga agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos, en peso de la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida).

También se divulga un concentrado emulsionable (EC) que básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos de agua).

A continuación se presentan **características preferidas** de la invención. Estas características preferidas generalmente se aplican también a todos los otros aspectos de la presente invención tal como se describen en la presente, habiéndose hecho todos los cambios necesarios.

#### **Espesante**

La invención contiene un polímero de isobutil metacrilato. Éste está presente como espesante para aumentar la viscosidad de la composición, por ejemplo tal como se describe anteriormente.

Preferiblemente, en el concentrado emulsionable que contiene una mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo, el espesante (polímero de isobutil metacrilato) se disuelve en la mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo. El espesante que se disuelve preferiblemente en la mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo se mencionó anteriormente en la presente.

## ES 2 669 403 T3

El espesante aumenta la viscosidad del concentrado emulsionable. La viscosidad aumentada reduce el potencial de entrada a los pulmones del ser humano y cualquier daño potencial causado en los pulmones del ser humano, después de la ingestión oral accidental del concentrado emulsionable, por ejemplo tal como se describe en la presente anteriormente.

5 Preferiblemente, el polímero de isobutil metacrilato:

- tiene un peso molecular de 40,000 a 400,000, más preferiblemente de 60,000 a 300,000, en particular de 70,000 a 200,000 (por ejemplo, aproximadamente 80,000 o aproximadamente 180,000); y/o

- tiene un índice de viscosidad de 30 a 70, preferiblemente de 35 a 60, en particular aproximadamente 40 o aproximadamente 55 o aproximadamente 57 cm<sup>3</sup>/g (medido utilizando DIN 51 562); y/o

10 - tiene una viscosidad dinámica (medida cuando se encuentra presente al 40% en metil etil cetona) de 75 a 500, preferiblemente de 100 a 400, más preferiblemente de 120 a 300, en particular aproximadamente 150 o aproximadamente 200 o aproximadamente 280 mPa.s; y/o

- tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) (medida utilizando DIN 53 765) de 40 a 80°C, más preferiblemente de 45 a 70°C, en particular aproximadamente 48°C o aproximadamente 65-66°C.

15 Más preferiblemente, el polímero de isobutil metacrilato es DEGALAN™ P 26 (por ejemplo, comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania). Este es un polímero en perlas preparado mediante polimerización de isobutil metacrilato. Las propiedades de DEGALAN™ P 26 son: peso molecular 180,000; índice de viscosidad 55 cm<sup>3</sup>/g (medido utilizando DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s (medida al 40% en metil etil cetona); y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 66°C (medida utilizando DIN 53 765).

20 En una realización alternativa particularmente preferida, el polímero de isobutil metacrilato es DEGALAN™ P 28 (por ejemplo, comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania). Este es un polímero triturado preparado mediante polimerización de isobutil metacrilato. Las propiedades de DEGALAN™ P 28 son: peso molecular 80,000; índice de viscosidad 40 cm<sup>3</sup>/g (medido utilizando DIN 51 562); viscosidad dinámica 200 mPa.s (medida al 40% en metil etil cetona); y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 65°C (medida utilizando DIN 53 765).

25 En una realización alternativa particularmente preferida, el polímero de isobutil metacrilato es DEGALAN™ P 675 (por ejemplo, comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania). Este es un polímero en forma de perlas preparado mediante polimerización de isobutil metacrilato. Las propiedades de DEGALAN™ P 675 son: peso molecular 180,000; índice de viscosidad 57 cm<sup>3</sup>/g (medido utilizando DIN 51 562); viscosidad dinámica 280 mPa.s (medida al 40% en metil etil cetona); y temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 48°C (medida utilizando DIN 53 765).

30 Preferiblemente, el polímero de isobutil metacrilato está presente en una cantidad de 0.5% a 7% o de 1% a 7% o de 1% a 6% o de 1% a 5%, más preferiblemente desde 1.5% a 7% o de 1.5% a 6% o de 1.5% a 5% o de 1.5% a 4%, aun más preferiblemente desde 2% a 7% o de 2% a 6% o de 2% a 5% o de 2% a 4% o de 2.2% a 4%, aun más preferiblemente desde 2.2% a 5% o de 2.2% a 4.5% o de 2.2% a 3.7%, en particular aproximadamente 2.5%, aproximadamente 3.5%, aproximadamente 3.75%, aproximadamente 4.0% o aproximadamente 4.25%, en peso del concentrado emulsionable.

35 Es sumamente preferible que la viscosidad cinemática del concentrado emulsionable, medida a 40°C, sea de 20.5 mm<sup>2</sup>/segundo o más; esto típicamente se mide mediante un reómetro o viscosímetro, preferiblemente un reómetro Rheoplus Physica™ MCR 301 (por ejemplo, comercializado por Anton Paar) o un reómetro o viscosímetro funcionalmente equivalente. Para dichas mediciones de viscosidad, las mediciones de viscosidad se toman en diferentes velocidades de rotación de la composición a una temperatura específica evaluada (preferiblemente 40°C), que típicamente muestran la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de rotación (o tasa de corte), por ejemplo, en el viscosímetro o reómetro, con la temperatura evaluada. La viscosidad cinemática se determina (por ejemplo, mediante el viscosímetro o reómetro) dividiendo la viscosidad absoluta entre la densidad del fluido.

40 Un método típico para medir la viscosidad cinemática, por ejemplo, del concentrado emulsionable, es como se describe a continuación. Este método es y/o ha sido utilizado por el solicitante de la patente en el laboratorio. Preferiblemente, se utiliza un reómetro o viscosímetro Rheoplus Physica™ MCR 301 (por ejemplo, comercializado por Anton Paar) o un reómetro o viscosímetro funcionalmente equivalente. Aproximadamente 80 mL (o, alternativamente, aproximadamente 19 mL) de la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida se transfiere a un o al cilindro del viscosímetro (o reómetro). Luego, el husillo del viscosímetro (o reómetro) se sumerge y la muestra de la composición se calienta hasta alcanzar a 40°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Entonces, el husillo comienza a rotar aumentando la velocidad gradualmente (velocidad de rotación o tasa de corte), comenzando en 0 s<sup>-1</sup> y gradualmente aumentando a 300 s<sup>-1</sup> (preferiblemente en no más de 120 segundos); cuando se alcanza la rotación máxima, el husillo baja de 300 s<sup>-1</sup> a 0 s<sup>-1</sup> mientras se miden y documentan varios puntos de medición de viscosidad a diferentes velocidades de rotación. Después de enfriar hasta 20°C se puede retirar la muestra de la composición. En dichas mediciones de viscosidad, los puntos de medición muestran la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de rotación (o tasa de corte) de la composición con la

temperatura evaluada. El viscosímetro (o reómetro) determina la viscosidad cinemática dividiendo la viscosidad absoluta entre la densidad del fluido.

Normalmente en esta memoria descriptiva, se presentan las viscosidades cinemáticas a 40 °C que se han calculado dividiendo la viscosidad absoluta (medida a 40 °C) entre la densidad del fluido (medida a 23 °C y no a 40 °C, por comodidad).

Un método adecuado para medir la densidad es la directriz de la OECD para la evaluación de productos químicos n.º 109 (1995) ["OECD 109"], conforme a la cual: la densidad se determina por medio de un densímetro de oscilación. El equipo de medida se calibra utilizando agua desionizada y aire. La muestra de prueba se inyecta con una jeringa en el densímetro donde la muestra se equilibra hasta la temperatura apropiada. Posteriormente se registra la lectura del densímetro.

#### **Sistema disolvente 1 – disolvente de alcohol (c1) y disolvente de hidrocarburo aromático pesado (c2)**

El concentrado emulsionable comprende:

(c) un sistema disolvente que comprende:

(c1) un disolvente de alcohol que comprende (por ejemplo, que esencialmente consiste en o es) hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), alcohol bencílico o una mezcla de estos dos alcoholes; y

(c2) un disolvente que comprende una mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo, donde dichos grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono en total.

Más preferiblemente, el disolvente de alcohol (c1) comprende (por ejemplo, esencialmente consiste en o es) hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol).

Preferiblemente, en todos los aspectos de la invención, un o el disolvente de alcohol (preferiblemente disolvente de alcohol (c1) como se define anteriormente) está presente típicamente de 5% a 50% o de 8% a 45% en peso de la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida; pero más preferiblemente un o el disolvente de alcohol (preferiblemente disolvente de alcohol (c1) como se define anteriormente) está presente en una cantidad de 10% a 40% o de 15% a 40% o de 16% a 40%, aun más preferiblemente de 15% a 30% o de 16% a 30%, aun más preferiblemente de 16% a 25%, en peso del concentrado emulsionable.

El concentrado emulsionable comprende el componente "(c2)". El componente (c2) comprende una mezcla de naftalenos sustituidos por alquilo(s), en donde el o los alquilos contienen 1, 2, 3 o 4 o más (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4) átomos de carbono en total (es decir, por molécula de naftaleno sustituido). Aun más preferiblemente, los naftalenos sustituidos por alquilo(s) están presentes en un total de 50% a 100%, preferiblemente de 65% a 99%, más preferiblemente de 75% a 97%, en peso del componente (c2). Preferiblemente, el componente (c2) tiene un bajo contenido de naftaleno (es decir, naftaleno insustituido); y más preferiblemente contiene de 0% a 2% o de 0% a 1% de naftaleno, más preferiblemente de 0.01% a 1% de naftaleno, tal como de 0.05% a 0.7% de naftaleno, en peso del componente (c2); típicamente esto se denomina un disolvente de hidrocarburo aromático pesado "sin naftaleno".

En una realización particularmente preferida, el componente (c2) comprende (por ejemplo, esencialmente consiste en o es) 200 ND Solvesso™, por ejemplo, comercializado por Exxon, Europa. 200 ND Solvesso™ típicamente tiene un porcentaje bajo (por ejemplo, aproximadamente 0.5%) de naftaleno (insustituido) (ND = sin naftaleno), y comprende también diferentes porcentajes de otros (por ejemplo, más altos) hidrocarburos aromáticos, y en particular típicamente comprende naftalenos sustituidos por alquilo(s) en donde el o los alquilos contienen 1, 2, 3 o 4 o más (por ejemplo, 1, 2 o 3) átomos de carbono en total (es decir, por molécula de naftaleno sustituido). A modo de ejemplo solamente, ciertos lotes de Solvesso 200 ND™ han sido medidos por Syngenta (en 2010 o antes) comprobándose que comprenden, muy aproximadamente, los siguientes ingredientes: aproximadamente 0.5% de naftaleno, aproximadamente 14% a aproximadamente 22% de 1-metil-naftaleno, aproximadamente 14% a aproximadamente 32% de 2-metil-naftaleno, aproximadamente 21% a aproximadamente 25% de naftaleno C<sub>2</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + dos átomos de carbono adicionales, por ejemplo, etil-naftaleno y/o dimetil-naftaleno), aproximadamente 9% a aproximadamente 17% de naftaleno C<sub>3</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + tres átomos de carbono adicionales), 0% a aproximadamente 11% de naftaleno o naftalenos (C<sub>4</sub> y/o más altos) (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + cuatro y/o más átomos de carbono adicionales), aproximadamente 0.05% a aproximadamente 0.5% de bifenilo, 0% a aproximadamente 5% de benceno C<sub>4</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen benceno + cuatro átomos de carbono adicionales), y 0% a aproximadamente 3% de benceno C<sub>5</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen benceno + cinco átomos de carbono adicionales); y típicamente estos ingredientes mencionados desde aproximadamente 75% a aproximadamente 97% en peso del disolvente de hidrocarburo aromático pesado 200 ND Solvesso™.

En una realización alternativa particularmente preferida, el componente (c2) comprende (por ejemplo, esencialmente consiste en o es) Aromatic™ 200 ND, por ejemplo, comercializado por Exxon, EE.UU. Aromatic™ 200 ND típicamente tiene un porcentaje bajo (por ejemplo, aproximadamente 0.1% a 0.3%) de naftaleno (insustituido) (ND =

sin naftaleno), y comprende también diferentes porcentajes de otros (por ejemplo, más altos) hidrocarburos aromáticos, y en particular típicamente comprende naftalenos sustituidos por alquilo(s) en donde el o los alquilos contienen 1, 2 o 3 átomos de carbono en total (es decir, por molécula de naftaleno sustituido). A modo de ejemplo solamente, ciertos lotes de Aromatic 200 ND™ han sido medidos por Syngenta (en 2010 o antes), comprobándose que comprenden, muy aproximadamente, los siguientes ingredientes: aproximadamente 0.1% a aproximadamente 0.2% de naftaleno, aproximadamente 16% a aproximadamente 20% de 1-metil-naftaleno, aproximadamente 30% a aproximadamente 34% de 2-metil-naftaleno, aproximadamente 28% a aproximadamente 30% de naftaleno C<sub>2</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + dos átomos de carbono adicionales, por ejemplo, etil-naftaleno y/o dimetil-naftaleno), 0% a aproximadamente 10% de naftaleno C<sub>3</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + tres átomos de carbono adicionales), aproximadamente 0.4% a aproximadamente 0.5% de bifenilo; y típicamente estos ingredientes mencionados desde aproximadamente 75% a aproximadamente 97% en peso del disolvente de hidrocarburo aromático pesado Aromatic™ 200 ND.

El componente (c2) está presente típicamente de 8% a 50% en peso de la composición agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida, pero preferiblemente está presente en una cantidad de 10% a 45% o de 15% a 40%, más preferiblemente de 15% a 35%, en particular de 20% a 30%, en peso del concentrado emulsionable.

Preferiblemente, por ejemplo, tal como se describe anteriormente, el concentrado emulsionable comprende el componente (c2) (por ejemplo, tal como se describe en la presente) y un disolvente de alcohol (por ejemplo, tal como se describe en la presente). La relación en peso entre el componente (c2) y el disolvente de alcohol es preferiblemente de 4 : 1 a 0.3 : 1, más típicamente de 3 : 1 a 0.5 : 1 o de 2.5 : 1 a 0.7 : 1. Sin embargo, en particular para maximizar posiblemente la estabilidad y/o las propiedades del EC, más preferiblemente, la relación en peso entre el componente (c2) y el disolvente de alcohol es de 1.7 : 1 a 0.3 : 1 o de 1.7 : 1 a 0.5 : 1, más preferiblemente de 1.5 : 1 a 0.5 : 1 o de 1.5 : 1 a 0.7 : 1, aun más preferiblemente de 1.35 : 1 a 0.8 : 1, por ejemplo, de 1.25 : 1 a 1.0 : 1.

#### **Adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado preferido**

También se divulga un adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado, en donde el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado comprende un tris-[alquil C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> o 2-(alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)alquil C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-] éster de ácido fosfórico y/o un bis-(alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>) éster de un ácido alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> fosfónico.

Los grupos alquilo y alcoxialquilo, en el adyuvante de fosfato y/o fosfonato (y/o en cualquier grupo éster contenido en cualquier herbicida que no es pinoxadén presente) pueden ser de cadena recta (lineal) o ramificada. Cuando dos o tres o más grupos alquilo y/o alcoxialquilo están presentes en el adyuvante de fosfato y/o fosfonato, éstos pueden ser iguales o diferentes.

Para el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado, preferiblemente, el tris-éster de ácido fosfórico es un tris-[alquil C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o 2-(alcoxi C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)etil-] éster de ácido fosfórico, en particular un tris-[alquil C<sub>8</sub> o 2-(alcoxi C<sub>4</sub>)etil-] éster de ácido fosfórico. Más preferiblemente, el tris-éster de ácido fosfórico es tris-(2-etilhexil) fosfato, tris-n-octil fosfato y/o tris-[2-(n-butoxi)etil] fosfato; aun más preferiblemente tris-(2-etilhexil) fosfato (cuya abreviatura es TEHP).

Para el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado, preferiblemente, el bis-éster del ácido alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-fosfónico es un bis-(alquil C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>) éster de un ácido alquil C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-fosfónico, en particular un bis-(alquil C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>) éster de un ácido alquil C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-fosfónico. Más preferiblemente, el bis-éster del ácido alquil C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-fosfónico es: bis-(2-etilhexil) (2-etilhexil)fosfonato, bis-(2-etilhexil) (n-octil)fosfonato y/o di-n-butil (n-butil)fosfonato; aun más preferiblemente bis-(2-etilhexil) (n-octil)fosfonato.

Preferiblemente, el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado comprende (por ejemplo, esencialmente consiste en) tris-(2-etilhexil) fosfato, tris-n-octil fosfato, tris-[2-(n-butoxi)etil] fosfato, bis-(2-etilhexil) (2-etilhexil)fosfonato, bis-(2-etilhexil) (n-octil)fosfonato y/o di-n-butil (n-butil)fosfonato.

Preferiblemente, el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado es un adyuvante de fosfato incorporado.

Más preferiblemente, el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado comprende (por ejemplo, esencialmente consiste en) tris-(2-etilhexil) fosfato (cuya abreviatura es TEHP).

Típicamente, el adyuvante de fosfato y/o fosfonato incorporado está presente en una cantidad de 5% a 70% en peso del concentrado emulsionable; pero preferiblemente está presente en una cantidad de 10% a 60%, más preferiblemente de 15% a 50%, aun más preferiblemente de 20% a 50% o de 20% a 45%, aun más preferiblemente de 20% a 40% o de 25% a 40% en peso del concentrado emulsionable.

#### **Ingredientes activos**

También se divulga un concentrado emulsionable de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene un protector. Preferiblemente, el protector se selecciona del grupo que consiste en cloquintocet-mexilo, ácido cloquintocet, mefenpir-dietilo, cipsulfamida, isoxadifén-etilo y mezclas de los mismos; aun más preferiblemente el protector es cloquintocet-mexilo. Estos protectores se conocen y describen, por ejemplo, en The Pesticide Manual, 15ª Edición,

British Crop Protection Council, 2009 u otros recursos fácilmente disponibles. Preferiblemente, el protector (por ejemplo, cloquintocet-mexilo) está presente en una cantidad de 0.1% a 10%, preferiblemente de 0.5% a 5%, más preferiblemente de 0.5% a 3%, por ejemplo, de 0.7% a 2%, por ejemplo, de 1.0% a 1.5%, en peso de la composición (por ejemplo, EC) agroquímica (preferiblemente herbicida) líquida. Típicamente, la relación en peso entre el o los herbicidas y el protector, en particular la relación en peso entre [el pinoxadén y/o el clodinafop-propargilo y/o el piroxsulam] y el protector, en particular la relación en peso entre el pinoxadén y el protector tal como la relación en peso entre el pinoxadén y el [cloquintocet-mexilo o ácido cloquintocet], es de 30 :1 a 1:2, preferiblemente de 20 :1 a 1:1, más preferiblemente de 8 : 1 a 2 : 1, aun más preferiblemente 4 : 1.

En todos los aspectos de la invención mencionados anteriormente en la presente o más adelante en la presente, independientemente, especialmente preferiblemente, el concentrado emulsionable comprende de 0.5% a 30% de pinoxadén, preferiblemente de 1% a 20%, aun más preferiblemente de 2% a 10%, por ejemplo, de 2.5% a 7%, por ejemplo, aproximadamente 4-5%, en peso del concentrado emulsionable.

Las composiciones de concentrado emulsionable que contienen pinoxadén de acuerdo con, o utilizadas en, el primer, segundo, tercer y/o cuarto aspecto de la presente invención son preferiblemente estables con respecto a la estabilidad química del pinoxadén. La estabilidad química del pinoxadén es preferiblemente como se describe a continuación:

- Preferiblemente, los concentrados emulsionables se caracterizan por una desintegración (pérdida) de no más de 5% en peso (preferiblemente no más de 4% en peso, más preferiblemente menos de 2.5% que típicamente significa menos de 2.5% en peso) del pinoxadén después de 2 semanas de almacenamiento a una temperatura de 50°C.

- Alternativamente o adicionalmente, preferiblemente, los concentrados emulsionables se caracterizan por una desintegración (pérdida) de no más de 5% en peso (preferiblemente no más de 4% en peso, más preferiblemente no más de 3% en peso) del pinoxadén después de 2 semanas de almacenamiento a una temperatura de 54°C.

- Alternativamente o adicionalmente, preferiblemente, los concentrados emulsionables se caracterizan por una desintegración (pérdida) de no más de 4% en peso (preferiblemente no más de 3% en peso, más preferiblemente no más de 2.5% en peso) del pinoxadén después de 8 semanas de almacenamiento a una temperatura de 38°C.

- Alternativamente o adicionalmente, preferiblemente, los concentrados emulsionables se caracterizan por una desintegración (pérdida) de no más de 13% en peso (preferiblemente no más de 11% en peso, más preferiblemente no más de 9% en peso) del pinoxadén después de 8 semanas de almacenamiento a una temperatura de 50°C.

Preferiblemente, en particular para una máxima estabilidad química del pinoxadén, por ejemplo, cuando un disolvente de alcohol está presente, el concentrado emulsionable básicamente no contiene (por ejemplo, menos de 0.1% p/p de, por ejemplo, menos de 0.01% p/p de, por ejemplo, menos de 0.001% p/p de, por ejemplo, 0% de) ingredientes ácidos que tengan un pKa de 4.0 o menos o 3.5 o menos (en particular 3.0 o menos, por ejemplo, 2.0 o menos) cuando se mide en agua a 20-26°C (más preferiblemente a 25 ± 1°C).

Preferiblemente, en particular para una máxima estabilidad química del pinoxadén, por ejemplo, cuando un disolvente de alcohol está presente, el concentrado emulsionable básicamente no contiene (por ejemplo, menos de 0.1% p/p de, por ejemplo, menos de 0.01% p/p de, por ejemplo, menos de 0.001% p/p de, por ejemplo, 0% de) ingredientes fuertemente básicos cuyos ácidos conjugados tengan un pKa de 10 o más, o 9 o más u 8 o más, cuando se mide en agua a 20-26°C (más preferiblemente a 25 ± 1°C).

Preferiblemente, en particular para una máxima estabilidad química del pinoxadén, el concentrado emulsionable básicamente no contiene agua (en particular menos de 1% p/p de agua, más particularmente menos de 0.5% p/p, por ejemplo, 0.2% p/p o menos de agua).

### **Tensioactivos / emulsionantes**

También se divulga un concentrado emulsionable que comprende:

(d) un sistema tensioactivo que comprende (en particular que esencialmente consiste en, por ejemplo, que es):

(d1) un copolímero de butanol [óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO)];

(d2) aceite de ricino etoxilado (que preferiblemente tiene de 20-50 EO, por ejemplo, de 30-44 EO); y

(d3) un copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO).

Para el componente (d1), preferiblemente el copolímero de butanol [óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO)] está presente en una cantidad de 2% a 10%, preferiblemente de 3% a 6% o de 3% a 5%, por ejemplo, de 4 a 5%, en peso de la composición (por ejemplo, EC) agroquímica (por ejemplo, herbicida) líquida.

Preferiblemente, el copolímero de butanol [óxido de etileno (EO)-óxido de propileno (PO)] se define por un PO de 47-51%, y un EO de 49-53%, en peso del EO y PO presentes.

Preferiblemente, el copolímero de butanol de EO/PO comprende G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS o Croda International plc), o Toximul™ 8320LM (por ejemplo comercializado por Stepan Company).

5 Para el componente (d3), preferiblemente el copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) está presente en una cantidad de 0.5% a 8% o de 1% a 7%, preferiblemente de 1% a 5%, por ejemplo, de 2% a 4%, en peso del concentrado emulsionable.

10 Para el componente (d3), preferiblemente, el copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) está definido por un PO de 40-75% (por ejemplo, 50-70% o 55-65%, preferiblemente aproximadamente 60%) y un EO de 25-60% (por ejemplo, 30-50% o 35-45%, preferiblemente aproximadamente 40%), en peso del total de EO y PO presente.

Para el componente (d3), preferiblemente el copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) comprende Synperonic™ PE/L 64, habitualmente comercializado por Croda Chocques SAS o Croda International plc. Se cree que el Synperonic™ PE/L 64 es poloxámero 184 y/o es acorde o está dentro del CAS n.º 9003-11-6 y/o CAS n.º 106392-12-5.

15 Para el componente (d2), preferiblemente el aceite de ricino etoxilado (que preferiblemente tiene de 20-50 EO, por ejemplo, de 30-44 EO) está presente en una cantidad de 0.5% a 7.5% o de 1% a 6% o de 1% a 5%, preferiblemente de 1% a 3%, por ejemplo, de 1.5 a 2%, en peso del concentrado emulsionable.

20 Preferiblemente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante y/o tensioactivo que es un producto de adición de aceite de ricino - óxido de alquileo (producto de condensación), más preferiblemente aceite de ricino etoxilado (que preferiblemente tiene 20 a 50 EO, más preferiblemente 30-44 EO; es decir, que contiene y/o se elabora utilizando 20 a 50 (preferiblemente 30-44) moles de óxido de etileno (EO) por mol de aceite de ricino). El producto de adición de aceite de ricino - óxido de alquileo está presente típicamente de 1.5% a 10%, preferiblemente de 2.5% a 7.5%, más preferiblemente de 3% a 5%, en peso de la composición (por ejemplo, EC) agroquímica, por ejemplo, herbicida, líquida.

25 Más preferiblemente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante y/o tensioactivo que es:

(i) aceite de ricino etoxilado Alkamuls EL-620/LI™ (que típicamente tiene aproximadamente 30 EO), típicamente comercializado por Rhodia (por ejemplo Cranbury, NJ, EE.UU.; o Aubervilliers Cedex, Francia; o San Pablo, Brasil; o Singapur); y/o

30 (ii) aceite de ricino etoxilado Servirox OEG 59 E™ (que típicamente tiene aproximadamente 30-44 EO o, por ejemplo, aproximadamente 31 EO), típicamente comercializado por Elementis Specialties (por ejemplo Langestraat 167, 7491 AE Delden, Países Bajos) o Sasol Servo BV, o Brenntag NV (Bélgica); y/o

(iii) aceite de ricino etoxilado Servirox OEG 45™.

Preferiblemente, el concentrado emulsionable, preferiblemente comprende uno o más emulsionantes y/o tensioactivos.

35 Preferiblemente, el o los emulsionantes y/o tensioactivos comprenden: una sal (por ejemplo, una sal de metal alcalinotérreo, por ejemplo, una sal de calcio) de un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-fenil-sulfonato (por ejemplo, una sal de un alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-fenil-sulfonato), tal como dodecibencenosulfonato de calcio (por ejemplo, lineal); un producto de adición de aceite de ricino - óxido de alquileo (producto de condensación) (nota: el aceite de ricino contiene un triglicérido en el cual la mayor parte de las cadenas de ácidos grasos son ácido ricinoleico que incluye un grupo OH), en particular aceite de ricino etoxilado que puede, por ejemplo, presentar cantidades variables de etoxilación, por ejemplo, un aceite de ricino etoxilado (20 a 50 EO) (es decir, que contiene y/o se elabora utilizando 20 a 50 moles de óxido de etileno (EO) por mol de aceite de ricino) o preferiblemente aceite de ricino etoxilado (30-44 EO); un producto de adición de alcohol-óxido de alquileo (producto de condensación), en particular un producto de adición de alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-óxido de alquileo, tal como un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> etoxilado (que puede, por ejemplo, presentar cantidades variables de etoxilación) tal como alcohol de tridecilo etoxilado; un producto de adición de alquilfenol-óxido de alquileo (producto de condensación), tal como nonilfenol etoxilado; un éster dialquílico C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> de una sal de sulfosuccinato, tal como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; un éster de sorbitol, tal como oleato de sorbitol; un polietilenglicol éster de un ácido graso C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, tal como estearato de polietilenglicol; un copolímero en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO); un copolímero de butanol de óxido de etileno (EO) / óxido de propileno (PO) [es decir o por ejemplo, metiloxirano, polímero con oxirano, éter monobutílico], tal como copolímero de butanol de EO/PO Atlas G-5000D™ (por ejemplo, comercializado por Croda); o una sal de un éster de mono- y/o di-alquil fosfato; o una mezcla de dos o más de estos emulsionantes. Alternativamente o adicionalmente, pueden utilizarse uno o más emulsionantes diferentes, preferiblemente un tristirilfenol alcoxilado tal como un tristirilfenol etoxilado y/o un tristirilfenol etoxilado-propoxilado, más particularmente un tristirilfenol etoxilado que contiene 8 a 30 (preferiblemente 10 a 25) moles de óxido de etileno (EO) por mol de tristirilfenol, tal como Soprophor TS/10™ (10 moles EO), Soprophor BSU™ (16 moles EO) o Soprophor S/25™ (25 moles EO), siendo todos los Soprophor™ tristirilfenoles alcoxilados comercializados por Rhodia, 40 Rue de la Haie-Coq, 93306 Aubervilliers Cedex, Francia,

y/o en Cranbury, Nueva Jersey, EE.UU.); y/o uno o más emulsionantes diferentes tal como se describe por ejemplo, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1981. También puede utilizarse una mezcla de dos o más de cualquiera de estos emulsionantes.

5 Típicamente, el o los emulsionantes y/o tensioactivos están presentes en un total de 0.5% a 35%, preferiblemente de 1% a 20% o de 2% a 20%, más preferiblemente de 2% a 10%, aun más preferiblemente de 3% a 8%, en peso del concentrado emulsionable.

10 Opcionalmente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante y/o tensioactivos que es una sal (por ejemplo, una sal de metal alcalinotérreo, en particular una sal de calcio) de un alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-fenil-sulfonato, preferiblemente una sal (por ejemplo, una sal de metal alcalinotérreo, en particular una sal de calcio) de un alquil C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-fenil-sulfonato, aun más preferiblemente dodecilbencenosulfonato de calcio (por ejemplo, lineal); la sal del alquil C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-fenil-sulfonato está presente típicamente de 0.5% a 7.5%, preferiblemente de 1% a 5%, más preferiblemente de 2% a 3%, en peso del concentrado emulsionable. Más preferiblemente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante que es: dodecilbencenosulfonato de calcio Rhodocal 60/BE™ (lineal) (que típicamente tiene un contenido de aproximadamente 60% ingrediente activo; típicamente comercializado por Rhodia (Cranbury, NJ, EE.UU.; o Aubervilliers Cedex, Francia; o San Pablo, Brasil; o Singapur)) o dodecilbencenosulfonato de calcio Nansa EVM63/B™ (lineal); preferiblemente Rhodocal 60/BE™.

20 Preferiblemente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante y/o tensioactivo que es un producto de adición de aceite de ricino - óxido de alquileo (producto de condensación), más preferiblemente aceite de ricino etoxilado (que tiene preferiblemente 20 a 50 EO, más preferiblemente 30-44 EO; es decir, que contiene y/o se elabora utilizando 20 a 50 (preferiblemente 30-44) moles de óxido de etileno (EO) por mol de aceite de ricino). El producto de adición de aceite de ricino - óxido de alquileo está presente típicamente de 1.5% a 10%, preferiblemente de 2.5% a 7.5%, más preferiblemente de 3% a 5%, en peso del concentrado emulsionable. Más preferiblemente, adicionalmente o alternativamente, el concentrado emulsionable contiene un emulsionante que es:

25 (i) aceite de ricino etoxilado Alkamuls EL-620/LI™ (que típicamente tiene aproximadamente 30 EO), típicamente comercializado por Rhodia (por ejemplo Cranbury, NJ, EE.UU.; o Aubervilliers Cedex, Francia; o San Pablo, Brasil; o Singapur); o

(ii) aceite de ricino etoxilado Servirox OEG 59 E™ (que típicamente tiene aproximadamente 30-44 EO o, más específicamente, aproximadamente 31 EO), típicamente comercializado por Elementis Specialties (Langestraat 167, 7491AE Delden, Países Bajos) o Sasol Servo BV, o Brenntag NV (Bélgica); o

30 (iii) aceite de ricino etoxilado Servirox OEG 45™.

### **Otros ingredientes**

35 El concentrado emulsionable opcionalmente puede comprender uno o más auxiliares de formulación adicionales conocidos en la técnica tales como: inhibidores de la cristalización, agentes de suspensión, tintes, anti-oxidantes, agentes espumantes, absorbedores de luz, auxiliares de mezcla, antiespumantes, agentes formadores de complejos, sustancias y soluciones amortiguadoras que neutralizan o modifican el pH, inhibidores de la corrosión, fragancias, agentes humectantes, mejoradores de la absorción, micronutrientes, plastificantes, deslizantes, lubricantes, dispersantes, anticongelantes y/o microbiocidas.

40 El concentrado emulsionable puede aplicarse, por ejemplo, a las malezas y/o al locus de las mismas, por ejemplo, el campo, directamente o más normalmente puede diluirse previo a su uso, por ejemplo, mediante disolución con un disolvente acuoso agrícolamente aceptable (tal como agua) que es adecuado para pulverizar sobre un campo. Una composición agroquímica, por ejemplo, herbicida, diluida, típicamente acuosa, puede prepararse, por ejemplo, mezclando (por ejemplo, mezclando en un tanque) con agua, un fertilizante líquido, un micronutriente, un organismo biológico, un aceite y/o u otro disolvente; en particular mezclando (por ejemplo, mezclando en un tanque) con agua.

45 Las formulaciones (composiciones) pueden prepararse, por ejemplo, mezclando pinoxadén (y preferiblemente también un protector) con los ingredientes "inertes" (es decir, no herbicidamente activos, preferiblemente no agroquímicamente activos) de la formulación para obtener composiciones, por ejemplo, en forma de concentrados, soluciones, dispersiones y/o emulsiones.

### **Métodos de uso herbicida**

50 También se divulga un método para controlar y/o inhibir el crecimiento de malezas (en particular malezas de hoja ancha y/o dicotiledóneas) que comprende aplicar un concentrado emulsionable, de acuerdo con la reivindicación 1, (por ejemplo, una cantidad herbicidamente efectiva de la misma), a las malezas o al locus de las mismas, después de la emergencia de las malezas.

Las malezas a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento pueden ser las malezas monocotiledóneas (preferiblemente gramíneas), y/o malezas de hoja ancha y/o dicotiledóneas.

Las malezas monocotiledóneas (preferiblemente gramíneas), por ejemplo, a ser controladas y/o inhibidas en su crecimiento (por ejemplo, mediante pinoxadén), típicamente comprenden (por ejemplo, son) malezas del género *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, *Echinochloa*, *Lolium*, *Phalaris* y/o *Setaria*; en particular: *Alopecurus myosuroides* (nombre vulgar "pasto negro"), *Avena fatua* (nombre vulgar "avena silvestre"), *Avena sativa* (nombre vulgar "avena" (espontánea)), *Echinochloa crus-galli* (nombre vulgar "pasto dentado"), *Lolium perenne* (nombre vulgar "raigrás perenne"), *Lolium multiflorum* (nombre vulgar "raigrás italiano"), *Lolium persicum* (nombre vulgar "raigrás persa"), *Lolium rigidum*, *Setaria viridis* (nombre vulgar "cola de zorro verde"), *Setaria faberi* (nombre vulgar "cola de zorro gigante") y/o *Setaria lutescens* (nombre vulgar "cola de zorro amarilla"). En los cultivos de cereales que no son avena, tales como trigo y/o cebada, se prefiere el control y/o inhibición del crecimiento de malezas del género *Alopecurus*, *Apera*, *Avena*, especialmente *Avena fatua*, *Lolium*, y/o *Setaria*; en particular *Avena* (especialmente *Avena fatua*) y/o *Setaria* (especialmente *Setaria viridis*, *Setaria lutescens* y/o *Setaria faberi*), por ejemplo, en EE.UU. y/o Canadá. Las malezas gramíneas alternativamente o adicionalmente pueden comprender malezas del género *Panicum* tal como *Panicum miliaceum* (nombre vulgar "mijo perla silvestre").

Los concentrados emulsionables de acuerdo con la reivindicación 1, típicamente se aplican a cultivos de plantas útiles.

Cultivos de plantas útiles, en los cuales pueden aplicarse los concentrados emulsionables de acuerdo con la reivindicación 1, incluyen preferiblemente cereales que no son avena, en particular trigo (por ejemplo, trigo de invierno o trigo de primavera (también denominado trigo de verano), o trigo duro), cebada (por ejemplo, cebada de invierno o cebada de primavera (también denominada cebada de verano)), triticale y/o centeno (por ejemplo, centeno de invierno).

Debe entenderse que el término "cultivos" incluye también cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas o clases de herbicidas (por ejemplo inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD) como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. Un ejemplo de un cultivo que se volvió tolerante, por ejemplo, a imidazolinonas tales como imazamox, mediante métodos convencionales de reproducción es la colza de verano (canola) Clearfield®. Ejemplos de cultivos que se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante métodos de ingeniería genética incluyen, por ejemplo, variedades de maíz resistentes a glifosato y glufosinato disponibles en el mercado con las marcas RoundupReady® y LibertyLink®. También debe sobreentenderse que "cultivos" son aquellos que se han vuelto resistentes a insectos perjudiciales mediante métodos de ingeniería genética, por ejemplo, maíz Bt (resistente al gusano barrenador del maíz Europeo), algodón Bt (resistente al gorgojo del algodón) y también papas Bt (resistentes al escarabajo de Colorado). Ejemplos de maíz Bt son los híbridos de maíz -176 Bt de NK® (Syngenta Seeds). La toxina Bt es una proteína que se forma naturalmente por la bacteria del suelo *Bacillus thuringiensis*. Ejemplos de toxinas y plantas transgénicas capaces de sintetizar dichas toxinas se describen en los documentos EP-A-451 878, EP-A-374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, WO 03/052073 y EP-A-427 529. Los ejemplos de plantas transgénicas que comprenden uno o más genes que se codifican para la resistencia insecticida y expresan una o más toxinas son KnockOut® (maíz), Yield Gard® (maíz), NuCOTIN33B® (algodón), Bollgard® (algodón), NewLeaf® (papas), NatureGard® y Protexcta®. Los cultivos de plantas y el material de las semillas de éstas pueden ser resistentes a herbicidas y al mismo tiempo a insectos que se alimentan de ellas (eventos transgénicos "apilados"). Por ejemplo, la semilla puede tener la capacidad de expresar una proteína Cry3 insecticidamente activa y ser al mismo tiempo tolerante al glifosato. Debe entenderse que el término "cultivos" incluye también cultivos como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética que contienen los denominados rasgos de salida (por ejemplo, sabor mejorado, estabilidad de almacenamiento mejorada, valor nutritivo más alto).

Debe entenderse que las áreas que están siendo cultivadas, y/o el locus de malezas, y/o campos, incluyen tierra en donde ya están creciendo plantas de cultivo, así como tierra en la que se pretende cultivar dichas plantas de cultivo.

La composición agroquímica (preferiblemente herbicida) líquida se aplica, después de la emergencia de las malezas, a una tasa de aplicación de 15 a 90 g/ha o preferiblemente de 30 a 60 g/ha (más preferiblemente 45 a 60 g/ha, en particular 60 g/ha) de pinoxadén.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención a modo no taxativo.

**Ejemplo de formulación 1 - Concentrado emulsionable que contiene pinoxadén, cloquintocet-mexilo, hexilenglicol, una mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo, espesante Degalan™ P26, TEHP y tres tensioactivos no iónicos**

Ésta es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) del herbicida pinoxadén. Además de 50 g/l de pinoxadén, la composición contiene 12.5 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos / emulsionantes, espesante Degalan™ P26 y un disolvente de alcohol y una mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo. En esta formulación se usa hexilenglicol como disolvente de alcohol.

#### **Composición de formulación para el Ejemplo de formulación 1**

Las cantidades en la siguiente sección son para un lote de 4000 litros.

<b>Materias primas (nombre comercial)</b>	<b>Materias primas (nombre químico) (y función)</b>	<b>Contenido [% p/v]</b>	<b>Ensayo (pureza mínima) [% p/p]</b>	<b>Masa [kg t.q.]</b>
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	éster 8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetil-propiónico  (pinoxadén) (un herbicida)	5	97.00	206.2 kg
cloquintocet-mexilo * (elaborado por Syngenta)	éster 1-metilhexílico de ácido 5-cloro-8-quinoliloxiacético (un protector)	1.25	93.00	53.8 kg
G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero de butanol de PO/EO  (PO = óxido de propileno;  EO = óxido de etileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	5		200 kg
OEG 59 E SERVIROX™ (por ejemplo comercializado por Elementies Specialties)	producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (aceite de ricino etoxilado) (30-44 EO) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	2		80 kg
PE/L 64 SYNPERONIC™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	3		120 kg
DEGALAN™ P 26 (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato  (propiedades de Degalan™ P 26: peso molecular 180000; temperatura de transición vítrea 66°C (Tg) (DIN 53 765); índice de viscosidad 55 cm <sup>3</sup> /g (DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s medida a 40% en metil etil cetona)	2.5% p/v  (2.591% p/p)		100 kg

	(un espesante)			
TEHP SYNERGEN™ (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, Hangzhou Qianyang Technology Co., Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato (un adyuvante incorporado)	34		1360 kg
HEXILENGLICOL (por ejemplo comercializado por ARKEMA- Francia, Rhodia Geronazzo S.p.A)	2-metil-2,4-pentanodiol (hexilenglicol) (un disolvente de alcohol)	19		760 kg
200 ND SOLVESSO™ (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company, Petrochem Carless Ltd.)	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND)) (un disolvente aromático pesado)	hasta 100		980 kg
Densidad de la formulación final	0.965 g/ml	4000 litros de volumen de lote		3860 kg de peso de lote

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido de ingrediente activo (% de pureza) de los materiales de partida pinoadén y cloquintocet-mexilo utilizados.

#### **Procedimiento de preparación para el Ejemplo de formulación 1**

##### **Preparación de premezcla de 20% en peso de espesante Degalan™ P 26**

- 5 Dado que el Degalan™ P 26 se disuelve de mejor manera en Solvesso™ puro (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados), preferiblemente se disuelve una premezcla de Degalan™ P 26 en Solvesso™ puro. Luego, esta premezcla puede mezclarse fácilmente con el resto de las sustancias durante la producción de la formulación de concentrado emulsionable.

- 10 Para producir la premezcla de Degalan™ P 26 para un lote de 4000 litros de concentrado emulsionable el procedimiento es el siguiente:

Cargar en un recipiente separado 400 kg de SOLVESSO™ y comenzar la agitación. Luego agregar 100 kg de Degalan™ P 26. Calentar hasta 60°C. Agitar durante 1 hora a 60°C hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, enfriar la premezcla a menos de 25°C con agitación para una manipulación más sencilla.

##### **Preparación de la premezcla de 20% en peso de pinoadén**

- 15 Se recomienda, aunque no es esencial, preparar una premezcla que contenga pinoadén en un recipiente separado. El pinoadén debería disolverse en una mezcla de 65% en peso de hexilenglicol y 35% en peso de Solvesso™ (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados).

Para producir una premezcla de pinoadén para un lote de 4000 litros, comenzando con pinoadén con una pureza (contenido) de 97% p/p, seguir las siguientes instrucciones:

- 20 Cargar en un recipiente separado 534.5 kg de hexilenglicol y 286.2 kg de SOLVESSO™ y comenzar la agitación. Agregar 212.4 kg de pinoadén y revolver hasta obtener una solución homogénea.

##### **Preparación de la formulación sin una premezcla de pinoadén**

El siguiente procedimiento es para la preparación de la formulación cuando no se usa una premezcla de pinoadén:

## ES 2 669 403 T3

- 1) Cargar la cantidad remanente de SOLVESSO™ (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de DEGALAN™ P 26)
- 2) Comenzar la agitación
- 3) Agregar TEHP SYNERGEN™
- 5 4) Agregar premezcla de 20% en peso de DEGALAN™ P 26 (preparada como se describió anteriormente)
- 5) Revolver durante 5 minutos
- 6) Agregar HEXILENGLICOL
- 7) Agregar G-5004LD ATLAS™ fundido con agitación
- 8) Agregar OEG 59 E SERVIROX™ pre-calentado
- 10 9) Agregar PE/L 64 SYNPERONIC™
- 10) Agitar durante 5 minutos
- 11) Agregar cloquintocet-mexilo como una fusión y esperar a que se disuelva completamente en la formulación
- 12) Verificar la temperatura de la formulación. No debe exceder los 25°C; enfriar si es necesario
- 13) Agitar durante 5 minutos
- 15 14) Agregar pinoadén en forma de polvo y continuar revolviendo
- 15) Inertización y agitación a menos de 25°C durante 1 a 2 horas hasta que se haya disuelto todo
- 16) Filtrar la formulación sin agregar un agente de filtración a través de un filtro GAF o similar con un tamaño de poro menor que 5 micrones.

### ***Preparación de la formulación con una premezcla de 20% en peso de pinoadén***

- 20 El siguiente procedimiento es para la preparación de la formulación cuando se usa una premezcla de 20% en peso de pinoadén (preparada como se describió anteriormente):
- 1) Cargar la cantidad remanente de SOLVESSO™ (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de Degalan™ P 26 y no utilizada en la premezcla de pinoadén)
- 2) Comenzar la agitación
- 25 3) Agregar TEHP SYNERGEN™
- 4) Agregar premezcla de 20% en peso de DEGALAN™ P 26 (preparada como se describió anteriormente)
- 5) Revolver durante 5 minutos
- 6) Agregar el HEXILENGLICOL remanente (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de pinoadén)
- 7) Agregar G-5004LD ATLAS™ fundido con agitación
- 30 8) Agregar el OEG 59 E SERVIROX™ tibio
- 9) Agregar PE/L 64 SYNPERONIC™
- 10) Agitar durante 5 minutos
- 11) Agregar cloquintocet-mexilo como una fusión y esperar a que se disuelva completamente en la formulación
- 12) Verificar la temperatura. No debe exceder los 25°C; enfriar si es necesario
- 35 13) Agitar durante 5 minutos
- 14) Agregar pinoadén en forma de una premezcla de 20% en peso (preparada como se describió anteriormente) y continuar revolviendo
- 15) Inertización y agitación a menos de 25°C durante 1 a 2 horas hasta que se haya disuelto todo

- 16) Filtrar la formulación sin agregar un agente de filtración a través de un filtro GAF o similar con un tamaño de poro menor que 5 micrones.

**Procedimientos y prácticas generales para el Ejemplo de formulación 1**

5 Verificar la presencia de humedad o restos de agua en el equipo. La totalidad del equipo y las cañerías deben estar completamente secos. Enjuagar la totalidad del equipo con nitrógeno para proteger la formulación de la humedad del aire.

Verificar el análisis de ingredientes para asegurar que se haya cumplido con la especificación para el agua.

10 Calentar el OEG 59 E Servirox™ hasta 30°C para reducir la viscosidad y facilitar la homogenización y la descarga antes de agregar a la formulación. Homogenizar los tambores mediante rodamiento si no puede usarse la totalidad del tambor.

Calentar el G-5004LD ATLAS™ hasta 50°C hasta que se funda, antes de agregar a la formulación.

Calentar el cloquintocet-mexilo hasta 80°C hasta que se haya fundido y usarlo (agregarlo a la formulación) en las horas posteriores a que se haya vuelto líquido.

15 Después de haber agregado emulsionantes y cloquintocet-mexilo, verificar la temperatura del lote de la formulación. Evitar temperaturas por encima de 25°C para la formulación durante todo el proceso. No calentar la formulación para acelerar la disolución del pinoxadén. Filtrar la formulación por debajo de 25°C; aplicar enfriamiento si es necesario.

**Aparatos para el Ejemplo de formulación 1**

Recipientes con agitadores. Filtro. Depósito de retención.

20 Baño de agua para pre-calentar el OEG 59 E SERVIROX™; y dos gabinetes calientes para fundir el cloquintocet-mexilo y el G-5004LD ATLAS™.

**Viscosidad cinemática del Ejemplo de formulación 1**

**Método para medir la viscosidad cinemática**

25 Un método típico para medir la viscosidad cinemática, por ejemplo, del concentrado emulsionable, es como se describe a continuación. Este método es y/o ha sido utilizado por el solicitante de la patente en el laboratorio. Se utiliza un reómetro (o viscosímetro) Rheoplus Physica™ MCR 301, que es comercializado por Anton Paar. Aproximadamente 80 mL (o, alternativamente, aproximadamente 19 mL) del concentrado emulsionable se transfiere al u otro cilindro del viscosímetro (o reómetro). Luego, el husillo del viscosímetro (o reómetro) se sumerge y la muestra de la composición se calienta hasta alcanzar a 40°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Entonces, el husillo comienza a rotar aumentando la velocidad gradualmente (velocidad de rotación o tasa de corte), comenzando en 0 s<sup>-1</sup> y gradualmente aumentando a 300 s<sup>-1</sup> (preferiblemente en no más de 120 segundos); cuando se alcanza la rotación máxima el husillo baja de 300 s<sup>-1</sup> a 0 s<sup>-1</sup> mientras se miden y documentan varios puntos de medición de viscosidad a diferentes velocidades de rotación. Después de enfriar hasta 20°C se puede retirar la muestra de la composición.

35 En dichas mediciones de viscosidad, los puntos de medición muestran la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de rotación (o tasa de corte) de la composición, a la temperatura evaluada (aquí, 40°C). El viscosímetro (o reómetro) determina la viscosidad cinemática dividiendo la viscosidad absoluta entre la densidad del fluido.

**Resultados para el Ejemplo de formulación 1**

40 Utilizando básicamente el mismo método de medición precedente (con o sin variaciones menores del mismo), se encontró que la viscosidad cinemática del Ejemplo de formulación 1 era 24 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (referencia de laboratorio SMU9AL001).

**Variación alternativa del Ejemplo de formulación 1**

En una variación alternativa opcional del anterior Ejemplo de formulación 1:

45 - el ingrediente G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo, comercializado por Croda Chocques SAS) opcionalmente puede reemplazarse por la misma cantidad de Toximul™ 8320LM (por ejemplo, comercializado por Stepan Company); y/o

- OEG 59 E Servirox™ (por ejemplo, comercializado por Elementis Specialties o Sasol Servo BV) opcionalmente puede reemplazarse por EL-620/LI Alkamuls™ (por ejemplo, comercializado por Rhodia, Inc., EE.UU. o Rhodia en FR, BR o SG); y/o

- 200ND Solvesso™ opcionalmente puede reemplazarse por 28 LNS Caromax™.

**Ejemplo de formulación 2 (no de acuerdo con la invención)- Concentrado emulsionable que contiene pinoxadén, clodinafop-propargilo, cloquintocet-mexilo, hexilenglicol, una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, espesante Degalan™ P26, TEHP y tres tensioactivos no iónicos**

5 Ésta es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) de los herbicidas pinoxadén y clodinafop-propargilo. Además de 25 g/l de pinoxadén y 25 g/l clodinafop-propargilo, la formulación contiene 6.25 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/L de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos / emulsionantes, espesante Degalan™ P26, y un disolvente de alcohol y un disolvente aromático pesado. En esta formulación se usa hexilenglicol como disolvente de alcohol.

**Composición de formulación para el Ejemplo de formulación 2 (no de acuerdo con la invención)**

10 Las cantidades en la siguiente sección son para un lote de 4000 litros.

<b>Materias primas (nombre comercial)</b>	<b>Materias primas (nombre químico) (y función)</b>	<b>Contenido [% p/v]</b>	<b>Ensayo (pureza mínima) [% p/p]</b>	<b>Masa [kg t.q.]</b>
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	éster 8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahydro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ílico de ácido 2,2-dimetil-propiónico (un herbicida)	2.5	97.00	103.2 kg
clodinafop-propargilo *	2-propinil (R)-2-[4-(5-cloro-3-fluoro-2-piridiniloxi)-fenoxi]-propionato (un herbicida)	2.5	96.00	104.2 kg
cloquintocet-mexilo * (elaborado por Syngenta)	éster 1-metilhexílico de ácido 5-cloro-8-quinoliloxiacético (un protector)	0.625	93.00	26.9 kg
G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero de butanol de PO/EO (PO = óxido de propileno; EO = óxido de etileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	5		200 kg
OEG 59 E SERVIROX™ (por ejemplo comercializado por Elementis Specialties)	producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (aceite de ricino etoxilado) (30-44 EO) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	2		80 kg
PE/L 64 SYNPERONIC™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	3		120 kg
DEGALAN™ P 26 (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato  (propiedades de DEGALAN™ P 26: peso molecular 180000; temperatura de transición vítrea 66°C (Tg) (DIN 53 765); índice de viscosidad 55 cm <sup>3</sup> /g (DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s medida a 40% en metil etil cetona)  (un espesante)	2.5% p/v  (2.591% p/p)		100 kg

TEHP SYNERGEN™ (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, Hangzhou Qianyang Technology Co., Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato (un adyuvante incorporado)	34		1360 kg
HEXILENGLICOL (por ejemplo comercializado por ARKEMA- Francia, Rhodia Geronazzo S.p.A)	2-metil-2,4-pentanodiol (hexilenglicol) (un disolvente de alcohol)	19		760 kg
200 ND SOLVESSO™ (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company Petrochem Carless Ltd.)	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND)) (un disolvente aromático pesado)	hasta 100		1005.8 kg
Densidad de la formulación final	0.965 g/ml	4000 litros lote volumen		peso del lote 3860 kg

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido del ingrediente activo (IA) (% de pureza) de los materiales de partida pinoxidén, clodinafop-propargilo y cloquintocet-mexilo utilizados.

### **Procedimiento de preparación para el Ejemplo de formulación 2**

#### **Preparación del 20% en peso premezcla del espesante Degalan™ P 26**

- 5 El Degalan™ P 26 se disuelve mejor en Solvesso™ puro (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados), por lo que se prefiere hacer una premezcla de Degalan™ P 26, para evitar problemas tales como solidificación de partículas y disolución incompleta. Luego, esta premezcla puede mezclarse fácilmente con el resto de las sustancias durante la producción de la formulación.
- 10 Para producir la premezcla de Degalan™ P 26 para un lote de 4000 litros, cargar en un recipiente separado 400 kg de SOLVESSO™ y comenzar la agitación. Luego agregar 100 kg de Degalan™ P 26. Calentar hasta 60°C. Agitar durante 1 hora a 60°C hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente, enfriar la premezcla hasta <25°C con agitación para una manipulación más sencilla.

#### **Preparación del premezcla de 20% en peso de pinoxidén**

- 15 Se recomienda hacer una premezcla de pinoxidén en hexilenglicol y Solvesso™ (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados). El pinoxidén debería disolverse en una mezcla de 65% en peso hexilenglicol y 35% en peso de Solvesso™ (una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados). Para producir premezcla de pinoxidén para un lote de 4000 litros, seguir las siguientes instrucciones: Cargar en un recipiente separado 265.7 kg de hexilenglicol y 143.1 kg de SOLVESSO™ y comenzar la agitación. Agregar 106.2 kg de pinoxidén y revolver hasta obtener una solución homogénea.

#### **Preparación de la formulación sin una premezcla de pinoxidén**

Este proceso debe utilizarse en el caso de que no se prepare una premezcla de pinoxidén.

- 1) Cargar la cantidad remanente de SOLVESSO™ (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de Degalan™ P 26)

## ES 2 669 403 T3

- 2) Comenzar la agitación
- 3) Agregar TEHP SYNERGEN™
- 4) Agregar premezcla de 20% en peso de DEGALAN™ P 26 (preparada como se describió anteriormente)
- 5) Revolver durante 5 minutos
- 5 6) Agregar HEXILENGLICOL
- 7) Agregar el G-5004LD ATLAS™ fundido con agitación
- 8) Agregar el OEG 59 E SERVIROX™ tibio
- 9) Agregar PE/L 64 SYNPERONIC™
- 10) Agregar clodinafop-propargilo
- 10 11) Agitar durante 5 minutos
- 12) Agregar cloquintocet-mexilo como una fusión y esperar hasta que se disuelva completamente.
- 13) Verificar la temperatura. No debe exceder los 25°C; enfriar si es necesario
- 14) Agitar durante 5 minutos
- 15) Agregar pinoadén en forma de polvo y continuar revolviendo
- 15 16) Inertización y agitación a menos de 25°C durante 1 a 2 horas hasta que se haya disuelto todo
- 17) Filtrar la formulación sin agregar un agente de filtración a través de un filtro GAF o similar con un tamaño de poro menor que 5 micrones.

### **Preparación de la formulación con una premezcla de 20% en peso de pinoadén**

20 Este proceso debe utilizarse en el caso de que se utilice una premezcla de pinoadén (preparada como se describió anteriormente).

- 1) Cargar la cantidad remanente de SOLVESSO™ (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de DEGALAN™ P 26 y no utilizada en la premezcla de pinoadén)
- 2) Comenzar la agitación
- 3) Agregar TEHP SYNERGEN™
- 25 4) Agregar premezcla de 20% en peso de DEGALAN™ P 26 (preparada como se describió anteriormente)
- 5) Revolver durante 5 minutos
- 6) Agregar la cantidad remanente de hexilenglicol (es decir, la cantidad no utilizada en la premezcla de pinoadén)
- 7) Agregar G-5004LD ATLAS™ fundido con agitación
- 30 8) Agregar OEG 59 E SERVIROX™ pre-calentado
- 9) Agregar PE/L 64 SYNPERONIC™
- 10) Agregar clodinafop-propargilo
- 11) Agitar durante 5 minutos
- 12) Agregar cloquintocet-mexilo como una fusión y esperar hasta que se disuelva completamente.
- 35 13) Verificar la temperatura. No debe exceder los 25°C; enfriar si es necesario
- 14) Agitar durante 5 minutos
- 15) Agregar pinoadén en forma de una premezcla de 20% en peso (preparada como se describió anteriormente) y continuar revolviendo
- 16) Inertización y agitación a menos de 25°C durante 1 a 2 horas hasta que se haya disuelto todo

- 17) Filtrar la formulación sin agregar un agente de filtración a través de un filtro GAF o similar con un tamaño de poro menor que 5 micrones.

**Procedimientos y prácticas generales para el Ejemplo de formulación 2**

5 Verificar la presencia de humedad o restos de agua en el equipo. La totalidad del equipo y las cañerías deben estar completamente secos. Enjuagar la totalidad del equipo con nitrógeno para proteger la formulación de la humedad del aire.

Calentar el OEG 59 E Servirox™ hasta 30°C para reducir la viscosidad y facilitar la homogenización y la descarga. Homogenizar los tambores mediante rodamiento si no puede usarse la totalidad del tambor.

Calentar el G-5004LD ATLAS™ hasta 50°C hasta que se funda.

10 Calentar el cloquintocet-mexilo hasta 80°C hasta que se haya fundido y usarlo (agregarlo) a la formulación) en las horas posteriores a que se haya vuelto líquido.

15 Después de haber agregado emulsionantes y cloquintocet-mexilo, verificar la temperatura del lote de la formulación. Evitar temperaturas por encima de 25°C para la formulación durante todo el proceso. No calentar la formulación para acelerar la disolución del pinoadén. Es necesario el filtrado. Filtrar la formulación por debajo de 25°C; aplicar enfriamiento si es necesario.

**Aparatos para el Ejemplo de formulación 2**

Recipientes con agitadores. Filtro. Depósito de retención.

Baño de agua para pre-calentar el OEG 59 E SERVIROX™; y dos gabinetes calientes para fundir el cloquintocet-mexilo y el G-5004LD ATLAS™.

20 **Viscosidad cinemática del Ejemplo de formulación 2**

Utilizando básicamente el método de medición de viscosidad cinemática divulgado en el Ejemplo de formulación 1 (con o sin variaciones menores del mismo; el reómetro o viscosímetro utilizado es de Anton Paar), se encontró que la viscosidad cinemática del Ejemplo de formulación 2 era 23.3 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (referencia de laboratorio SMU9AL002).

25 **Variación alternativa del Ejemplo de formulación 2**

En una variación alternativa opcional del anterior Ejemplo de formulación 2:

- el ingrediente G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS) opcionalmente puede reemplazarse por la misma cantidad de Toximul™ 8320LM (por ejemplo comercializado por Stepan Company); y/o
- 30 - OEG 59 E Servirox™ (por ejemplo, comercializado por Elementis Specialties o Sasol Servo BV) opcionalmente puede reemplazarse por EL-620/LI Alkamuls™ (por ejemplo comercializado por Rhodia, Inc., EE.UU. o Rhodia en FR, BR o SG); y/o
- 200ND Solvesso™ opcionalmente puede reemplazarse por 28 LNS Caromax™.

35 **Ejemplos de formulación 3 y 4 - Concentrados emulsionables que contienen pinoadén (más, para el Ejemplo 4, clodinafop-propargilo (no de acuerdo con la invención)), cloquintocet-mexilo, hexilenglicol, una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, espesante Degalan™ P26, TEHP y tres tensioactivos no iónicos**

40 El Ejemplo de formulación 3 es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) del herbicida pinoadén. La composición contiene 60 g/l de pinoadén, 15 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 320 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 25 g/l de espesante Degalan™ P26, 220 g/l de hexilenglicol como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

45 El Ejemplo de formulación 4 (no de acuerdo con la invención) es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) de los herbicidas pinoadén y clodinafop-propargilo. La composición contiene 30 g/l de pinoadén, 30 g/l clodinafop-propargilo, 7.5 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 25 g/l de espesante Degalan™ P26, 200 g/l de hexilenglicol como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

**Composición de formulación para los Ejemplos de formulación 3 y 4**

Materias primas	Materias primas (nombre químico) (y función)	Ejemplo de formulación	Ejemplo de formulación 4:
-----------------	--	------------------------	---------------------------

ES 2 669 403 T3

<b>(nombre comercial)</b>		<b>3: Contenido [% p/v]</b>	<b>Contenido [% p/v]</b>
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	(un herbicida)	6	3
clodinafop-propargilo *	(un herbicida)	0	3
cloquintocet-mexilo * (elaborado por Syngenta)	(un protector)	1.5	0.75
G-5004LD ATLAS™  (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS); u 8320 LM TOXIMUL™ (por ejemplo comercializado por Stepan Company)	copolímero de butanol de PO/EO  (PO = óxido de propileno; EO = óxido de etileno)  (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	5	5
OEG 59 E SERVIROX™  (por ejemplo comercializado por Elementis Specialties); o EL-620/LI ALKAMULS™ (por ejemplo comercializado por Rhodia)	producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (aceite de ricino etoxilado) (aprox. 30-44 EO)  (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	2	2
PE/L 64 SYNPERONIC™  (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	3	3
DEGALAN™ P 26  (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato **  (un espesante)	2.5	2.5
TEHP SYNERGEN™  (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, o Hangzhou Qianyang Technology Co. Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato  (un adyuvante incorporado)	32	34
HEXILENGLICOL  (por ejemplo comercializado por ARKEMA- Francia, Rhodia Geronazzo S.p.A)	2-metil-2,4-pentanodiol  (hexilenglicol)  (un disolvente de alcohol)	22	20
200 ND SOLVESSO™  (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company, o Petrochem Carless Ltd.); o alternativamente 200 ND AROMATIC™ (por ejemplo de Exxon, EE.UU.); o 28 LNS	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND))  (un disolvente aromático pesado)	remanente  (hasta 100%). Mínimo 20% p/v; máximo 25% p/v.	remanente  (hasta 100%)

CAROMAX™; o A 230/290 HYDROSOL™			
Densidad de la formulación final			

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido del ingrediente activo (IA) (% de pureza) de los materiales de partida pinoxadén, cloquintocet-mexilo, y (cuando está presente) clodinafop-propargilo utilizados.

5 \*\* Las propiedades de DEGALAN™ P 26 (un polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato) son: peso molecular 180000; temperatura de transición vítrea 66°C (Tg) (DIN 53 765); índice de viscosidad 55 cm<sup>3</sup>/g (DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s medida a 40% en metil etil cetona.

**Ejemplos de formulación 5 y 6 - Concentrados emulsionables que contienen pinoxadén, florasulam (más, para el Ejemplo 6, clodinafop-propargilo (no de acuerdo con la invención)), cloquintocet-mexilo, 1,2-propilencarbonato, alcohol bencílico, una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, 3.5% p/v de espesante Degalan™ P26, TEHP y tres tensioactivos no iónicos**

10 El Ejemplo de formulación 5 es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) de los herbicidas pinoxadén y florasulam. La composición contiene 45 g/l de pinoxadén, 5 g/l de florasulam, 11.25 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 35 g/l de espesante Degalan™ P26, 150 g/l de 1,2-propilencarbonato, 150 g/l de alcohol bencílico como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

15 El Ejemplo de formulación 6 (no de acuerdo con la invención) es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) de los herbicidas pinoxadén, clodinafop-propargilo y florasulam. La composición contiene 30 g/l de pinoxadén, 30 g/l clodinafop-propargilo, 7.5 g/l de florasulam, 7.5 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 35 g/l de espesante Degalan™ P26, 150 g/l de 1,2-propilencarbonato, 150 g/l de alcohol bencílico como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

**Composición de formulación para los Ejemplos de formulación 5 y 6**

Materias primas (nombre comercial)	Materias primas (nombre químico) (y función)	Ejemplo de formulación 5: Contenido [% p/v]	Ejemplo de formulación 6: Contenido [% p/v]
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	(un herbicida)	4.5	3
clodinafop-propargilo *	(un herbicida)	0	3
florasulam *	(un herbicida)	0.5	0.75
cloquintocet-mexilo * (elaborado por Syngenta)	(un protector)	1.125	0.75
G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS); u 8320 LM TOXIMUL™ (por ejemplo comercializado por Stepan Company)	copolímero de butanol de PO/EO (PO = óxido de propileno; EO = óxido de etileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	4	4
OEG 59 E SERVIROX™ (por ejemplo comercializado por Elementis Specialties); o EL-620/LI ALKAMULS™ (por ejemplo	producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (aceite de ricino etoxilado) (aprox. 30-44 EO)	1.5	1.5

comercializado por Rhodia)	(un tensioactivo no iónico / emulsionante)		
PE/L 64 SYNPERONIC™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	2	2
DEGALAN™ P 26 (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato **  (un espesante)	3.5	3.5
TEHP SYNERGEN™ (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, o Hangzhou Qianyang Technology Co. Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato  (un adyuvante incorporado)	34	34
1,2-propilencarbonato	(un disolvente)	15	15
alcohol bencílico	(un disolvente de alcohol)	15	15
200 ND SOLVESSO™  (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company, o Petrochem Carless Ltd.); o, alternativamente, 200 ND AROMATIC™ o 200 FLUID AROMATIC™ SIN NAFTALENO (por ejemplo de Exxon, EE.UU.); o 28 LNS CAROMAX™; o A 230/290 HYDROSOL™	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND))  (un disolvente aromático pesado)	remanente  (hasta 100%)	remanente  (hasta 100%)
Densidad de la formulación final medida a 23°C		1.0153 g/ml a 23°C	1.0184 g/ml a 23°C

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido del ingrediente activo (IA) (% de pureza) de los materiales de partida pinoadén, forasulam, cloquintocet-mexilo y (cuando está presente) clodinafop-propargilo utilizados.

5 \*\* Las propiedades de DEGALAN™ P 26 (un polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato) son: peso molecular 180000; temperatura de transición vítrea 66°C (Tg) (DIN 53 765); índice de viscosidad 55 cm<sup>3</sup>/g (DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s medida a 40% en metil etil cetona.

#### **Viscosidad cinemática de los Ejemplos de formulación 5 y 6**

10 Utilizando básicamente el método de medición de viscosidad cinemática divulgado en el Ejemplo de formulación 1 (con o sin variaciones menores del mismo; el reómetro o viscosímetro utilizado es de Anton Paar), se encontró que las viscosidades cinemáticas de estos Ejemplos de formulación eran como se describe a continuación. En cada caso, la viscosidad se midió a 40°C, pero la viscosidad cinemática se calculó entonces en base a las densidades medidas a 23°C (no 40°C):

Ejemplo de formulación 5 – Viscosidad cinemática 20.5 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculada en base a densidad medida de 1.0153 g/ml a 23°C) (referencia de laboratorio SMU2JP001).

15 Ejemplo de formulación 6 – Viscosidad cinemática 20.4 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculada en base a densidad medida de 1.0184 g/ml a 23°C) (referencia de laboratorio SMU2JP001).

**Ejemplos de formulación 7 y 8 - Concentrados emulsionables que contienen pinoadén, forasulam (más, para el Ejemplo 8, clodinafop-propargilo (no de acuerdo con la invención)), cloquintocet-mexilo,**

**1,2-propilencarbonato, alcohol bencílico, una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, 4.25% p/v de espesante Degalan™ P26, TEHP y tres tensioactivos no iónicos**

5 El Ejemplo de formulación 7 es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) que contiene los herbicidas pinoxadén y florasulam. La composición contiene 45 g/l de pinoxadén, 5 g/l de florasulam, 11.25 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como un adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 42.5 g/l de espesante Degalan™ P26, 150 g/l de 1,2-propilencarbonato, 150 g/l de alcohol bencílico como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

10 El Ejemplo de formulación 8 (no de acuerdo con la invención) es una formulación (composición) de concentrado emulsionable (EC) que contiene los herbicidas pinoxadén, clodinafop-propargilo y florasulam. La composición contiene 30 g/l de pinoxadén, 30 g/l clodinafop-propargilo, 7.5 g/l de florasulam, 7.5 g/l del protector cloquintocet-mexilo, 340 g/l de tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP) como un adyuvante incorporado, tres tensioactivos no iónicos, 42.5 g/l de espesante Degalan™ P26, 150 g/l de 1,2-propilencarbonato, 150 g/l de alcohol bencílico como un disolvente de alcohol y un disolvente de hidrocarburo aromático pesado.

**Composición de formulación para los Ejemplos de formulación 7 y 8**

<b>Materias primas (nombre comercial)</b>	<b>Materias primas (nombre químico) (y función)</b>	<b>Ejemplo de formulación 7: Contenido [% p/v + p/p]</b>	<b>Ejemplo de formulación 8: Contenido [% p/v + p/p]</b>
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	(un herbicida)	4.5% p/v (4.4335% p/p)	3% p/v (2.9412% p/p)
clodinafop-propargilo *	(un herbicida)	0	3% p/v (2.9412% p/p)
florasulam *	(un herbicida)	0.5% p/v (0.4926% p/p)	0.75% p/v (0.7353% p/p)
cloquintocet-mexilo * (elaborado por Syngenta)	(un protector)	1.125% p/v (1.1084% p/p)	0.75% p/v (0.7353% p/p)
8320 LM TOXIMUL™ (por ejemplo comercializado por Stepan Company); o, alternativamente, G-5004LD ATLAS™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS, Stepan Company)	copolímero de butanol de PO/EO (PO = óxido de propileno; EO = óxido de etileno) (CAS no. 9038-95-3) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	4% p/v (3.9409% p/p)	4% p/v (3.9216% p/p)
OEG 59 E SERVIROX™ (por ejemplo comercializado por Elementis Specialties); o, alternativamente, EL-620/LI ALKAMULS™ (por ejemplo comercializado por Rhodia)	producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (aceite de ricino etoxilado) (aprox. 30-44 EO) (CAS no. 61791-12-6) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	1.5% p/v (1.4778% p/p)	1.5% p/v (1.4706% p/p)
PE/L 64 SYNPERONIC™ (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (CAS no. 106392-12-5) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	2% p/v (1.9704% p/p)	2% p/v (1.9608% p/p)

ES 2 669 403 T3

DEGALAN™ P 26 (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato ** (un espesante)	4.25% p/v (4.1872% p/p)	4.25% p/v (4.1667% p/p)
TEHP SYNERGEN™ (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, o Hangzhou Qianyang Technology Co. Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato (un adyuvante incorporado)	34% p/v (33.4975% p/p)	34% p/v (33.3333% p/p)
1,2-propilencarbonato	(un disolvente)	15% p/v (14.7783% p/p)	15% p/v (14.7059% p/p)
alcohol bencílico	(un disolvente de alcohol)	15% p/v (14.7783% p/p)	15% p/v (14.7059% p/p)
200 ND SOLVESSO™ *** (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company, o Petrochem Carless Ltd.); o, alternativamente:  200 ND Aromatic™ o 200 Fluid (ND) Aromatic™ o 200 Fluid Sin Naftaleno Aromatic™ (por ejemplo de Exxon, EE.UU.), o 28 LNS CAROMAX™, o A 230/290 HYDROSOL™	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND))  (un disolvente aromático pesado)	remanente (hasta 100%)	remanente (hasta 100%)
Densidad de la formulación final medida a 23°C		1.0155 g/ml a 23°C	1.022 g/ml a 23°C

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido del ingrediente activo (IA) (% de pureza) de los materiales de partida pinoxidén, forasulam, cloquintocet-mexilo y (cuando está presente) clodinafop-propargilo utilizados.

5 \*\* Las propiedades de DEGALAN™ P 26 (un polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato) son: peso molecular 180000; temperatura de transición vítrea 66°C (Tg) (DIN 53 765); índice de viscosidad 55 cm<sup>3</sup>/g (DIN 51 562); viscosidad dinámica 150 mPa.s medida a 40% en metil etil cetona.

10 \*\*\* 200 ND Solvesso™ (comercializado por Exxon, Europa) típicamente tiene un porcentaje bajo (por ejemplo, aproximadamente 0.5%) de naftaleno (insustituido) (ND = sin naftaleno), y comprende también diferentes porcentajes de otros (por ejemplo, más altos) hidrocarburos aromáticos, y en particular típicamente comprende naftalenos sustituidos por alquilo(s) en donde el o los alquilos contienen 1, 2, 3 o 4 o más (por ejemplo, 1, 2 o 3) átomos de carbono en total. A modo de ejemplo solamente, ciertos lotes de 200 ND Solvesso™ han sido medidos por Syngenta (en 2010 o antes), comprobándose que comprenden, muy aproximadamente, los siguientes ingredientes: aproximadamente 0.5% de naftaleno, aproximadamente 14% a aproximadamente 22% de 1-metil-naftaleno, aproximadamente 14% a aproximadamente 32% de 2-metil-naftaleno, aproximadamente 21% a aproximadamente 25% de naftaleno C<sub>2</sub> (es decir, molécula o moléculas que contienen naftaleno + dos átomos de carbono adicionales, por ejemplo, etil-naftaleno y/o dimetil-naftaleno), aproximadamente 9% a aproximadamente 17% de naftaleno C<sub>3</sub>, 0% a aproximadamente 11% de naftaleno C<sub>4</sub> y/o más alto), aproximadamente 0.05% a aproximadamente 0.5% de bifenilo, 0% a aproximadamente 5% de benceno C<sub>4</sub>, y 0% a aproximadamente 3% de benceno C<sub>5</sub>; y típicamente estos ingredientes mencionados desde 75% a aproximadamente 97% en peso del 200 ND Solvesso™.

**Viscosidad cinemática de los Ejemplos de formulación 7 y 8**

Utilizando básicamente el método de medición de viscosidad cinemática divulgado en el Ejemplo de formulación 1 (con o sin variaciones menores del mismo; el reómetro o viscosímetro utilizado es de Anton Paar), se encontró que las viscosidades cinemáticas de estos Ejemplos de formulación eran como se describe a continuación. En cada caso, la viscosidad se midió a 40°C, pero la viscosidad cinemática se calculó entonces en base a las densidades medidas a 23°C (no 40°C):

Ejemplo de formulación 7 – Viscosidad cinemática 22.8 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculada en base a densidad medida de 1.0155 g/ml a 23°C) (referencia de laboratorio SMU3IL003).

Ejemplo de formulación 8 – Viscosidad cinemática 23.3 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculada en base a densidad medida de 1.022 g/ml a 23°C) (referencia de laboratorio SMU3IL003).

**Ejemplos de formulación 9, 10, 11 y 12 – y viscosidades cinemáticas**

Los Ejemplos de formulación 9 y 10 son básicamente iguales que los Ejemplos de formulación 7 y 8 respectivamente, excepto que se utilizó 3.75% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 (polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato) en lugar de 4.25% p/v.

Los Ejemplos de formulación 11 y 12 son básicamente iguales que los Ejemplos de formulación 7 y 8 respectivamente, excepto que se utilizó 4.0% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 (polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato) en lugar de 4.25% p/v.

Utilizando básicamente el método de medición de viscosidad cinemática divulgado en el Ejemplo de formulación 1 (con o sin variaciones menores del mismo; el reómetro o viscosímetro utilizado es de Anton Paar), se encontró que las viscosidades cinemáticas de estos Ejemplos de formulación eran como se muestra a continuación. En cada caso, la viscosidad se midió a 40°C, pero la viscosidad cinemática se calculó entonces en base a las densidades medidas a 23°C (no 40°C).

Ejemplo de formulación 9 (pinoxadén + florasulam + cloquintocet-mexilo + 3.75% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 + 1,2-propilencarbonato + alcohol bencílico, y otros ingredientes) – Las viscosidades cinemáticas para dos lotes son respectivamente 21.7 y 20.4 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculadas en base a densidades medidas para los 2 lotes de, respectivamente, 1.0158 y 1.0151 g/ml a 23°C) (referencias de laboratorio SMU3BL014 y SMU3HL001).

Ejemplo de formulación 11 (pinoxadén + florasulam + cloquintocet-mexilo + 4.0% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 + 1,2-propilencarbonato + alcohol bencílico, y otros ingredientes) – Las viscosidades cinemáticas para dos lotes son respectivamente 22.5 y 21.7 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculadas en base a densidades medidas para los 2 lotes de, respectivamente, 1.0184 y 1.0153 g/ml a 23°C) (referencias de laboratorio SMU2GL012 y SMU3IL002).

Ejemplo de formulación 10 (no de acuerdo con la invención) (pinoxadén + clodinafop-propargilo + florasulam + cloquintocet-mexilo + 3.75% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 + 1,2-propilencarbonato + alcohol bencílico, y otros ingredientes) – Las viscosidades cinemáticas para dos lotes son respectivamente 21.8 y 20.8 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculadas en base a densidades medidas para los 2 lotes de, respectivamente, 1.02144 y 1.02334 g/ml a 23°C) (referencias de laboratorio SMU3DL004 y SMU3HL001).

Ejemplo de formulación 12 (no de acuerdo con la invención) (pinoxadén + clodinafop-propargilo + florasulam + cloquintocet-mexilo + 4.0% p/v de espesante DEGALAN™ P 26 + 1,2-propilencarbonato + alcohol bencílico, y otros ingredientes) – La viscosidad cinemática es 22.2 mm<sup>2</sup>/segundo a 40°C (calculada en base a densidad medida de 1.0217 g/ml a 23°C) (referencia de laboratorio SMU3IL002).

**Ejemplo de formulación 13 (no de acuerdo con la invención) - Concentrado emulsionable que contiene pinoxadén, octanoato de bromoxinil, cloquintocet-mexilo, hexilenglicol, una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados, 2% p/v de espesante Degalan™ P26, TEHP y dos tensioactivos no iónicos**

Materias primas (nombre comercial)	Materias primas (nombre químico) (y función)	Ejemplo de formulación 13: Contenido [% p/v]
pinoxadén * (elaborado por Syngenta)	(un herbicida)	3
octanoato de bromoxinil *	(un herbicida)	18
cloquintocet-mexilo *	(un protector)	0.75

(elaborado por Syngenta)		
G-5004LD ATLAS <sup>TM</sup> (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS); u 8320 LM TOXIMUL <sup>TM</sup> (por ejemplo comercializado por Stepan Company)	copolímero de butanol de PO/EO (PO = óxido de propileno; EO = óxido de etileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	5
PE/L 64 SYNPERONIC <sup>TM</sup> (por ejemplo comercializado por Croda Chocques SAS)	copolímero en bloque de oxirano y metiloxirano (copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno) (un tensioactivo no iónico / emulsionante)	5
DEGALAN <sup>TM</sup> P 26 (por ejemplo comercializado por Evonik Röhm GmbH, Alemania)	polímero de perlas acrílicas basado en isobutil metacrilato ** (un espesante)	2
TEHP SYNERGEN <sup>TM</sup> (por ejemplo comercializado por Clariant GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, o Hangzhou Qianyang Technology Co. Ltd)	tris(2-etilhexil) fosfato (un adyuvante incorporado)	17
HEXILENGLICOL (por ejemplo comercializado por ARKEMA- Francia, Rhodia Geronazzo S.p.A)	2-metil-2,4-pentanodiol (hexilenglicol) (un disolvente de alcohol)	15
200 ND SOLVESSO <sup>TM</sup> (por ejemplo comercializado por DHC Solvent Chemie GmbH, ExxonMobil Chemical Central Europa GmbH, Exxon Chemical Company, o Petrochem Carless Ltd.); o, alternativamente, 200 ND AROMATIC <sup>TM</sup> (por ejemplo de Exxon, EE.UU.); o 28 LNS CAROMAX <sup>TM</sup> ; o A 230/290 HYDROSOL <sup>TM</sup>	mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (sin naftaleno (ND)) (un disolvente aromático pesado)	remanente (hasta 100%)
Densidad de la formulación final a 23°C		

\* Las cantidades se ajustaron de acuerdo con el contenido del ingrediente activo (IA) (% de pureza) de los materiales de partida pinoxadén, octanoato de bromoxinil y cloquintocet-mexilo utilizados.

**Ejemplo de formulación de referencia 14 – Concentrado emulsionable (EC) que contiene, entre otras cosas, pinoxadén, alcohol tetrahidrofurfurílico (THFA) como disolvente de alcohol, adyuvante TEHP, poliestireno como espesante y 1 tensioactivo no iónico y 1 aniónico.**

5

10

Los ingredientes son: 5% p/v de pinoxadén, 1.25% p/v de cloquintocet-mexilo, 5% p/v del producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno (es decir, aceite de ricino etoxilado) (presente en forma de OEG 59 E SERVIROX<sup>TM</sup>) (como tensioactivo no iónico), 2% p/v de dodecibencenosulfonato de calcio (lineal) (presente en forma de EVM63/B NANSA<sup>TM</sup> o EA 88 SERMUL<sup>TM</sup>) (como tensioactivo aniónico), 0.5% p/v de poliestireno (presente en forma de STYRON<sup>TM</sup> 666D CLEAR) (como espesante), 34% p/v de tris(2-etilhexil) fosfato ("TEHP", presente en forma de SYNERGEN<sup>TM</sup> TEHP) (como adyuvante incorporado), 18% p/v de (tetrahidrofuran-2-il)metanol (alcohol tetrahidrofurfurílico) (como disolvente de alcohol) y el resto (hasta 100% p/v) es una mezcla de hidrocarburos aromáticos pesados (como disolvente) (p. ej., presente en forma de 200 ND SOLVESSO<sup>TM</sup>).

**Ejemplo biológico 1 – Pruebas de campo de la eficacia sobre el Ejemplo de formulación 1**

El objetivo de estas pruebas de campo era confirmar el rendimiento del Ejemplo de formulación 1 a 0.6, 0.9 y 1.2 l/ha (equivalentes a 60, 45 y 30 g/ha de pinoxadén, respectivamente), aplicado post-emergencia (en el estadio de crecimiento BBCH 12-39 del cultivo) contra malezas gramíneas (*Alopecurus myosuroides*, *Apera Spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sp.*, *Avena sterilis*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium sp.*, *Phalaris brachystachys*, *Phalaris minor*, *Phalaris paradoxa* y/o *Phalaris sp.*) y comparar el rendimiento del Ejemplo de formulación 1 (que contiene, entre otras cosas, pinoxadén, hexilenglicol como el disolvente de alcohol, un espesante polimérico de isobutil metacrilato y tres tensioactivos no iónicos) con el Ejemplo de formulación de referencia 14 (que contiene, entre otras cosas, pinoxadén, alcohol tetrahidrofurfurílico como el disolvente de alcohol, poliestireno espesante y un tensioactivo no iónico y uno aniónico). Estas dos formulaciones se evaluaron en el campo en una amplia gama de especies de malezas gramíneas a lo largo de diferentes zonas europeas. Los datos resultantes respaldan que el nuevo Ejemplo de formulación 1 es sustancialmente equivalente al Ejemplo de formulación de referencia 14 en cuanto a la actividad herbicida post-emergencia contra las malezas gramíneas evaluadas.

Materiales y métodos

Los ensayos se llevaron a cabo en Bélgica, Alemania, Países Bajos, Francia, Italia, Lituania, Polonia, Portugal y España. Como norma general, el diseño de ensayo fue conforme al diseño de bloques completos al azar con tres replicados por tratamiento. Todas las medidas de agricultura de cultivos normales se aplicaron a las áreas de ensayo, conforme a los requisitos de los cultivos y de acuerdo con la buena práctica de la agricultura. Los ensayos incluían una gama de tipos de suelo y ubicaciones para determinar la tolerancia de los cultivos y la eficacia en una serie de variedades cultivadas de forma comercial, en un intervalo de condiciones. Todos los ensayos se efectuaron en regiones donde se cultivan normalmente cultivos de cereales y se presentan datos sobre malezas gramíneas que también son autóctonas del área cubierta. Los estadios de crecimiento de los cultivos y los niveles de infestación se registraron en el momento de la aplicación utilizando los códigos BBCH apropiados. El crecimiento de malezas en el momento de la aplicación se describe basándose en el estadio de desarrollo. Los estadios de crecimiento de los cultivos se describen utilizando la escala BBCH estándar. En todos los ensayos, la eficacia se evaluó conforme a las directrices de la EPPO (% de reducción de la biomasa visual, en comparación con el control no tratado).

Tabla: Información detallada que describe la aplicación primaveral en cultivos de cereales de invierno

Cultivo, estadio	Trigo de invierno, post-emergencia, hasta el BBCH 39 Cebada de invierno, post-emergencia, hasta el BBCH 39 Centeno de invierno, post-emergencia, hasta el BBCH 39 Triticale, post-emergencia, hasta el BBCH 39 Trigo duro, post-emergencia, hasta el BBCH 39
Tasa de aplicación	1.2 l/ha de Ejemplo de formulación 1 (un EC50) = 60 g de pinoxadén / ha 0.9 l/ha de Ejemplo de formulación 1 (un EC50) = 45 g de pinoxadén / ha 0.6 l/ha de Ejemplo de formulación 1 (un EC50) = 30 g de pinoxadén / ha 1x Post-emergencia a malezas y cultivo, cultivo entre BBCH 12-39
Frecuencia de uso Momento de la aplicación	
Malezas objetivo	Malezas gramíneas anuales

Aplicación primaveral en cereales de invierno – Resultados

Los datos demostraron que el Ejemplo de formulación 1 a las tasas de 0.6, 0.9 y 1.2 l/ha era equivalente a la eficacia de 0.6, 0.9 y 1.2 l/ha del Ejemplo de formulación de referencia 14 contra *Alopecurus myosuroides*, *Apera spica-venti*, *Avena fatua*, *Avena sp.*, *Avena sterilis*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Lolium sp.*, *Phalaris Brachystachys*, *Phalaris paradoxa* y *Phalaris sp.*

Tabla: resultados del control de malezas gramíneas resumidos en todos los países con 0.6, 0.9 y 1.2 l/ha del Ejemplo de formulación 1 y el Ejemplo de formulación de referencia 14 en la aplicación primaveral en cereales de invierno en las pruebas de eficacia (evaluación de control de la última valoración primaveral como % de reducción de biomasa visual, en comparación con el control no tratado, N = número de ensayos).

		Control en % medio en un intervalo de dosis del ejemplo de formulación 1 y el Ejemplo de formulación de referencia 14				
Objetivo	N	Tasa de dosificación l/ha (%)	Ejemplo 1 [%]		Ejemplo de ref. 14 [%]	
			Media	Mín/máx	Media	Mín/máx
<i>Alopecurus</i>	7	1.2 (100%)	94.7	81.7/100	94.2	85/100

ES 2 669 403 T3

<i>myosuroides</i>	4	0.9 (75%)	93.5	80/98.5	93.4	83.3/98.8
	3	0.6 (50%)	84.2	73.3/97	83.6	61.7/96.3
<i>Apera spica-venti</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	2	0.9 (75%)	98	96.3/99.7	98.9	98/99.7
	2	0.6 (50%)	93.2	91.7/94.7	91	86.7/95.3
<i>Avena fatua</i>	1	1.2 (100%)	100	100/100	100	100/100
	5	0.9 (75%)	96.3	90/100	97.3	95/100
	2	0.6 (50%)	97	94/100	98.65	97.3/100
<i>Avena sp.</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	1	0.9 (75%)	88.3	88.3/88.3	76.7	76.7/76.7
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Avena sterilis</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	2	0.9 (75%)	100	100/100	99.2	98.3/100
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Lolium multiflorum</i>	4	1.2 (100%)	90.8	65/100	93.9	64/100
	5	0.9 (75%)	95.5	88.3/100	93.3	80/100
	3	0.6 (50%)	87.2	68.3/100	87	80/100
<i>Lolium rigidum</i>	4	1.2 (100%)	66.6	41.7/96.3	71.9	53.3/94.3
	1	0.9 (75%)	97.3	97.3/97.3	96.7	96.7/96.7
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Lolium sp.</i>	1	1.2 (100%)	60	60/60	40	40/40
	-	0.9 (75%)	-	-	-	-
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Phalaris brachystachys</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	1	0.9 (75%)	100	100/100	98.3	98.3/98.3
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Phalaris paradoxa</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	4	0.9 (75%)	97.3	90/100	99.8	99.3/100
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-
<i>Phalaris sp.</i>	-	1.2 (100%)	-	-	-	-
	2	0.9 (75%)	88.4	86.7/90	87.7	85.3/90
	-	0.6 (50%)	-	-	-	-

**REIVINDICACIONES**

1. Un concentrado emulsionable que comprende una mezcla de:
  - (a) pinoxadén;
  - (b) un polímero de isobutil metacrilato; y
- 5 (c) un sistema disolvente que comprende:
  - (c1) un disolvente de alcohol que comprende hexilenglicol (2-metil-2,4-pentanodiol), alcohol bencílico, o una mezcla de estos dos alcoholes; y
  - (c2) un disolvente que comprende una mezcla de naftalenos sustituidos por grupos alquilo, en donde dichos grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono en total.
- 10 2. Un concentrado emulsionable, tal como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el polímero de isobutil metacrilato (b) está presente en una cantidad de 0.5% a 7% en peso del concentrado emulsionante.
3. Un concentrado emulsionable, tal como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el disolvente de alcohol (c1) está presente en una cantidad de 5% a 50% en peso del concentrado emulsionable.
- 15 4. Un concentrado emulsionable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en el disolvente (c2) los naftalenos sustituidos por grupos alquilo están presentes en un total de 50% a 100% en peso del disolvente (c2).
5. Una composición agroquímica líquida de concentrado emulsionable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la relación en peso entre el disolvente (c2) y el disolvente de alcohol (c1) es de 2.5 : 1 a 0.7 : 1.
- 20 6. Un concentrado emulsionable, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende adicionalmente uno o más emulsionantes y/o tensioactivos presentes en un total de 0.5% a 35% en peso del concentrado emulsionable.
7. Un concentrado emulsionable, tal como se reivindica en la reivindicación 6, que comprende adicionalmente de 0.5% a 30% de pinoxadén en peso del concentrado emulsionable.