(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 739 540**

(51) Int. CI.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 47/36 (2006.01)
A01N 59/04 (2006.01)
A01N 59/26 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2015 PCT/EP2015/080844**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16102499**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2015 E 15813079 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3236749**

(54) Título: **Composiciones herbicidas que contienen tribenurón líquido**

(30) Prioridad:

22.12.2014 EP 14199867

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2020

(73) Titular/es:

MITSUI AGRISCIENCE INTERNATIONAL S.A./N.V. (50.0%)
Molesworth House, 1-2 South Frederick Street
Dublin D02 N820, IE y
BATTELLE UK LIMITED (50.0%)

(72) Inventor/es:

EGAN, OLIVER y
GOLDSMITH, ANDREW

(74) Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

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

Composiciones herbicidas que contienen tribenurón líquido

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones herbicidas líquidas que comprenden un sistema de disolventes no acuosos, al menos un herbicida de sulfonilurea seleccionado de tribenurón o sales o ésteres del mismo; y al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales en los que la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al. La invención también se refiere al uso de una sal inorgánica de este tipo para mejorar la estabilización química de tribenurón o sales o ésteres del mismo en composiciones líquidas que comprenden sistemas de disolventes no acuosos.

2. Antecedentes de la invención

Los usuarios finales normalmente prefieren composiciones herbicidas líquidas sobre composiciones sólidas ya que son más fáciles de manipular en las operaciones de medida, bombeo, dilución y dispersión en agua y pulverización y también presentan generalmente una eficacia biológica superior. Las formulaciones líquidas típicas incluyen formulaciones con base de aceite tales como dispersiones de aceite (OD), concentrados emulsionables (EC) y concentrados solubles (SL) en los que uno o más principios activos se disuelven en y/o se suspenden en los medios líquidos de la formulación.

Las sulfonilureas son una clase importante y bien conocida de herbicidas que comprende más de 30 principios activos que se usan ampliamente para controlar una gama de gramíneas y malezas de hoja ancha perennes y anuales en una amplia variedad de cultivos hortícolas y agrícolas, así como en situaciones de no cultivo, pastos y césped. Sin embargo, las sulfonilureas se sabe que son inestables ya que tienen tendencia a hidrolizarse a través de la escisión del puente de sulfonilurea. Mientras que esta inestabilidad se considera a veces favorable en cuanto a lograr bajos residuos en suelo de estos compuestos, plantea serios problemas comercialmente con respecto a la estabilidad de almacenamiento de los productos formulados. Además, algunos herbicidas de sulfonilurea también son propensos a degradación debido a incompatibilidades químicas cuando otros componentes herbicidas se incorporan en la formulación. Esto hace el desarrollo de formulaciones líquidas que comprenden herbicidas de sulfonilurea y componentes herbicidas adicionales incluso más difícil.

Mientras que las formulaciones herbicidas líquidas tales como dispersiones de aceite han estado comercialmente disponibles desde hace mucho tiempo (con patentes anteriores que datan de los años 80 y 90 tales como los documentos GB 2.059.773 y US 5.707.928), la inestabilidad química inherente de herbicidas de sulfonilurea ha limitado su uso generalizado en formulaciones líquidas. En cambio, se formulan normalmente compuestos de sulfonilurea como polvos, gránulos y comprimidos (por ejemplo véanse los documentos EP 0 764 404 A1, WO 98/34482 A1, WO 93/13658 A1 y WO 02/17718 A1). Sin embargo, algunos esfuerzos para estabilizar formulaciones líquidas de herbicidas de sulfonilurea se han descrito en la técnica.

Por ejemplo, el documento US 2006/0276337 A1 (Bayer CropScience GmbH) describe un concentrado de suspensión de aceite que comprende uno o más compuestos de piridilsulfonilurea suspendidos en uno o más disolventes orgánicos opcionalmente con una sal de sulfosuccinato. Se informa que las suspensiones de aceite son estables al almacenamiento pero no se proporciona ninguna medición cuantitativa con respecto a la estabilidad.

El documento WO 2007/027863 A2 (E.I. du Pont de Nemours & Co.) también se refiere al abastecimiento de composiciones líquidas que contienen sulfonilurea estables y describe un concentrado de suspensión de aceite que comprende uno o más herbicidas de sulfonilurea, adicionalmente uno o más ésteres de ácidos grasos de alcanoles C_1-C_4 y un lignosulfonato. Se encontró que la estabilidad de estas composiciones variaba dependiendo de la sulfonilurea que se usaba. Aunque el documento se refiere al abastecimiento de composiciones estables, hasta el 66,5% de tribenurón-metilo se perdió tras sólo una semana de almacenamiento a 40ºC.

El documento US 5.731.264 (ISP Investments Inc.) describe un concentrado emulsionable líquido que comprende una sulfonilurea y una mezcla de tensioactivos aniónicos y no iónicos disueltos en un disolvente seleccionado de gamma-butirolactona, propilenglicol o carbonato de propileno o mezclas de los mismos. Las formulaciones obtenidas, que comprenden metsulfurón-metilo que se considera que es de estabilidad promedio, se informa que tienen una semivida de 5,8 días a 52ºC. Tras 5 días, se perdió entre el 25-30% del metsulfurón-metilo dependiendo del disolvente seleccionado.

El documento WO 2008/155108 A2 (GAT Microencapsulation AG) describe suspensiones de aceite de sulfonilureas y compuestos de silano organomodificados que al parecer son estables cuando se almacenan en condiciones de almacenamiento aceleradas comparativamente suaves de 35ºC durante 15 días. En el documento WO 2009/152827 A2 (también de GAT Microencapsulation AG) se usan las condiciones de almacenamiento aceleradas más usuales de 54ºC durante dos semanas pero en este documento no se informa de la estabilidad química de la sulfonilurea en los concentrados de suspensión.

El documento EP 0554015 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) describe una suspensión con base de aceite estabilizada químicamente, que comprende N-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)aminocarbonil-3-dimetilaminocarbonil-2-piridinsulfonamida y/o su sal como un componente herbicida eficaz, urea, un aceite vegetal y/o aceite mineral, un tensioactivo y, opcionalmente otros componentes tales como un componente herbicida adicional, un espesante, un disolvente y otros adyuvantes. Según este documento, se añade urea para suprimir la descomposición del componente herbicida eficaz y para proporcionar una suspensión con base de aceite estabilizada químicamente.

El documento GB 2496643 A (Rotam Agrochem International Company Ltd.) se dirige a mejorar el concentrado de suspensión descrito en el documento EP 0554015 A1. Este documento se refiere a piridinsulfonamidas (es decir piridilsulfonilureas) y enseña a añadir un poliéter-polisiloxano a la composición para contrarrestar la supuesta difusión y dispersabilidad en agua pobre producida por la adición de urea u otros estabilizadores a un concentrado de suspensión.

El documento EP 0 124 295 A2 (E.I. du Pont de Nemours & Co.) informa de que las suspensiones acuosas de sulfonilureas pueden estabilizarse por la presencia de sales de amonio, de amonio sustituido o de metales alcalinos de ácido carboxílico o ácido inorgánico siempre que las sales presenten propiedades de pH y solubilidad específicas. Se dice que las sales a modo de ejemplo son hidrogenofosfato de diamonio, acetato de amonio, acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio o tiocianato de sodio.

El documento WO 03/051114 A1 (ISP Investments Inc.) se refiere al aumento de la vida útil de almacenamiento de una microemulsión de aceite en agua que contiene un compuesto de tipo aza biológicamente activo. La microemulsión de aceite en agua contiene desde el 90 hasta el 99,99% en peso de agua. Se dice que la vida útil se prolonga mediante la adición de un agente de tamponamiento a la emulsión. El agente de tamponamiento es un agente de tamponamiento alcalino tal como una sal de Na, K y/o NH_4 inorgánica de un fenol, un polifenol o un ácido débil; una alcanolamina; una sal de poliamina de un ácido débil o una mezcla de estos agentes de tamponamiento. No se proporcionan datos de estabilidad para ninguna formulación que contiene sulfonilurea.

El documento WO 2013/174833 A1 (Bayer CropScience AG) describe una formulación de dispersión de aceite de sal de sodio de yodosulfurón-metilo que comprende hidroxiestearatos, en particular hidroxiestearato de litio como espesante y estabilizador para la sulfonilurea.

A pesar de la técnica disponible descrita anteriormente, sólo un pequeño número de las sulfonilureas intrínsecamente más estables tales como nicosulfurón, bensulfurón-metilo y mesosulfurón-metilo se ha incorporado en formulaciones líquidas comercialmente exitosas. A pesar de su extensa presencia en el mercado, todavía no hay disponibles formulaciones líquidas de muchas sulfonilureas importantes incluyendo tribenurón-metilo, tifensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, rimsulfurón y sulfosulfurón. Existe una clara necesidad de un sistema de formulación mejorado para suministrar de manera confiable formulaciones líquidas de estabilidad química mejorada para una gama más amplia de sulfonilureas y para mezclas coformuladas de sulfonilureas con herbicidas no de sulfonilurea.

3. Sumario de la invención

La presente invención se basa en el hallazgo sorprendente de que la estabilidad química de muchas sulfonilureas en composición líquida que comprende un sistema de disolventes no acuosos puede mejorarse incorporando una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales en la composición.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a composiciones herbicidas líquidas que comprenden: un sistema de disolventes no acuosos; al menos un herbicida de sulfonilurea seleccionado de tribenurón o sales o ésteres del mismo; y al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales en las que la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al. La sal inorgánica preferiblemente comprende un metal seleccionado de Na, K, Ca, Mg o Al. Las sales inorgánicas preferidas son Na_3PO_4, K_3PO_4, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$ y Na_2CO_3. La presente invención es adecuada para estabilizar químicamente composiciones líquidas que comprenden uno, dos, tres, cuatro o más compuestos de sulfonilurea diferentes.

La composición herbicida líquida se formula preferiblemente como una dispersión de aceite (OD), un concentrado dispersable (DC), un concentrado emulsionable (EC) o un concentrado soluble (SL). Al menos una sulfonilurea seleccionada de tribenurón o sales o ésteres del mismo se disuelve, se suspende o se contiene de otra manera en el sistema de disolventes no acuosos. Al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales, en la que la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al, se disuelve, se suspende o se contiene de otra manera en el sistema de disolventes no acuosos.

La composición herbicida líquida de la invención puede comprender uno o más herbicidas no de sulfonilurea que se suspenden, se disuelven o se contienen de otra manera en el sistema de disolventes no acuosos. La presente invención es particularmente adecuada para mejorar la estabilidad química de tribenurón o sales o ésteres del mismo en presencia de un herbicida no de sulfonilurea que deteriora normalmente su estabilidad química.

La composición herbicida líquida puede comprender uno o más fitoprotectores. La composición herbicida líquida también puede comprender coformulantes tales como tensioactivos, particularmente tensioactivos no iónicos.

La invención también se refiere al uso de una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales para mejorar la estabilización química de tribenurón o sales o ésteres del mismo en una composición líquida que comprende un sistema de disolventes no acuosos, en la que la sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al.

4. Descripción detallada de la invención

4.1 Observaciones generales

Tal como se usan en el presente documento, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de los mismos, se pretende que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, una composición que comprende una lista de componentes no se limita necesariamente sólo a esos componentes pero puede incluir otros componentes que no se enumeren expresamente o inherentes a una composición de este tipo. Es decir, los términos “comprende”, “que comprende”, “incluye”, “que incluye”, “tiene”, “que tiene” o cualquier otra variación de los mismos también cubre la realización divulgada que no tiene componentes adicionales (es decir que consiste en esos componentes). A modo de ejemplo, una composición que comprende una sulfonilurea, una sal inorgánica, un disolvente orgánico y un tensioactivo divulga la composición con sólo estos cuatro componentes así como composiciones que comprenden estos cuatro componentes junto con otros componentes no mencionados.

Además, los artículos indefinidos “un” y “una” que preceden a un elemento o componente de la invención se pretende que sean no restrictivos con respecto al número de casos (es decir sucesos) del elemento o componente. Por tanto “un” o “una” deben leerse para incluir uno o al menos uno, y la forma singular de la palabra del elemento o componente también incluye el plural a menos que se quiera decir obviamente que el número es singular. A modo de ejemplo, la referencia a una composición que comprende un tensioactivo debe entenderse que significa que la composición comprende uno o al menos un tensioactivo a menos que se especifique lo contrario.

Además, cuando un aspecto de la invención se describe como que es ‘preferido’, debe entenderse que este aspecto preferido de la invención puede combinarse con otros aspectos preferidos de la invención. Como un ejemplo, si se describe tribenurón-metilo en una lista de sulfonilureas preferidas, acetato de isobornilo se describe en una lista de disolventes orgánicos preferidos y poliarilfenol etoxilado en una lista de tensioactivos preferidos, entonces la presente divulgación debe tomarse como una divulgación de una composición que incorpora estos componentes preferidos.

4.2 Composición líquida

La composición herbicida de la invención es un líquido. Por “líquido” se entiende que la composición toma la forma de un líquido a una temperatura y presión habitual. Las composiciones líquidas adecuadas que pueden usarse en la presente invención incluyen las formulaciones con base de aceite líquidas definidas en el “Catalogue of pesticide formulation types and international coding system”, monografía técnica n.º 2, 6ª Ed. mayo de 2008, CropLife International. Las composiciones líquidas a modo de ejemplo para su uso en la presente invención incluyen un concentrado dispersable (DC), un concentrado emulsionable (EC), la(s) parte(s) líquida(s) de un paquete combinado sólido/líquido (KK) o líquido/líquido (KL), una dispersión de aceite (OD), un concentrado que puede fluir miscible en aceite (DE), un líquido miscible en aceite (OL), un concentrado soluble con base de aceite (SL), un aceite de difusión (SO), un líquido de volumen ultra bajo con base de aceite (UL) o suspensión (SU), o cualquier otro líquido con base de aceite aún no diseñado por un código específico en la monografía de CropLife (AL). De estas, se prefieren dispersiones de aceite (OD), concentrados dispersables (DC), concentrados emulsionables (EC) y concentrados solubles con base de aceite (SL). Estas y otras formulaciones se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en “Pesticide Formulations” (1973) de Wade van Valquenburg y “New Trends in Crop Protection Formulations” (2013) editado por Alan Knowles.

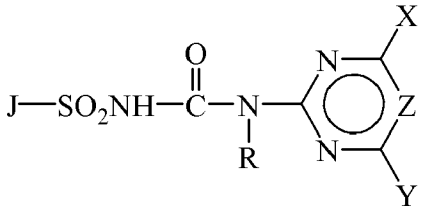
La invención es particularmente adecuada para mejorar la estabilidad química de tribenurón o sales o ésteres del mismo en dispersiones de aceite (OD), concentrados emulsionables (EC) y concentrados solubles (SL). Por consiguiente, estos tipos de formulación son los más preferidos para la presente invención. El término “dispersión de aceite” debe entenderse como un concentrado de dispersión basado en un disolvente no acuoso en el que se suspenden uno o más compuestos activos sólidos y en el que se disuelven opcionalmente además principios activos en el disolvente no acuoso. En una realización al menos un tribenurón o sales o ésteres del mismo se suspende en el sistema de disolventes no acuosos. Compuestos de sulfonilurea adicionales pueden cosuspenderse y/o disolverse en el sistema de disolventes no acuosos. Además del tribenurón o sales o ésteres del mismo, uno o más compuestos herbicidas no de sulfonilurea pueden suspenderse y/o disolverse en el sistema de disolventes no acuosos. Preferiblemente la sal inorgánica también se suspende en el sistema de disolventes no acuosos.

En ausencia de cualquier indicación en contrario, los términos “suspendido” y “disuelto” toman su significado habitual

en este campo técnico. Si un compuesto se suspende o disuelve puede determinarse a temperatura y presión habitual. Para evitar cualquier duda, el término “suspendido” puede tomarse como que significa que el 80% en peso o más, preferiblemente el 90% en peso o más, incluso más preferiblemente el 95% en peso o más del compuesto en cuestión se suspende dentro de la composición líquida mientras que el término “disuelto” puede tomarse como que significa que el 90% en peso o más, preferiblemente el 95% en peso o más, incluso más preferiblemente el 99% en peso o más del compuesto en cuestión se disuelve en la composición líquida.

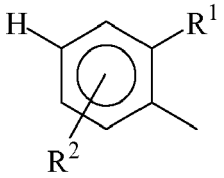
4.3 Sulfonilurea

La composición líquida de la presente invención comprende tribenurón o sales o ésteres del mismo. La composición líquida puede comprender tribenurón-metilo y otra sulfonilurea. La otra sulfonilurea no se limita particularmente y puede ser cualquier sulfonilurea herbicida conocida en la técnica o descrita en la bibliografía de patentes. Por ejemplo, la sulfonilurea puede seleccionarse de las sulfonilureas enumeradas en la 16ª edición de “The Pesticide Manual” (ISBN-10: 190139686X). A modo de una estructura general, la sulfonilurea puede ser un compuesto según la fórmula (I) tal como se describe en el documento WO 2007/027863 A2 (E.I. DuPont De Nemours and Company):

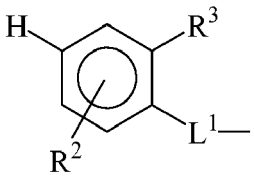


Fórmula (I)

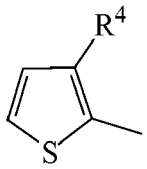
en la que J es $R^{13}SO_2N(CH_3)$- o J se selecciona del grupo que consiste en



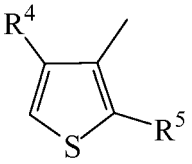
J-1



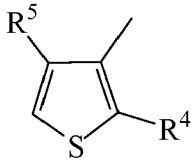
J-2



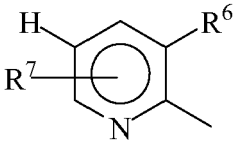
J-3



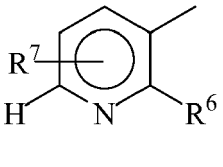
J-4



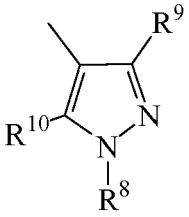
J-5



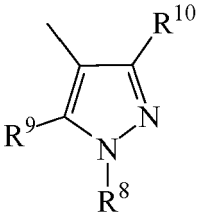
J-6



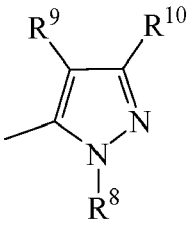
J-7



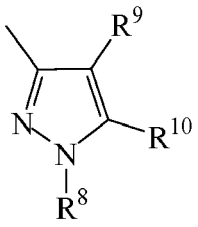
J-8



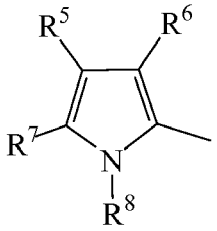
J-9



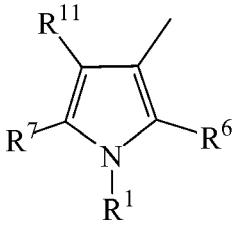
J-10



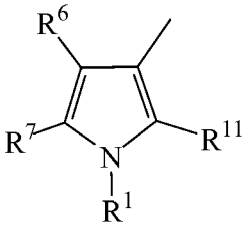
J-11



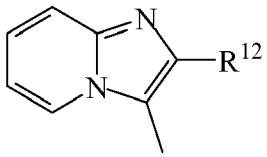
J-12



J-13



J-14



J-15

;

y en las que:

R es H o CH_3;

R^1 es F, Cl, Br, NO_2, alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, cicloalquilo C_3-C_4, haloalquenilo C_2-C_4, alcoxilo C_1-C_4, haloalcoxilo C_1-C_4, alcoxialcoxilo C_2-C_4, CO_2R^{14}, $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$, CH_2CN o L;

R^2 es H, F, Cl, Br, I, CN, CH_3, OCH_3, SCH_3, CF_3 u OCF_2H;

R^3 es Cl, NO_2, CO_2CH_3, $CO_2CH_2CH_3$, $C(O)CH_3$, $C(O)CH_2CH_3$, C(O)-ciclopropilo, $SO_2N(CH_3)_2$, SO_2CH_3, $SO_2CH_2CH_3$, OCH_3 o OCH_2CH_3;

R^4 es alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_2, alcoxilo C_1-C_2, haloalquenilo C_2-C_4; F, Cl, Br, NO_2, CO_2R^{14}, $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ o L;

R^5 es H, F, Cl, Br o CH_3;

R^6 es alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituido con 0-3 F, 0-1 Cl y 0-1 alcoxiacetiloxilo C_3-C_4, o R^6 es alcoxilo C_1-C_2, haloalquenilo C_2-C_4, F, Cl, Br, CO_2R^{14}, $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ o L;

R^7 es H, F, Cl, CH_3 o CF_3;

R^8 es H, alquilo C_1-C_3 o piridilo;

R^9 es alquilo C_1-C_3, alcoxilo C_1-C_2, F, Cl, Br, NO_2, CO_2R^{14}, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, OCF_2H, $C(O)R^{20}$, haloalquenilo C_2-C_4 o L;

R^{10} es H, Cl, F, Br, alquilo C_1-C_3 o alcoxilo C_1-C_2;

R^{11} es H, alquilo C_1-C_3, alcoxilo C_1-C_2, haloalquenilo C_2-C_4, F, Cl, Br, CO_2R^{14}, $C(O)NR^{15}R^{16}$, $SO_2NR^{17}R^{18}$, $S(O)_nR^{19}$, $C(O)R^{20}$ o L;

R^{12} es halógeno, alquilo C_1-C_4 o alquilsulfonilo C_1-C_3;

R^{13} es alquilo C_1-C_4;

R^{14} se selecciona del grupo que consiste en alilo, propargilo, oxetan-3-ilo y alquilo C_1-C_3 opcionalmente sustituido con al menos un miembro independientemente seleccionado de halógeno, alcoxilo C_1-C_2 y CN;

R^{15} es H, alquilo C_1-C_3 o alcoxilo C_1-C_2;

R^{16} es alquilo C_1-C_2;

R^{17} es H, alquilo C_1-C_3, alcoxilo C_1-C_2, alilo o ciclopropilo;

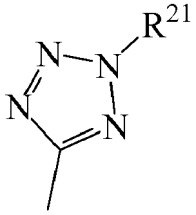
R^{18} es H o alquilo C_1-C_3;

R^{19} es alquilo C_1-C_3, haloalquilo C_1-C_3, alilo o propargilo;

R^{20} es alquilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4 o cicloalquilo C_3-C_5 opcionalmente sustituido con halógeno;

n es 0, 1 ó 2;

L es



L^1 es CH_2, NH u O;

R^{21} se selecciona del grupo H y alquilo C_1-C_3;

X se selecciona del grupo H, alquilo C_1-C_4, alcoxilo C_1-C_4, haloalcoxilo C_1-C_4, haloalquilo C_1-C_4, haloalquiltio C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, halógeno, alcoxialquilo C_2-C_5, alcoxialcoxilo C_2-C_5, amino, alquilamino C_1-C_3 y di(alquil C_1-C_3)amino;

Y se selecciona del grupo H, alquilo C_1-C_4, alcoxilo C_1-C_4, haloalcoxilo C_1-C_4, alquiltio C_1-C_4, haloalquiltio C_1-C_4, alcoxialquilo C_2-C_5, alcoxialcoxilo C_2-C_5, amino, alquilamino C_1-C_3, di(alquil C_1-C_3)amino, alqueniloxilo C_3-C_4, alquiniloxilo C_3-C_4, alquiltioalquilo C_2-C_5, alquilsulfinilalquilo C_2-C_5, alquilsulfonilalquilo C_2-C_5, haloalquilo C_1-C_4, alquinilo C_2-C_4, cicloalquilo C_3-C_5, azido y ciano; y

Z se selecciona del grupo CH y N;

siempre que (i) cuando uno o ambos de X e Y es haloalcoxilo C_1, entonces Z es CH; y (ii) cuando X es halógeno, entonces Z es CH e Y es OCH_3, OCH_2CH_3, $N(OCH_3)CH_3$, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$ o CF_2H.

En la fórmula (I) anterior, el término “alquilo”, usado o bien solo o bien en palabras compuestas tales como “alquiltio” o “haloalquilo” incluye un alquilo ramificado o de cadena lineal, tal como, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, o los diferentes isómeros de butilo; “cicloalquilo” incluye, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo y ciclopentilo; “alquenilo” incluye alquenos ramificados o de cadena lineal tales como etenilo, 1-propenilo, 2-propenilo, y los diferentes isómeros de butenilo; “alquenilo” también incluye polienos tales como 1,2-propadienilo y 2,4-butadienilo; “alquinilo” incluye alquinos ramificados o de cadena lineal tales como etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo y los diferentes isómeros de butinilo; “alquinilo” también puede incluir restos que se componen de enlaces triples múltiples tales como 2,5-hexadiinilo; “alcoxilo” incluye, por ejemplo, metoxilo, etoxilo, n-propiloxilo, isopropiloxilo y los diferentes isómeros de butoxilo; “alcoxialquilo” indica sustitución de alcoxilo sobre alquilo y los ejemplos incluyen CH_3OCH_2, $CH_3OCH_2CH_2$, $CH_3CH_2OCH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_2$ y $CH_3CH_2OCH_2CH_2$; “alcoxialcoxilo” indica sustitución de alcoxilo sobre alcoxilo; “alqueniloxilo” incluye restos de alqueniloxilo ramificados o de cadena lineal y los ejemplos incluyen $H_2C{=}CHCH_2O$, $(CH_3)CH{=}CHCH_2O$ y $CH_2{=}CHCH_2CH_2O$; “alquiniloxilo” incluye restos de alquiniloxilo ramificados o de cadena lineal y los ejemplos incluyen $HC{\equiv}CCH_2O$ y $CH_3C{\equiv}CCH_2O$; “alquiltio” incluye restos de alquiltio ramificados o de cadena lineal tales como metiltio, etiltio y los diferentes isómeros de propiltio; “alquiltioalquilo” indica sustitución de alquiltio sobre alquilo y los ejemplos incluyen CH_3SCH_2, $CH_3SCH_2CH_2$, $CH_3CH_2SCH_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2SCH_2$ y $CH_3CH_2SCH_2CH_2$; “alquilsulfinilalquilo” y “alquilsulfonilalquilo” incluyen los correspondientes sulfóxidos y sulfonas, respectivamente; otros sustituyentes tales como “alquilamino”, “dialquilamino” se definen de manera análoga.

En la fórmula (I) anterior el número total de átomos de carbono en un grupo sustituyente se indica por el prefijo “C_i-C_j” en el que i y j son números desde 1 hasta 5. Por ejemplo, alquilo C_1-C_4 designa de metilo a butilo, incluyendo los diversos isómeros. Como ejemplos adicionales, alcoxialquilo C_2 designa CH_3OCH_2; alcoxialquilo C_3 designa, por ejemplo, $CH_3CH(OCH_3)$, $CH_3OCH_2CH_2$ o $CH_3CH_2OCH_2$; y alcoxialquilo C_4 designa los diversos isómeros de un grupo alquilo sustituido con un grupo alcoxilo que contiene un total de cuatro átomos de carbono, incluyendo los ejemplos $CH_3CH_2CH_2OCH_2$ y $CH_3CH_2OCH_2CH_2$.

En la fórmula (I) anterior el término “halógeno”, bien solo o bien en palabras compuestas tales como “haloalquilo”,

incluye flúor, cloro, bromo o yodo. Además, cuando se usa en palabras compuestas tales como “haloalquilo”, dicho alquilo puede estar parcial o totalmente sustituido con átomos de halógeno que pueden ser el mismo o diferentes. Los ejemplos de “haloalquilo” incluyen F_3C, $ClCH_2$, CF_3CH_2 y CF_3CCl_2. Los términos “haloalcoxilo”, “haloalquiltio”, y similares, se definen de manera análoga al término “haloalquilo”. Los ejemplos de “haloalcoxilo” incluyen CF_3O, CCl_3CH_2O, $HCF_2CH_2CH_2O$ y CF_3CH_2O. Los ejemplos de “haloalquiltio” incluyen CCl_3S, CF_3S, CCl_3CH_2S y $ClCH_2CH_2CH_2S$.

Para esta invención, las sulfonilureas preferibles según la fórmula (I) incluyen aquellas donde X se selecciona del grupo alquilo C_1-C_4, alcoxilo C_1-C_4, haloalcoxilo C_1-C_4, halógeno, di(alquil C_1-C_3)amino e Y se selecciona del grupo alquilo C_1-C_4, alcoxilo C_1-C_4 y haloalcoxilo C_1-C_4. Más preferiblemente, X se selecciona de CH_3, OCH_3, Cl, $OCHF_2$ y $N(CH_3)_2$ e Y se selecciona de CH_3, OCH_3, $OCHF_2$ y OCH_2CF_3.

Las sulfonilureas preferibles según la fórmula (I) también incluyen aquellas donde J es J-1, R^1 es Cl, CO_2CH_3, $CO_2C_2H_5$, $CH_2CH_2CF_3$ o OCH_2CH_2Cl, y R^2 es H; J es J-1, R^1 es CO_2CH_3, y R^2 es CH_3; J es J-2, R^3 es $CO_2C_2H_5$, OCH_2CH_3, o COC_3-cicloalquilo, L^1 es CH_2, O o NH, y R^2 es H; J es J-5, R^4 es CO_2CH_3, y R^5 es H; J es J-6, R^6 es $CON(CH_3)_2$, $SO_2CH_2CH_3$ o CF_3, y R^7 es H; J es J-10, R^8 es CH_3, R^9 es CO_2CH_3 y R^{10} es Cl.

Para el propósito de esta invención, la sulfonilurea según la fórmula (I), o cualquiera de las sulfonilureas a modo de ejemplo mencionadas en el presente documento, debe entenderse como el significado de todas las formas de uso habituales en este campo técnico, tales como ácidos, ésteres, sales e isómeros. En esta invención la sal incluye sales de adición de ácido con ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácidos bromhídrico, clorhídrico, nítrico, fosfórico, sulfúrico, acético, butírico, fumárico, láctico, maleico, malónico, oxálico, propiónico, salicílico, tartárico, 4-toluenosulfónico o valérico. También se incluyen sales formadas con bases orgánicas (por ejemplo, piridina, amoniaco, o trietilamina) o bases inorgánicas (por ejemplo, hidruros, hidróxidos, o carbonatos de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio o bario). Las sales preferidas de las sulfonilureas según la fórmula (I), o las sulfonilureas a modo de ejemplo mencionadas en el presente documento, incluyen litio, sodio, potasio, trietilamonio y sales de amonio cuaternario. Los ésteres preferidos para el propósito de esta invención son los ésteres alquílicos, en particular los ésteres C_1-C_{10}-alquílicos, tales como ésteres metílicos y etílicos.

Otras sulfonilureas a modo de ejemplo según la fórmula (I) que pueden usarse para esta invención incluyen:

amidosulfurón-(N-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-N-metilmetanosulfonamida),

azimsulfurón-(N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]-carbonil]-1-metil-4-(2-metil-2H-tetrazol-5-il)-1H-pirazol-5-sulfonamida),

bensulfurón-metil-(2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]-sulfonil]metil]benzoato de metilo),

clorimurón-etil-(2-[[[[(4-cloro-6-metoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato de etilo),

clorsulfurón-(2-cloro-N-[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencenosulfonamida),

cinosulfurón-(N-[[(4,6-dimetoxi-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]-2-(2-metoxietoxi)-bencenosulfonamida),

ciclosulfamurón-(N-[[[2-(ciclopropilcarbonil)fenil]amino]-sulfonil]-N^1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea),

etametsulfurón-metil-(2-[[[[[4-etoxi-6-(metilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]amino]-sulfonil]benzoato de metilo),

etoxisulfurón-([[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]carbonil]sulfamato de 2-etoxifenilo),

flazasulfurón-(N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-3-(trifluorometil)-2-piridinsulfonamida),

flucetosulfurón-(1-[3-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)-amino]carbonil]amino]sulfonil]-2-piridinil]-2-fluoropropilmetoxiacetato),

flupirsulfurón-metil-((2-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-6-(trifluorometil)-3-piridincarboxilato de metilo),

foramsulfurón-(2-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-4-(formilamino)-N,N-dimetilbenzamida),

halosulfurón-metil-(3-cloro-5-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxilato de metilo),

imazosulfurón-(2-cloro-N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]-carbonil]imidazo[1,2-a]piridin-3-sulfonamida),

yodosulfurón-metil-(4-yodo-2-[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato de metilo),

iofensulfurón-(2-yodo-N-[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencenosulfonamida),

mesosulfurón-metil-(2-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]-sulfonil]-4-[[(metilsulfonil)amino]metil]benzoato de metilo),

metazosulfurón-(3-cloro-4-(5,6-dihidro-5-metil-1,4,2-dioxazin-3-il)-N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-1-metil-1H-pirazol-5-sulfonamida),

metsulfurón-metil-(2-[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato de metilo),

nicosulfurón-(2-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-N,N-dimetil-3-piridincarboxamida),

ortosulfamuron-(2-[[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]amino]-N,N-dimetilbenzamida),

oxasulfurón-(2-[[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato de 3-oxetanilo),

primisulfurón-metil-(2-[[[[[4,6-bis(trifluorometoxi)-2-pirimidinil]amino]carbonil]amino]sulfonil]benzoato de metilo),

prosulfurón-(N-[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]-2-(3,3,3-trifluoropropil)bencenosulfonamida),

pirazosulfurón-etil-(5-[[[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxilato de etilo),

rimsulfurón-(N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-3-(etilsulfonil)-2-piridinsulfonamida),

sulfometurón-metil-(2-[[[[(4,6-dimetil-2-pirimidinil)amino]carbonil]amino]sulfonil]-benzoato de metilo),

sulfosulfurón-(N[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-2-(etilsulfonil)imidazo[1,2-a]piridin-3-sulfonamida),

tifensulfurón-metil-(3-[[[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]amino]sulfonil]-2-tiofenocarboxilato de metilo),

triasulfurón-(2-(2-cloroetoxi)-N-[[(4-metoxi-6-metil-1,3,5-triazin-2-il)amino]carbonil]bencenosulfonamida),

trifloxisulfurón-(N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-3-(2,2,2-trifluoroetoxi)-2-piridinsulfonamida),

triflusulfurón-metil-(2-[[[[[4-dimetilamino)-6-(2,2,2-trifluoroetoxi)-1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]amino]-sulfonil]-3-metilbenzoato de metilo) y

tritosulfurón-(N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-il]amino]carbonil]-2-(trifluorometil)bencenosulfonamida).

Otras sulfonilureas (por ejemplo propirisulfurón: 2-cloro-N-[[(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino]carbonil]-6-propilimidazo[1,2-b]piridazin-3-sulfonamida) que se mencionan en la técnica (por ejemplo el documento WO 2014/018410 A1 (Dow Agrosciences; documento WO 2012/175899 A1 (Syngenta Ltd.)) también pueden usarse para esta invención.

Las sales preferidas de las sulfonilureas mencionadas anteriormente incluyen la sal de sodio de las mismas y la sal de potasio de las mismas.

La sulfonilurea está comprendida preferiblemente en las composiciones líquidas de la invención en una cantidad de al menos el 0,1% en peso basándose en el peso total de la composición líquida. Más preferiblemente, la sulfonilurea está comprendida en una cantidad de al menos el 0,2% en peso, al menos el 0,5% en peso, al menos el 0,7% en peso, al menos el 1% en peso, al menos el 2% en peso, al menos el 5% en peso o al menos el 7% en peso. La sulfonilurea está comprendida preferiblemente en la composición en una cantidad del 60% en peso o menos. Más preferiblemente, la sulfonilurea está comprendida en una cantidad del 50% en peso o menos, el 40% en peso o menos, el 30% en peso o menos, el 25% en peso o menos, el 20% en peso o menos, el 10% en peso o menos, el 5% en peso o menos, el 2% en peso o menos o el 1% en peso o menos. Cualquiera de los límites de % en peso inferiores preferidos para la cantidad de sulfonilurea puede combinarse con cualquiera de los límites de % en peso superiores preferidos para definir intervalos de % en peso adecuados adicionales para la presente invención. Como un ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo adicionales para la cantidad de sulfonilurea en la composición líquida incluyen del 0,1 al 60% en peso, del 1 al 50% en peso, del 2 al 40% en peso, del 5 al 30% en peso, del 0,5 al 20% en peso, del 7 al 30% en peso, del 5 al 10% en peso, del 0,2 al 5% en peso, del 0,5 al 2% en peso y del 0,5 al 1% en peso.

Cuando la sulfonilurea se usa en una forma modificada, tal como su sal, éster o de otro modo, entonces las

cantidades en % en peso que se describen en el presente documento se refieren a la cantidad en peso de la sulfonilurea modificada. Cuando más de una sulfonilurea está presente en la composición (como la sal, el éster o de otra manera), entonces las cantidades descritas en el presente documento se refieren a la cantidad global de todas las sulfonilureas presentes en la composición.

Cuando la composición líquida es una dispersión de aceite de una sulfonilurea, entonces es preferible que la sulfonilurea tenga un tamaño de partícula (D50) de al menos 100 nm o más, al menos 200 nm o más, al menos 500 nm o más, al menos 1 μm o más, al menos 2 μm o más, o al menos 3 μm o más ya que un tamaño de partícula menor que esto puede generar un exceso de calor durante la molienda y posiblemente degradar la sulfonilurea. Preferiblemente, la sulfonilurea tiene un tamaño de partícula (D50) de 30 μm o menos, 15 μm o menos, 10 μm o menos, 7 μm o menos, 5 μm o menos, 3 μm o menos, 1 μm o menos, 500 nm o menos. Cualquiera de los límites inferiores preferidos para el tamaño de partícula de sulfonilurea puede combinarse con cualquiera de los límites superiores preferidos para definir intervalos de tamaño de partícula adecuados adicionales para la presente invención. Como un ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo adicionales para el tamaño de partícula (D50) de la sulfonilurea incluyen 0,1-30 μm, 0,2-15 μm, 0,5-10 μm, 0,1-0,5 μm, 0,2-1 μm, 0,5-3 μm, 1-15 μm, 1-10 μm, 1-7 μm, 2-15 μm, 2-10 μm, 2-7 μm, 3-15 μm, 3-10 μm y 3-7 μm. D50 se refiere a la mediana de tamaño de partícula en volumen y puede determinarse mediante dispersión de luz láser usando el método descrito en la norma CIPAC MT187.

La composición líquida de la invención puede comprender más de un compuesto herbicida de sulfonilurea. La composición líquida puede comprender tribenurón-metilo y cualquier otra sulfonilurea descrita en el presente documento. Las combinaciones a modo de ejemplo adicionales de sulfonilureas para su uso en la presente invención incluyen: metsulfurón-metilo y tribenurón-metilo; tribenurón-metilo y bensulfurón-metilo; tribenurón-metilo y tifensulfurón-metilo; metsulfurón-metilo, tribenurón-metilo y tifensulfurón-metilo; tribenurón-metilo y clorimurón-etilo; tribenurón-metilo y mesosulfurón (opcionalmente como mesosulfurón-metilo); tribenurón-metilo y yodosulfurón-metilo (opcionalmente como la sal de sodio).

4.4 Sal inorgánica

La composición de la presente invención comprende al menos una sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y los carbonatos de metales, en la que la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de los metales alcalinos litio, sodio y potasio, los metales alcalinotérreos magnesio y calcio, así como el metal aluminio. Las sales preferidas para la presente invención incluyen fosfato de sodio y carbonato de sodio en sus diversas formas. Las sales a modo de ejemplo incluyen Na_3PO_4, Na_2CO_3, $AlPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ y Na_2HPO_4. Pueden usarse tanto las formas anhidras como las hidratadas de las sales metálicas, pero la forma anhidra es más preferida en vista de mejorar la estabilidad química de la sulfonilurea.

Se entenderá que el término “fosfato de sodio” y el término “fosfato de potasio” incluyen las diversas formas de fosfato de sodio y fosfato de potasio, respectivamente, así como todas las formas anhidras e hidratadas de las mismas. Por ejemplo, “fosfato de sodio” incluye fosfato de monosodio (anhidro), fosfato de monosodio (monohidratado), fosfato de monosodio (dihidratado), fosfato de disodio (anhidro), fosfato de disodio (dihidratado), fosfato de disodio (heptahidratado), fosfato de disodio (octahidratado), fosfato de disodio (dodecahidratado), fosfato de trisodio (anhidro, hexagonal), fosfato de trisodio (anhidro, cúbico), fosfato de trisodio (hemihidratado), fosfato de trisodio (hexahidratado), fosfato de trisodio (octahidratado), fosfato de trisodio (dodecahidratado), difosfato de monosodio (anhidro), difosfato de disodio (anhidro), difosfato de disodio (hexahidratado), difosfato de trisodio (anhidro), difosfato de trisodio (hidratado), difosfato de trisodio nonahidratado, fosfato de tetrasodio (anhidro), difosfato de tetrasodio (decahidratado), fosfato de trisodio, y tetrafosfato de sodio. El término “fosfato de potasio” incluye fosfato de monopotasio, fosfato de dipotasio y fosfato de tripotasio, incluyendo las formas anhidras de los mismos.

Sorprendentemente, el fosfato de trisodio y el fosfato de tripotasio proporcionan una sulfonilurea con una estabilidad química superior a muchas de las otras sales mencionadas en el presente documento, particularmente con respecto a aquellas sulfonilureas que son más propensas a la hidrólisis en composiciones líquidas. Se encontró que el tribenurón-metilo tiene una excelente estabilidad química en presencia de fosfato de trisodio. Por consiguiente, el fosfato de trisodio (en sus formas anhidra o hidratada) es particularmente preferido como la sal inorgánica de la invención.

También se ha observado una estabilidad química superior cuando:

la sulfonilurea es tribenurón-metilo, y la sal es Na_3PO_4; o

la sulfonilurea es tribenurón-metilo y la sal es Na_2CO_3.

Por consiguiente, la invención también se refiere a formulaciones, tal como se describen en el presente documento, que comprenden la combinación preferida anterior de sal y sulfonilurea. La invención también se refiere al uso de

Na_3PO_4 para mejorar la estabilización química del tribenurón-metilo en todas estas formulaciones; o al uso de Na_2CO_3 para mejorar la estabilización química del tribenurón-metilo en todas estas formulaciones.

En términos de mejorar la estabilidad química de la sulfonilurea, la sal inorgánica está comprendida preferiblemente en la composición líquida de la invención en una cantidad de al menos el 0,01% en peso basándose en el peso total de la composición líquida. Más preferiblemente, la sal inorgánica está comprendida en una cantidad de al menos el 0,03% en peso, al menos el 0,05% en peso, al menos el 0,1% en peso, al menos el 0,2% en peso, al menos el 0,5% en peso, al menos el 1% en peso, al menos el 2% en peso. La sal inorgánica está comprendida preferiblemente en la composición en una cantidad del 30% en peso o menos para reducir los problemas de estabilidad física de la formulación y para reducir la interferencia con la función de cualquier tensioactivo que esté presente opcionalmente. Más preferiblemente, la sal inorgánica está comprendida en una cantidad del 25% en peso o menos, el 20% en peso o menos, el 15% en peso o menos, el 10% en peso o menos, el 8% en peso o menos, el 6% en peso o menos, el 5% en peso o menos, el 2% en peso o menos, el 1% en peso o menos o el 0,7% en peso o menos. Cualquiera de los límites inferiores de % en peso preferidos para la cantidad de sal inorgánica puede combinarse con cualquiera de los límites superiores de % en peso preferidos para definir intervalos de % en peso adecuados adicionales para la presente invención. Como ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo adicionales para la cantidad de sal inorgánica en la composición líquida incluyen del 0,01 al 30% en peso, del 0,1 al 25% en peso, del 1 al 20% en peso, del 1 al 10% en peso, del 0,5 al 10% en peso, del 1 al 5% en peso, del 0,5 al 5% en peso, del 0,1 al 2% en peso, del 0,2 al 2% en peso, del 0,2 al 1% en peso y del 0,2 al 0,7% en peso.

Los intervalos de peso anteriores se refieren a la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y carbonatos de metales que están presentes en las composiciones líquidas. Los intervalos de peso anteriores no se refieren a otras sales que puedan estar presentes en la composición, tales como la sal de una sulfonilurea. Cuando hay más de una sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y carbonatos de metales en la composición (por ejemplo, Na_2CO_3 y Na_3PO_4), las cantidades descritas en el presente documento se refieren a la cantidad global de todas las sales inorgánicas seleccionadas de los fosfatos de metales y carbonatos de metales que están presentes en la composición.

En términos de mejorar la estabilidad química, es preferible que la razón en peso de la sal inorgánica con respecto a sulfonilurea sea de 0,1 o mayor. Preferiblemente, la razón en peso de la sal inorgánica con respecto a sulfonilurea es de 0,2 o más, 0,3 o más, 0,5 o más, 0,7 o más o 1 o más. La razón en peso de la sal inorgánica con respecto a sulfonilurea es preferiblemente 5 o menos, 4 o menos, 3 o menos, 2 o menos o 1 o menos. Las razones en peso preferidas se refieren a la cantidad total de la sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y carbonatos de metales con respecto a la cantidad total de compuestos de sulfonilurea en la composición líquida. Cualquiera de los límites de razón en peso inferiores preferidos puede combinarse con cualquiera de los límites de razón en peso superiores preferidos para definir intervalos de razón en peso adecuados adicionales para la presente invención. Como ejemplo, los intervalos adicionales a modo de ejemplo de la razón en peso de la sal inorgánica con respecto a sulfonilurea incluyen de 0,1 a 5, de 0,2 a 4, de 0,3 a 3, de 0,3 a 1, de 0,5 a 2, de 0,7 a 2, de 0,1 a 2, de 1 a 2 y de 1 a 5.

En una realización de la invención la composición herbicida líquida comprende:

un sistema de disolventes no acuosos;

al menos un herbicida de sulfonilurea seleccionado de tribenurón o sales o ésteres del mismo, en la que la cantidad total de compuestos de sulfonilurea es del 1 al 50% en peso de la composición; y

al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales en la que la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al, en la que la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales es del 0,1 al 20% en peso; con la condición de que la razón en peso de sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y carbonatos de metales con respecto a sulfonilurea esté en el intervalo de desde 0,1 hasta 5.

En una realización preferida de la invención la cantidad total de compuestos de sulfonilurea es del 2 al 20% en peso, la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales es del 1 al 20% en peso, y la razón en peso de sal inorgánica con respecto a sulfonilurea está en el intervalo de desde 0,1 hasta 5.

En una realización preferida de la invención la cantidad total de compuestos de sulfonilurea es del 2 al 20% en peso, la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales es del 1 al 20% en peso, y la razón en peso de sal inorgánica con respecto a sulfonilurea está en el intervalo de desde 0,5 hasta 2,5, preferiblemente de 0,7 a 2,3.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, si la sal incluye Na_2CO_3 (anhidro o hidratado) entonces la razón en peso de Na_2CO_3 con respecto a sulfonilurea está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 2, más preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 1. Si la sal incluye Na_3PO_4 (anhidro o hidratado) entonces la razón en peso de Na_3PO_4 con respecto a sulfonilurea está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 2, más

preferiblemente en el intervalo de desde 0,5 hasta 2, y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 2. Si la sal incluye K_3PO_4 (anhidro o hidratado) entonces la razón en peso K_3PO_4 con respecto a sulfonilurea está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta 2, más preferiblemente en el intervalo de desde 0,5 hasta 2, y lo más preferiblemente en el intervalo de desde 1 hasta 2.

También se ha encontrado que mantener el tamaño de partícula de la sal inorgánica dentro de un intervalo definido proporciona beneficios en términos de estabilidad química mejorada de la sulfonilurea. El tamaño de partícula (D50) de la sal inorgánica es preferiblemente al menos 100 nm o más, al menos 200 nm o más, al menos 500 nm o más, al menos 1 μm o más, al menos 1,5 μm o más, o al menos 2 μm o más. El tamaño de partícula (D50) de la sal inorgánica es preferiblemente 30 μm o menos, 15 μm o menos, 10 μm o menos, 5 μm o menos, 3 μm o menos, 1 μm o menos, o 500 nm o menos para mejorar la estabilidad química de la sulfonilurea en la composición. Cualquiera de los límites inferiores preferidos para el tamaño de partícula de la sal inorgánica puede combinarse con cualquiera de los límites superiores preferidos para definir intervalos de tamaño de partícula de la sal adecuados adicionales para la presente invención. Como un ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo adicionales para el tamaño de partícula de la sal inorgánica incluyen 0,1-30 μm, 0,2-15 μmm, 0,5-10 μmm, 0,1-0,5 μm, 0,2-1 μm, 0,5-3 μm, 1-15 μm, 1-10 μm, 1-5 μm, 1-3 μm, 1,5-15 μm, 2-15 μm, 2-10 μm, 2-5 μm y 2-3 μm. D50 se refiere al tamaño de partícula mediano en volumen y pueden determinarse mediante dispersión de luz láser usando el método descrito en la norma CIPAC MT187.

En un aspecto de la invención, la composición líquida comprende al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales que no es carbonato de calcio ni trifosfato de sodio. En un aspecto adicional de la invención la composición líquida no comprende carbonato de calcio ni trifosfato de sodio. En todavía un aspecto adicional de la invención, si la composición líquida comprende una piridilsulfonilurea, entonces la composición no comprende carbonato de calcio ni trifosfato de sodio. En todavía un aspecto adicional, si la composición líquida comprende una piridilsulfonilurea, entonces la composición no comprende bicarbonatos de metales alcalinos, Na_2CO_3 o K_2CO_3. En todavía un aspecto adicional de la invención, si la composición líquida comprende nicosulfurón, entonces la composición no comprende uno o más de carbonato de calcio, trifosfato de sodio y bicarbonatos de metales alcalinos, Na_2CO_3 o K_2CO_3.

4.5 Disolvente no acuoso

La composición de la presente invención comprende un sistema de disolventes no acuosos. El término “sistema de disolventes no acuosos” significa que uno o más disolventes distintos del agua (por ejemplo disolventes orgánicos) se usan como el portador líquido en la composición líquida. Esto no significa decir que el sistema de disolventes deba estar de manera necesaria completamente libre de agua. Pueden estar presentes cantidades traza de agua en los componentes que se usan para preparar el sistema de disolventes no acuosos. Por ejemplo, pueden introducirse cantidades traza de agua en el sistema de disolventes mediante disolventes orgánicos, tensioactivos o sales que se usan para preparar la composición herbicida líquida. Ya que el término “sistema de disolventes no acuosos” está claro en este campo técnico (por ejemplo los OD, EC y SL emplean un sistema de disolventes no acuosos), para evitar cualquier duda el término puede tomarse como que significa que la composición líquida comprende agua en una cantidad del 5% en peso o menos de la composición, preferiblemente del 3% en peso o menos, más preferiblemente del 2% en peso y lo más preferiblemente del 1% en peso o menos.

La sulfonilurea y la sal inorgánica se disuelven, dispersan, suspenden o contienen de otro modo en el sistema de disolventes no acuosos. Los disolventes típicos se describen en Marsden, Solvents Guide, 2ª ed., Interscience, Nueva York, 1950. El sistema de disolventes no acuosos contiene preferiblemente uno o más disolventes orgánicos apróticos como el constituyente principal del sistema de disolventes. Cuando la cantidad de disolvente aprótico en el sistema de disolventes es del 50% en peso o más, la capacidad de la sal inorgánica para estabilizar químicamente la sulfonilurea mejora en gran medida. Preferiblemente, el uno o más disolventes apróticos constituyen hasta el 60% en peso o más, el 70% en peso o más, el 80% en peso o más y, lo más preferiblemente, el 90% en peso o más del sistema de disolventes. Los disolventes orgánicos apróticos adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, los enumerados en “Component (C)” en el documento US 2005/0113254 (Bayer CropScience GmbH):

(1) hidrocarburos, que pueden estar sustituidos o no sustituidos, por ejemplo,

(1a) hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, bencenos mono o polialquil sustituidos, tales como tolueno, xilenos, mesitileno, etilbenceno, o naftalenos mono o polialquil sustituidos, tales como el 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno o dimetilnaftaleno u otros hidrocarburos aromáticos derivados de benceno, tales como indano o Tetralin®, o mezclas de los mismos,

(1b) hidrocarburos alifáticos, por ejemplo alifáticos de cadena lineal o ramificada, por ejemplo de la fórmula C_nH_{2n+2}, tales como pentano, hexano, octano, 2-metilbutano o 2,2,4-trimetilpentano, o cíclicos, alifáticos opcionalmente alquil sustituidos, tales como ciclohexano o metilciclopentano, o mezclas de los mismos, tales como los disolventes de la serie Exxsol® D, la serie Isopar® o la serie Bayol®, por ejemplo Bayol® 82 (ExxonMobil Chemicals), o la serie Isane® IP o la serie Hydroseal® G (TotalFinaElf), así como los alifáticos

insaturados de cadena lineal, ramificados o cíclicos, que incluyen terpenos tales como turpentina y sus constituyentes (por ejemplo pineno, canfeno), así como los compuestos derivados de ellos, como el acetato de isobornilo (exo-1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]hept-2-il acetato),

(1c) mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como los disolventes de la serie Solvesso®, por ejemplo Solvesso® 100, Solvesso® 150 o Solvesso® 200 (ExxonMobil Chemicals), de la serie Solvarex®/Solvaro® (TotalFinaElf) o la serie Caromax®, por ejemplo Caromax® 28 (Petrochem Carless), o

(1d) hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos alifáticos y aromáticos halogenados, tales como clorobenceno o cloruro de metileno;

(2) disolventes polares apróticos, tales como éteres, ésteres de ácidos C_1-C_9 alcanoicos que pueden ser mono, di o polifuncionales, tales como sus mono, di o triésteres, por ejemplo con alcoholes C_1-C_{18}-alquílicos, cetonas con baja tendencia a tautomerizar, ésteres de ácido fosfórico, amidas, nitrilos o sulfonas, por ejemplo fosfato de tris-2-etilhexilo, adipato de diisobutilo, Rhodiasolv® RPDE (Rhodia), ciclohexanona, Jeffsol® PC (Huntsman), γ-butirolactona, disolventes con base de pirrolidona como N-metilpirrolidona o N-butilpirrolidona, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, tributilfosfatam o la serie Hostarex® PO (Clariant);

(3) ésteres de ácidos grasos, por ejemplo de origen natural, por ejemplo aceites naturales, tales como aceites animales o vegetales, o de origen sintético, por ejemplo la serie Edenor®, por ejemplo Edenor® MEPa o Edenor® MESU o la serie Agnique® ME o la serie Agnique® AE (Cognis), la serie Salim® ME (Salim), la serie Radia®, por ejemplo Radia® 30167 (ICI), la serie Prilube®, por ejemplo Prilube® 1530 (Petrofina), Stepan® Serie C (Stepan) o la serie Witconol® 23 (Witco). Los ésteres de ácidos grasos son preferiblemente ésteres de C_{10}-C_{22}, con preferencia ácidos grasos C_{12}-C_{20}. Los ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} saturados o saturados, en particular los que tienen un número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C_{18}, tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Los ejemplos de ésteres de ácidos grasos tales como ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} son ésteres de glicol y glicerol de ácidos grasos tales como ácidos grasos C_{10}-C_{22}, o productos de transesterificación de los mismos, por ejemplo ésteres de alquilo de ácidos grasos tales como ésteres C_1-C_{20}-alquílicos de ácidos grasos C_{10}-C_{22}, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante transesterificación de los ésteres de glicol y glicerol de ácidos grasos anteriormente mencionados tales como ésteres C_{10}-C_{22} de ácidos grasos con alcoholes C_1-C_{20} (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). Los ésteres alquílicos de ácidos grasos preferidos tales como ésteres C_1-C_{20}-alquílicos de ácidos grasos C_{10}-C_{22} son ésteres de metilo, ésteres de etilo, ésteres de propilo, ésteres de butilo, ésteres de 2-etilhexilo y ésteres de dodecilo. Los ésteres de glicol y glicerol preferidos de ácidos grasos tales como ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} son los ésteres de glicerol y los ésteres de glicol uniformes o mixtos y de ácidos grasos C_{10}-C_{22}, en particular de aquellos ácidos grasos que tienen un número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C_{18} tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Los aceites animales y aceites vegetales se conocen generalmente y están disponibles comercialmente. Para los fines de la presente invención, el término “aceites animales” debe entenderse como aceites de origen animal tales como aceite de ballena, aceite de hígado de bacalao, aceite de almizcle o aceite de visón, y el término “aceites vegetales” debe entenderse como aceites de especies de plantas oleaginosas, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular el aceite de colza, donde los aceites vegetales también incluyen sus productos de transesterificación, por ejemplo, ésteres alquílicos, tales como el éster metílico del aceite de colza o el éster etílico del aceite de colza.

Los aceites vegetales son preferentemente ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22}, preferiblemente ácidos grasos C_{12}-C_{20}. Los ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} saturados o insaturados que tienen, en particular, un número par de átomos de carbono, por ejemplo ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico y en particular ácidos grasos C_{18} tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico. Los ejemplos de aceites vegetales son ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} de glicerol o glicol con ácidos grasos C_{10}-C_{22}, o ésteres C_1-C_{20}-alquílicos de ácidos grasos C_{10}-C_{22} que pueden obtenerse, por ejemplo, por transesterificación de los ésteres de ácidos grasos C_{10}-C_{22} de glicerol o glicol mencionados anteriormente con alcoholes C_1-C_{20} (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o butanol). Los aceites vegetales pueden estar contenidos en las mezclas, por ejemplo, en forma de aceites vegetales disponibles comercialmente, en particular aceites de colza, tales como éster metílico de aceite de colza, por ejemplo, Phytorob® B (Novance, Francia), Edenor® MESU y la serie Agnique® ME (Cognis, Alemania), la serie Radia® (ICI), la serie Prilube® (Petrofina), o biodiesel o en la forma de aditivos de formulación que contienen aceite vegetal comercialmente disponibles, en particular aquellos basados en aceites de colza, tales como ésteres metílicos de aceite de colza, por ejemplo, Hasten® (Victoria Chemical Company, Australia), Actirob® B (Novance, Francia), Rako-Binol® (Bayer AG, Alemania), Renol® (Stefes, Alemania) o Mero® (Stefes, Alemania).

Los ejemplos de ésteres de ácidos sintéticos son, por ejemplo, los derivados de ácidos grasos que tienen un número impar de átomos de carbono, tales como ésteres de ácidos grasos C_{11}-C_{21}.

Los disolventes orgánicos preferidos son hidrocarburos, en particular hidrocarburos aromáticos y/o hidrocarburos alifáticos y ésteres de ácidos grasos, tales como aceites vegetales, tales como triglicéridos de ácidos grasos que tienen de 10 a 22 átomos de carbono, que pueden ser saturados o si no insaturados, de cadena lineal o ramificados y que pueden o no otros grupos funcionales adicionales, tales como aceite de maíz, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino y sus productos de transesterificación, tales como ésteres alquílicos de ácidos grasos, y mezclas de los mismos.

Los disolventes preferidos para uso en la presente invención incluyen: aceites de parafina de C6 a C30 lineales o ramificados, por ejemplo hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, sus mezclas o mezclas de los mismos con homólogos de mayor punto de ebullición, tales como hepta, octa, nona-decano, eicosano, heneicosano, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano y los isómeros de cadena ramificada de los mismos; disolventes aromáticos o cicloalifáticos, que pueden estar sustituidos o no sustituidos, compuestos hidrocarbonados de C7 a C18, tales como bencenos mono o polialquil sustituidos, o naftalenos mono o polialquil sustituidos; aceites vegetales tales como triglicéridos líquidos, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de capoc, aceite de ricino, aceite de papaya, aceite de camelia, aceite de palma, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de salvado de arroz, aceite de cacahuete, aceite de nuez, aceite de coco, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de colza, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de girasol, aceite de cártamo o también productos de transesterificación de los mismos, por ejemplo ésteres alquílicos, tales como éster metílico de aceite de colza o éster etílico de aceite de colza; aceite animal, tal como aceite de ballena, aceite de hígado de bacalao o aceite de visón; ésteres líquidos de monoalcoholes o polioles de C1 a C12, por ejemplo butanol, n-octanol, i-octanol, dodecanol, ciclopentanol, ciclohexanol, ciclooctanol, etilenglicol, propilenglicol o alcohol bencílico, con ácidos carboxílicos o policarboxílicos C2 a C10, tales como ácido caproico, ácido cáprico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido succínico y ácido glutárico; o con ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido toluico, ácido salicílico y ácido ftálico. Los ésteres que pueden usarse en la composición de la invención son por tanto, por ejemplo, acetato de bencilo, éster etílico del ácido caproico, acetato de isobornilo, éster etílico de ácido pelargónico, éster metílico o etílico del ácido benzoico, éster metílico, propílico o butílico de ácido salicílico, diésteres de ácido ftálico con alcoholes alifáticos o alicíclicos saturados de C1 a C12, tales como el éster dimetílico del ácido ftálico, éster dibutílico, éster diisooctílico; amidas líquidas de aminas C1-C3, alquilaminas o alcanolaminas con ácidos carboxílicos C6 a C18; o mezclas de los mismos.

El sistema de disolventes no acuosos está presente en una cantidad tal que puede actuar como un vehículo líquido para los otros componentes que están presentes en la composición. Preferiblemente, el sistema de disolventes no acuosos comprende un disolvente orgánico en una cantidad de al menos el 5% en peso basándose en el peso de la composición. Es posible una baja cantidad de disolvente orgánico cuando otros componentes en la composición también son líquidos (por ejemplo, herbicida líquido y/o emulsionante líquido). Más preferiblemente, el sistema de disolventes no acuosos comprende un disolvente orgánico en una cantidad de al menos el 10% en peso, al menos el 15% en peso, al menos el 20% en peso, al menos el 25% en peso, al menos el 30% en peso, o al menos el 40% en peso de la composición. Preferiblemente, el sistema de disolventes no acuosos comprende un disolvente orgánico en una cantidad del 95% en peso o menos de la composición. Más preferiblemente, el sistema de disolventes no acuosos comprende un disolvente orgánico en una cantidad del 90% en peso o menos, del 85% en peso o menos, del 80% en peso o menos, del 75% en peso o menos, o del 60% en peso o menos de la composición. Cualquiera de los límites inferiores en peso divulgados para la cantidad del disolvente orgánico en el sistema de disolventes no acuosos puede combinarse con cualquiera de los límites superiores en peso divulgados para definir intervalos de % en peso adecuados adicionales para los fines de esta invención. Como ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo para la cantidad del disolvente orgánico en la composición incluyen del 5 a 95% en peso, del 10 a 90% en peso, del 20 a 80% en peso, del 30 a 60% en peso, del 40 a 60% en peso, del 10 a 75% en peso y del 20 a 60% en peso.

Cuando está presente más de un disolvente orgánico en la composición entonces las cantidades descritas en el presente documento se refieren a la cantidad global de todos los disolventes orgánicos presentes en la composición.

La cantidad total de disolvente orgánico prótico tal como alcoholes, aminas y ácidos carboxílicos se mantiene preferiblemente al 20% en peso o menos basándose en el peso de la composición líquida. Más preferiblemente, la cantidad total de disolvente orgánico prótico es del 15% en peso o menos, del 10% en peso o menos, del 5% en peso o menos, del 2% en peso o menos o del 1% en peso o menos de la composición. Cuando está presente más de un disolvente prótico en la composición entonces las cantidades descritas en el presente documento se refieren a la cantidad global de todos los disolventes próticos presentes en la composición.

4.6 Agentes activos adicionales

4.6.1 Herbicidas no de sulfonilurea

La composición de la presente invención puede comprender uno o más herbicidas además del tribenurón o sales o

ésteres del mismo. Estos herbicidas no de sulfonilurea adicionales pueden ser líquidos, sólidos cerosos o polvos y pueden disolverse, dispersarse, suspenderse o estar contenidos de otro modo en la composición. El compuesto herbicida adicional no está particularmente limitado y puede ser cualquier compuesto herbicida conocido en la técnica. Por ejemplo, el compuesto puede seleccionarse de los compuestos herbicidas enumerados en la 16ª edición del "The Pesticide Manual" (ISBN-10: 190139686X) y la bibliografía citada en el mismo. Los compuestos herbicidas adicionales a modo de ejemplo incluyen: 2,4-D (por ejemplo éster o amina), 2,4-DB, 2,3,6-TBA, acetocloro, acifluorfeno, acifluorfeno-sodio, aclonifén, alacloro, aloxidim, aloxidim-sodio, ametrina, amicarbazona, aminopiralid, amitrolo, anilofós, asulam, atrazina, azafenidina, beflubutamida, benazolín, benazolín-etilo, benfuresato, bentazona, benzfendizona, benzobiciclón, benzofenap, bifenox, bilanafós, bispiribac-sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butacloro, butafenacilo, butenacloro, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifén, cloridazón, clornitrofén, clorotolurón, cinidón-etilo, cinmetilina, clefoxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, clopiralida, cloransulam-etilo, cumilurón, cianazina, cicloxidim, cihalofop-butilo, daimurón, dazomet, desmedifam, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclorprop-P, diclofop-metilo, diclosulam, difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, diquegulac-sodio, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dibromuro de dicuat, ditiopir, diurón, dimrón, EPTC, esprocarb, etalfluralín, etofumesato, etoxifén, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, florasulam, fluazifop, fluazifop-butilo, fluazolato, flucarbazona-sodio, flucloralín, flufenacet, flufenpir, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofén-etilo, flupoxam, fluridona, fluroxipir, fluroxipir-butoxipropilo, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafén, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, haloxifop, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, indanofán, ioxinil, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortol, isoxaflutol, cetospiradox, lactofén, lenacilo, linurón, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mesotriona, metamifop, metamitrona, metazacloro, metabenztiazurón, metildimrón, metobromurón, metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, oxifluorfén, Paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, petoxamida, fenmedifam, picloram, picolinafén, pinoxadén, piperofós, pretilacloro, profluazol, profoxidim, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propisocloro, propoxicarbazona-sodio, propizamida, prosulfocarb, piraclonilo, piraflufén-etilo, pirazolato, pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridato, piriftalida, piriminobac-metilo, piritiobac-sodio, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop-etilo, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, setoxidim, simazina, simetrina, S-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilcloro, tiazopir, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, trialato, triaziflam, triclopir, tridifano y trifluralina.

El herbicida no de sulfonilurea adicional está comprendido preferiblemente en la composición líquida de la invención en una cantidad de al menos el 0,1% en peso. Más preferiblemente, el herbicida no de sulfonilurea está comprendido en una cantidad de al menos el 0,2% en peso, al menos el 0,5% en peso, al menos el 0,7% en peso, al menos el 1% en peso, al menos el 2% en peso, al menos el 5% en peso, al menos el 10% en peso, al menos el 15% en peso, al menos el 20% en peso o al menos el 25% en peso. El herbicida no de sulfonilurea está comprendido preferiblemente en la composición en una cantidad del 95% en peso o menos. Una gran cantidad de herbicida no de sulfonilurea es posible cuando el herbicida no de sulfonilurea es por sí mismo un líquido. Más preferiblemente, el herbicida no de sulfonilurea está comprendido en una cantidad del 60% en peso o menos, del 50% en peso o menos, del 40% en peso o menos, del 35% en peso o menos, del 30% en peso o menos o del 25% en peso o menos. Cualquiera de los límites inferiores de % en peso divulgados para la cantidad de herbicida no de sulfonilurea pude combinarse con cualquiera de los límites superiores de % en peso divulgados para definir intervalos de % en peso adecuados adicionales para los propósitos de esta invención. Como un ejemplo, los intervalos a modo de ejemplo adicionales para la cantidad de herbicida no de sulfonilurea en la composición líquida incluyen del 0,1 al 95% en peso, del 1 al 60% en peso, del 2 al 50% en peso, del 5 al 40% en peso, del 10 al 30% en peso, del 15 al 25% en peso, del 25 al 35% en peso y del 10 al 50% en peso.

Cuando una sal o derivado (éster, etc.) del herbicida no de sulfonilurea se emplea para los propósitos de esta invención entonces las cantidades de % en peso que se describen en el presente documento se refieren al peso de la sal o derivado. Cuando está presente más de un herbicida no de sulfonilurea en la composición (como una sal, derivado o de otro modo), entonces las cantidades descritas en el presente documento se refieren a la cantidad global de todos los herbicidas no de sulfonilurea presentes en la composición.

En la presente invención uno o más de los herbicidas no de sulfonilurea pueden encapsularse parcial o totalmente (por ejemplo microcápsulas) tal como se describe en el documento WO 2008/061721 A2 (GAT Microencapsulation AG). En tal caso las cantidades de % en peso que se describen en el presente documento se refieren al peso de los herbicidas no de sulfonilurea sin el material de encapsulación.

La composición líquida puede comprender tribenurón-metilo y cualquiera de los otros herbicidas no de sulfonilurea descritos en el presente documento. Las combinaciones a modo de ejemplo con tribenurón-metilo incluyen: tribenurón-metilo y 2,4-D (por ejemplo como éster o amina o sal de colina); tribenurón-metilo y MCPA (por ejemplo como éster o amina); tribenurón-metilo y bromoxinil; tribenurón-metilo y glifosato; tribenurón-metilo y fluroxipir; tribenurón-metilo y dicamba (por ejemplo como la sal de sodio o sal de diglicolamina o éster); tribenurón-metilo y mecoprop-P; tribenurón-metilo y MCPB; tribenurón-metilo, fluroxipir y clopiralida; tribenurón-metilo y carfentrazona

etilo; tribenurón-metilo y clopiralida (por ejemplo como sal de MEA); tribenurón-metilo y clodinafop; tribenurón-metilo y quinclorac; tribenurón-metilo y florasulam.

4.6.2 Fitoprotectores

La composición de la presente invención puede comprender uno o más fitoprotectores que pueden disolverse, dispersarse, suspenderse o estar contenidos de otro modo en la composición. Los fitoprotectores adecuados son los enumerados en el "The Pesticide Manual" (ISBN-10: 190139686X), así como los enumerados en los párrafos [0113] a [0129] del documento US 2006/0276337 A1, cuyos párrafos se incorporan en el presente documento como referencia.

Los fitoprotectores a modo de ejemplo incluyen:

(1) compuestos del tipo del ácido diclorofenilpirazolin-3-carboxílico tal como 1-(2,4-diclorofenil)-5-(etoxi-carbonil)-5-metil-2-pirazolin-3-carboxilato de etilo y compuestos relacionados, tal como se describe en el documento WO 91/07874;

(2) derivados de ácido diclorofenilpirazolcarboxílico, preferiblemente compuestos tales como 1-(2,4-diclorofenil)5-metilpirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-isopropilpirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-(1,1-dimetiletil)pirazol-3-carboxilato de etilo, 1-(2,4-diclorofenil)-5-fenilpirazol-3-carboxilato de etilo y compuestos relacionados, tal como se describe en los documentos EP-A-333 131 y EP-A-269 806;

(3) compuestos del tipo de los ácidos triazolcarboxílicos, preferiblemente compuestos tales como fenclorazol, es decir 1-(2,4-diclorofenil)-5-tricloro-metil-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxilato de etilo, y compuestos relacionados (véanse los documentos EP-A-174 562 y EP-A-346 620);

(4) compuestos del tipo del ácido 5-bencil- o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxílico o el ácido 5,5-difenil-2-isoxazolin-3-carboxílico, preferiblemente compuestos tales como 5-(2,4-diclorobencil)-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo o 5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo y compuestos relacionados, tal como se describe en el documento WO 91/08202, o 5,5-difenil-2-isoxazolincarboxilato de etilo o éster n-propílico o 5-(4-fluorofenil)-5-fenil-2-isoxazolin-3-carboxilato de etilo, tal como se describe en la solicitud de patente (WO-A-95/07897);

(5) compuestos del tipo del ácido 8-quinolinoxiacético, preferiblemente (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1-metilhex-1-ilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1,3-dimetilbut-1-ilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 4-aliloxibutilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 1-aliloxiprop-2-ilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de etilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de metilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de alilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-(2-propilideniminooxi)-1-etilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)acetato de 2-oxoprbp-1-ilo y compuestos relacionados, tal como se describe en los documentos EP-A-86 750, EP-A-94 349 y EP-A-191 736 o EP-A-0 492 366;

(6) compuestos del tipo del ácido (5-cloro-8-quinolinoxi)malónico, preferiblemente compuestos tales como (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dietilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de dialilo, (5-cloro-8-quinolinoxi)malonato de metiletilo y compuestos relacionados, tal como se describe en el documento EP-A-0 582 198;

(7) compuestos activos del tipo de los derivados del ácido fenoxiacético o propiónico o los ácidos carboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (ésteres), ésteres 4-cloro-2-metilfenoxi-propiónicos, MCPA o ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico (ésteres);

(8) compuestos activos del tipo de las pirimidinas, tales como "fenclorim";

(9) compuestos activos del tipo de las dicloroacetamidas, que se usan frecuentemente como fitoprotectores de emergencia previa (fitoprotectores que actúan en el suelo), tal como, por ejemplo, "diclormid" (-N,N-dialil-2,2-dicloroacetamida), "R-29148" (3-dicloroacetil-2,2,5-trimetil-1,3-oxazolidona de Stauffer), "benoxacor" (4-dicloroacetil-3,4-dihidro-3-metil-2H-1,4-benzoxazina), "PPG-1292" (-N-alil-N-[(1,3-dioxolan-2-il)metil]dicloroacetamida de PPG Industries), "DK-24" (-N-alil-N-[(alilaminocarbonil)metil]dicloroacetamida de Sagro-Chem), "AD-67" o "MON 4660" (3-dicloroacetil-1-oxa-3-azaespiro[4,5]decano de Nitrokemia o Monsanto), "diciclonón" o "BAS145138" o "LAB145138" ((3-dicloroacetil-2,5,5-tri-metil-1,3-diazabiciclo[4.3.0]nonano de BASF) y "furilazol" o "MON 13900" ((RS)3-dicloroacetil-5-(2-furil)-2,2-dimetiloxazolidona);

(10) compuestos activos del tipo de los derivados de dicloroacetona, tales como, por ejemplo, "MG 191" (n.º de reg. CAS 96420-72-3) (2-diclorometil-2-metil-1,3-dioxolano de Nitrokemia);

(11) compuestos activos del tipo de los compuestos de oxiimino, tales como, por ejemplo, "oxabetrinil" ((Z)-1,3-dioxolan2-ilmetoxiimino-(fenil)acetonitrilo), "fluxofenim" O-(1,3-dioxolan-2-ilmetil)oxima de (1-(4-clorofenil)-2,2,2-trifluoro-1-etanona y "ciometrinil" o "CGA43089" ((Z)-cianometoxiimino-(fenil)acetonitrilo);

(12) compuestos activos del tipo de los ésteres tiazolcarboxílicos, que se conocen como recubrimientos de las

semillas, tales como, por ejemplo, “flurazol” (2-cloro-4-trifluorometil-1,3-tiazol-5-carboxilato de bencilo);

(13) compuestos activos del tipo de los derivados del ácido naftalenodicarboxílico, tales como, por ejemplo, “anhídrido naftálico” (anhídrido 1,8-naftalenodicarboxílico);

(14) compuestos activos del tipo de los derivados del ácido cromanacético, tales como, por ejemplo, “CL 304415” (n.º de reg. CAS 31541-57-8) (ácido 2-(4-carboxicroman-4-il)acético de American Cianamid);

(15) compuestos activos que, además de una acción herbicida contra plantas nocivas, también tiene acción fitoprotectora sobre plantas de cultivo tales como, por ejemplo, “dimepiperato” o “MY-93” (piperidin-1-tiocarboxilato de S-1-metil-1-feniletilo), “daimurón” o “SK 23” (1-(1-metil-1-feniletil)-3-p-tolil-urea), “cumilurón” o “JC-940” (3-(2-clorofenilmetil)-1-(1-metil-1-fenil-etil)urea, véase el documento JP-A-60087254), “metoxifenona” o “NK 049” (3,3’-dimetil-4-metoxibenzofenona), “CSB” (1-bromo-4-(clorometilsulfonil)benceno) (n.º de reg. CAS 54091-06-4 de Kumiai).

Los fitoprotectores herbicidas preferidos para su uso en la presente invención incluyen benoxacor, BCS (1-bromo-4-[(clorometil)sulfonil]benceno), cloquintocet-mexilo, ciometrinil, ciprosulfamida, diclormid, diciclonón, 2-(diclorometil)-2-metil-1,3-dioxolano (MG 191), dietolato, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifenetilo, jiecaowan, jiecaoxi, mefenpir, mefenpiretilo, metoxifenona ((4-metoxi-3-metilfenil)(3-metilfenil)metanona), mefenato, anhídrido naftálico y oxabetrinil.

La composición líquida de la invención puede comprender tribenurón o sales o ésteres del mismo con cualquier fitoprotector adecuado descrito en el presente documento.

4.7 Coformulantes

La composición de la invención puede comprender uno o más coformulantes adicionales tales como tensioactivos (por ejemplo emulsionantes y/o dispersantes), espesantes y agentes tixotrópicos, agentes humectantes, agentes antideriva, adhesivos, agentes penetrantes, conservantes, agentes anticongelantes, antioxidantes, solubilizantes, cargas, portadores, colorantes, antiespumantes, fertilizantes, inhibidores de la evaporación y agentes que modifican el pH y la viscosidad. En una realización de la invención, la composición líquida comprende al menos un coformulante que es un adyuvante, tal como uno de los enumerados en el Compendium of Herbicide Adjuvants, 12ª edición, Southern Illinois University, 2014, o cualquier edición anterior de los mismos. Los ejemplos de adyuvantes comúnmente usados incluyen, pero no se limitan a, aceite de parafina, aceites de pulverización hortícolas (por ejemplo, aceite de verano), aceite de colza metilado, aceite de soja metilado, aceite vegetal altamente refinado y similares, ésteres de ácidos grasos de poliol, ésteres de polietoxilados, alcoholes etoxilados, alquilpolisacáridos y mezclas, etoxilatos de amina, etoxilatos de éster de ácido graso de sorbitano, ésteres de polietilenglicol, alquilpoliglucósidos y sus derivados (por ejemplo, ésteres), tensioactivos con base de organosilicona, terpolímeros de acetato de etileno y vinilo, ésteres de fosfato de alquilarilo etoxilados y similares.

Preferiblemente, la composición líquida de la invención incluye uno o más tensioactivos, por ejemplo, para permitir la formación de una emulsión si las composiciones se diluyen con agua. Estos tensioactivos pueden ser catiónicos, aniónicos o no iónicos, pero son preferiblemente aniónicos o no iónicos.

Los tensioactivos no iónicos preferidos para su uso en esta invención incluyen: alcoholes alifáticos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, saturados e insaturados que tienen 8 a 24 átomos de carbono en el radical alquilo, que se deriva de los ácidos grasos correspondientes o de productos petroquímicos, y que tiene de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, unidades de óxido de etileno (OE), siendo posible que el grupo hidroxilo libre sea alcoxilado, que están disponibles comercialmente, por ejemplo, como series Genapol® X y Genapol® O (Clariant), serie Crovol® M (Croda) o como la serie Lutensol® (BASF); arilalquilfenoles polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, tales como, por ejemplo, 2,4,6-tris (1-feniletil)fenol(triestirilfenol) que tienen un grado promedio de etoxilación de entre 10 y 80, preferiblemente desde 16 hasta 40, tales como, por ejemplo, Soprophor® BSU (Rhodia) o HOE S 3474 (Clariant); alquilfenoles polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, que tienen uno o más radicales alquilo, tales como, por ejemplo, nonilfenol o tri-sec-butilfenol, y un grado de etoxilación de entre 2 y 40, preferiblemente desde 4 hasta 15, tal como, por ejemplo, la serie Arkopal® N o la serie Sapogenat® T (Clariant); ácidos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, ácidos hidroxigrasos o glicéridos que contienen ácidos hidroxigrasos, tales como, por ejemplo, ricinina o aceite de ricino, con un grado de etoxilación de entre 10 y 80, preferiblemente desde 25 hasta 40, tales como, por ejemplo, la serie Emulsogen® EL (Clariant) o la serie Agnique® CSO (Cognis); ésteres de sorbitano polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, tales como, por ejemplo, Atplus® 309F (Uniqema) o la serie Alkamuls® (Rhodia); aminas polialcoxiladas, preferiblemente polietoxiladas, tales como, por ejemplo, la serie Genamin® (Clariant), la serie Imbentin® CAM (Kolb) o la serie Lutensol® FA (BASF); copolímeros de di y tribloque, por ejemplo de óxidos de alquileno, por ejemplo, de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen masas molares promedio entre 200 y 10 000, preferiblemente desde 1000 hasta 4000 g/mol, la proporción en masa del bloque polietoxilado que varía entre el 10 y el 80%, tal como, por ejemplo, la serie Genapol® PF (Clariant), la serie Pluronic® (BASF) o la serie Synperonic® PE (Uniqema).

Los tensioactivos iónicos preferidos para su uso en esta invención incluyen: tensioactivos polialcoxilados, preferiblemente polietoxilados, que se modifican iónicamente, por ejemplo mediante la conversión de la función hidroxilo libre terminal del bloque de óxido de polietileno en un éster de sulfato o fosfato (por ejemplo, como sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos), tales como, por ejemplo, Genapol® LRO o dispersante 3618 (Clariant), Emulphor® (BASF) o Crafol® AP (Cognis); sales de metales alcalinos y alcalinotérreos de ácidos alquilarilsulfónicos que tienen una cadena alquilo de cadena lineal o ramificada, tales como el fenilsulfonato CA o el fenilsulfonato CAL (Clariant), Atlox® 3377BM (ICI), o la serie Empiphos® TM (Huntsman); polielectrolitos, tales como lignosulfonatos, condensados de naftalenosulfonato y formaldehído, poliestirenosulfonato o polímeros aromáticos o insaturados sulfonados (poliestirenos, polibutadienos o politerpenos), tales como la serie Tamol® (BASF), Morwet® D425 (Witco), la serie Kraftsperse® (Westvaco) o la serie Borresperse® (Borregard).

Los tensioactivos que también pueden usarse en la presente invención incluyen siloxanos organomodificados (OMS) como los descritos en el Compendium of Herbicide Adjuvants, 12ª edición, Southern Illinois University, 2014, o cualquier edición anterior del mismo, así como los descritos en el documento WO 2008/155108 A2 (Microencapsulation GAT), así como los copolímeros de poliéter-polisiloxano descritos en el documento GB 2496643 (Rotam Agrochem), incluidos los disponibles de Evonik Industries con los nombres comerciales Break-Thru 9902™, Break-Thru 9903™, Break-Thru 5503™, Break-Thru 9907™ y Break-Thru 9908™.

Si la composición líquida de la invención comprende uno o más tensioactivos, entonces el tensioactivo se incluye preferiblemente en una cantidad de al menos el 1% en peso con respecto al peso total de la composición. Más preferiblemente, el tensioactivo está comprendido en una cantidad de al menos el 2% en peso, al menos el 5% en peso, al menos el 10% en peso, al menos el 15% en peso, o al menos el 20% en peso. El tensioactivo está comprendido preferiblemente en la composición en una cantidad del 60% en peso o menos. Más preferiblemente, el tensioactivo está comprendido en una cantidad del 50% en peso o menos, del 40% en peso o menos, o del 30% en peso o menos. Cualquiera de los límites inferiores de % en peso descritos para la cantidad de tensioactivo puede combinarse con cualquiera de los límites superiores de % en peso divulgados para definir intervalos de % en peso adecuados adicionales para los propósitos de esta invención. Como ejemplo, intervalos adicionales a modo de ejemplo para la cantidad de tensioactivo en la composición líquida incluyen del 1 al 60% en peso, del 2 al 50% en peso, del 5 al 40% en peso, del 10 al 30% en peso, del 5 al 50% en peso y del 2 al 40% en peso. Cuando se usa más de un tensioactivo, los intervalos preferidos se refieren a la cantidad total de tensioactivo presente en la composición líquida.

4.8 Método de preparación

La composición de la invención puede prepararse mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mezclando los componentes y moliendo los sólidos suspendidos o disolviendo los sólidos. Por tanto, es posible, por ejemplo, preparar una mezcla previa disolviendo adyuvantes y aditivos solubles en el sistema de disolventes no acuosos. Cualquier compuesto activo agroquímicamente soluble usado también puede disolverse en la mezcla previa. Una vez que el procedimiento de disolución ha terminado, la sulfonilurea sólida, cualquier otro compuesto activo agroquímicamente insoluble usado y las sales inorgánicas pueden suspenderse en la mezcla. La suspensión gruesa se somete, si es apropiado tras la molienda previa, a molienda fina. En otra realización, la sulfonilurea sólida y, si es apropiado, cualquier componente insoluble usado se suspende en el sistema de disolventes no acuosos y se somete a molienda. Cualquier compuesto activo soluble usado y cualquier adyuvante y aditivo que no requiera molienda o que no sea necesario para el procedimiento de molienda puede añadirse tras la molienda.

Para preparar las mezclas, es posible utilizar aparatos de mezcla habituales que, si se requiere, están termostatizados. Para la molienda previa, es posible usar, por ejemplo, homogeneizadores de alta presión o molinos que funcionan mediante el principio de rotor-estator, como los homogeneizadores Ultraturrax, por ejemplo los de IKA, o molinos coloidales dentados, por ejemplo de Puck o Fryma. Para la molienda fina, es posible utilizar, por ejemplo, molinos de bolas que funcionan de manera discontinua, por ejemplo, de Drais, o molinos de bolas que funcionan de forma continua, por ejemplo, de Bachofen o Eiger.

4.9 Estabilidad química

La invención se refiere a mejorar la estabilidad química de tribenurón o sales o ésteres del mismo en una composición líquida que comprende un sistema de disolventes no acuosos. Se puede lograr una estabilidad química mejorada incluyendo, en la composición líquida, al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales, en donde la al menos una sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al. La sulfonilurea, la sal inorgánica y el sistema de disolventes no acuosos (así como cualquier otro componente en la composición) pueden seleccionarse para cumplir con las necesidades deseadas, de tal forma que se asegure que la composición líquida cumple con uno o más requisitos reglamentarios locales.

En un aspecto de la invención, la sulfonilurea, la sal inorgánica y el sistema de disolventes no acuosos se seleccionan de manera que la sulfonilurea presenta al menos el 85% de estabilidad química. Preferiblemente, la sulfonilurea presenta al menos el 90% de estabilidad química, más preferiblemente al menos el 95% de estabilidad química, y aún más preferiblemente al menos el 98% de estabilidad química. La estabilidad química se puede

determinar como un porcentaje de la sulfonilurea restante (por ejemplo, según lo determinado mediante HPLC) cuando la composición líquida (por ejemplo, una muestra de 50 ml de la composición líquida en una botella de Winchester estanca de 60 ml) se ha almacenado a 54ºC durante dos semanas en relación con una muestra de control correspondiente que se ha almacenado a -10ºC durante dos semanas.

En otro aspecto de la invención, la composición líquida es una en la que la estabilidad química de la sulfonilurea se mejora en al menos el 2% en comparación con una composición líquida correspondiente que no contiene una sal inorgánica según la invención (en lugar de sal, se usa un % en peso extra equivalente de disolvente). La estabilidad química de la sulfonilurea para cada una de la composición líquida que contiene sal y la composición de control sin sal se puede determinar cómo se describe inmediatamente antes. La diferencia en la estabilidad química se puede calcular para determinar que se logra una mejora de al menos el 2%. Preferiblemente, la sulfonilurea presenta al menos una mejora del 5%, más preferiblemente al menos una mejora del 10%, e incluso más preferiblemente al menos una mejora del 50% en la estabilidad química.

Dado que la invención es particularmente adecuada para mejorar la estabilidad química de las sulfonilureas que se consideran típicamente inestables en composiciones líquidas (por ejemplo, tribenurón-metilo), en todavía otro aspecto adicional de la invención, la composición líquida es una en la que la sulfonilurea presenta al menos el 85% de estabilidad química (tal como se describe anteriormente), y es una en la que la estabilidad química de la sulfonilurea se mejora en al menos el 10% en comparación con una composición líquida correspondiente que no contiene una sal inorgánica según la invención (como se describió anteriormente). En este aspecto, es preferible que la sulfonilurea presente al menos el 90% de estabilidad química, más preferiblemente al menos el 95% de estabilidad química, e incluso más preferiblemente al menos el 98% de estabilidad química.

En cada uno de los aspectos anteriores, en los que la composición líquida comprende más de una sulfonilurea, la estabilidad química, o la mejora de la misma, se determina basándose en la cantidad total de herbicida de sulfonilurea en la composición.

4.10 Aplicación de la composición

La composición de la invención puede aplicarse directamente o puede diluirse con agua y entonces aplicarse al follaje de la planta y/o al suelo mediante métodos normalmente empleados en la técnica, tal como pulverizadores hidráulicos de alto volumen, pulverizadores de bajo volumen, inyección de aire y pulverizadores aéreos convencionales. La composición diluida puede aplicarse al follaje de la planta o al suelo o área adyacente a la planta. La selección de los compuestos herbicidas específicos en la composición (tanto sulfonilureas como no sulfonilureas) y sus tasas y modo de aplicación se determinan mediante la selectividad de los compuestos herbicidas para cultivos específicos y mediante las especies de maleza prevalentes que van a controlarse y se conocen por los expertos en la técnica (por ejemplo véase “The Pesticide Manual” (ISBN-10: 190139686X) y todas las ediciones anteriores del mismo).

4.11 Composiciones líquidas a modo de ejemplo adicionales de la invención

El alcance de protección para la presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas. Dentro de ese alcance, algunas realizaciones de las composiciones líquidas de la invención son de la siguiente manera:

(i) Una dispersión de aceite (OD) que comprende una suspensión de tribenurón-metilo y Na_3PO_4 en un sistema de disolventes no acuosos.

(ii) Una dispersión de aceite (OD) que comprende una suspensión de tribenurón-metilo y K_3PO_4 en un sistema de disolventes no acuosos.

(iii) Una dispersión de aceite (OD) que comprende una suspensión de tribenurón-metilo y Na_2CO_3 en un sistema de disolventes no acuosos.

(iv) Un concentrado emulsionable (EC) que comprende tribenurón-metilo y Na_3PO_4 en un sistema de disolventes no acuosos.

(v) Un concentrado emulsionable (EC) que comprende tribenurón-metilo y K_3PO_4 en un sistema de disolventes no acuosos.

(vi) Un concentrado emulsionable (EC) que comprende tribenurón-metilo y Na_2CO_3 en un sistema de disolventes no acuosos.

(vii) Un concentrado soluble (SL) que comprende tribenurón-metilo y Na_3PO_4 en un sistema de disolventes no acuosos.

(viii) Un concentrado soluble (SL) que comprende tribenurón-metilo y K_3PO_4 en un sistema de disolventes no

acuosos.

(ix) Un concentrado soluble (SL) que comprende tribenurón-metilo y Na_2CO_3 en un sistema de disolventes no acuosos.

(x) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (ix) anteriores, en la que la cantidad global de sulfonilurea en las composiciones es de desde el 0,1 hasta el 60% en peso,

(xi) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (x) anteriores, en la que la cantidad de Na_3PO_4 (realizaciones (i), (iv), (vii)) o K_3PO_4 (realizaciones (ii), (v), (viii)) o Na_2CO_3 (realizaciones (iii), (vi), (ix)) en la composición líquida es de desde el 0,01 hasta el 30% en peso.

(xii) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (xi) anteriores, en la que la razón en peso de la sal inorgánica con respecto a la cantidad global de sulfonilurea es de desde 0,1 hasta 5.

(xiii) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (x) anteriores, en la que la razón en peso de Na_3PO_4 (realizaciones (i), (iv), (vii)) o K_3PO_4 (realizaciones (ii), (v), (viii)) o Na_2CO_3 (realizaciones (iii), (vi), (ix)) con respecto a tribenurón-metilo es de desde 0,1 hasta 5, preferiblemente de 0,5 a 2.

(xiv) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (xiii) anteriores, que comprende al menos una segunda sulfonilurea seleccionada de amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, iofensulfurón, mesosulfurón, metazosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, ortosulfamurón, oxasulfurón, primisulfurón, propirisulfurón, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, trifloxisulfurón, triflusulfurón y tritosulfurón, o sales o ésteres de los mismos.

(xv) La composición líquida según una cualquiera de las realizaciones (i) a (xiv) anteriores, que comprende al menos un herbicida no de sulfonilurea seleccionado de 2,4-D (por ejemplo éster o amina), 2,4-DB, 2,3,6-TBA, acetocloro, acifluorfeno, acifluorfeno-sodio, aclonifén, alacloro, aloxidim, aloxidim-sodio, ametrina, amicarbazona, aminopiralid, amitrolo, anilofós, asulam, atrazina, azafenidina, beflubutamida, benazolín, benazolín-etilo, benfuresato, bentazona, benzfendizona, benzobiciclón, benzofenap, bifenox, bilanafós, bispiribac-sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butacloro, butafenacilo, butenacloro, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifén, cloridazón, clornitrofén, clorotolurón, cinidón-etilo, cinmetilina, clefoxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, clopiralida, cloransulam-etilo, cumilurón, cianazina, cicloxidim, cihalofop-butilo, daimurón, dazomet, desmedifam, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclorprop-P, diclofopmetilo, diclosulam, difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, diquegulac-sodio, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dibromuro de dicuat, ditiopir, diurón, dimrón, EPTC, esprocarb, etalfluralín, etofumesato, etoxifén, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, florasulam, fluazifop, fluazifop-butilo, fluazolato, flucarbazona-sodio, flucloralín, flufenacet, flufenpir, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofén-etilo, flupoxam, fluridona, fluroxipir, fluroxipir-butoxipropilo, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafén, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, haloxifop, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, indanofán, ioxinil, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortol, isoxaflutol, cetospiradox, lactofén, lenacilo, linurón, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, mefenacet, mesotriona, metamifop, metamitrona, metazacloro, metabenztiazurón, metildimrón, metobromurón, metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, oxifluorfén, Paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, petoxamida, fenmedifam, picloram, picolinafén, pinoxadén, piperofós, pretilacloro, profluazol, profoxidim, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propisocloro, propoxicarbazona-sodio, propizamida, prosulfocarb, piraclonilo, piraflufén-etilo, pirazolato, pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridato, piriftalida, piriminobac-metilo, pirithiobac-sodio, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop-etilo, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, setoxidim, simazina, simetrina, S-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilcloro, tiazopir, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, trialato, triaziflam, triclopir, tridifano y trifluralina.

Cualquiera de las realizaciones a modo de ejemplo (i) a (xv) tal como se enumeran anteriormente puede modificarse adicionalmente en línea con la descripción general proporcionada en el presente documento. A modo de ejemplo, la cantidad global de sulfonilurea en cualquiera de las realizaciones a modo de ejemplo (i) a (xv) puede ser desde el 1 hasta el 50% en peso, del 2 al 40% en peso, del 5 al 30% en peso, del 0,5 al 20% en peso, del 7 al 30% en peso, y del 5 al 10% en peso. A modo de un ejemplo adicional, la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de los fosfatos de metales y carbonatos de metales que está presente en las realizaciones a modo de ejemplo (i) a (xv) puede ser desde el 0,1 hasta el 25% en peso, del 1 al 20% en peso, del 1 al 10% en peso, del 0,5 al 10% en peso, del 1 al 5% en peso y del 0,5 al 5% en peso. A modo de todavía un ejemplo adicional, la razón en peso de la cantidad total de sal inorgánica seleccionada de la sal inorgánica de los fosfatos de metales y carbonatos de metales con respecto a la cantidad total de sulfonilurea puede ser de desde 0,2 hasta 4, de 0,3 a 3, de 0,5 a 2, de 0,7 a 2, de

0,1 a 2, de 1 a 2 y de 1 a 5. A modo de un ejemplo adicional, cualquiera de las realizaciones a modo de ejemplo (i), (iv), o (vii) puede comprender adicionalmente fluroxipir-meptilo como una no sulfonilurea. Cualquiera de las realizaciones a modo de ejemplo (i) a (xv) o tal como se describe en el presente documento puede comprender además un tensioactivo y/o un fitoprotector.

5. Ejemplos

En los siguientes ejemplos, diversas formulaciones de sulfonilureas se someten a prueba para determinar la estabilidad. Cualquier composición que no comprende tribenurón o una sal o éster del mismo se proporciona para propósitos de referencia y no se reivindica.

Las dispersiones de aceite descritas en los siguientes ejemplos se prepararon de la siguiente manera.

(i) Preparación de una pasta de molturación de sulfonilurea del 25% en peso

Se añadió sulfonilurea a un disolvente en una cantidad del 25% en peso. Se colocó la mezcla en un molino (molino Eiger Torrance Mini) que contenía perlas de vidrio (1,0-1,25 mm). Entonces se molió la suspensión para proporcionar una pasta de molturación de sulfonilurea del 25% en peso que tenía un tamaño de partícula (D50) entre 2 y 3 μm.

(ii) Preparación de una pasta de molturación de sal inorgánica del 30% en peso

Se añadió sal inorgánica (anhidra) a disolvente en una cantidad del 30% en peso y se molió tal como se describió anteriormente para proporcionar una pasta de molturación de sal inorgánica del 30% en peso que tenía un tamaño de partícula (D50) entre 2 y 3 μm. En algunos ejemplos, se incluyó un dispersante polimérico, Atlox LP1, como adyuvante de molienda.

(iii) Preparación de la dispersión de aceite

Se mezcló una cantidad apropiada del concentrado molido de sulfonilurea (i) con disolvente (opcionalmente que contenía tensioactivo) hasta que fue homogénea, y luego se mezcló adicionalmente con concentrado molido de sal (ii) hasta que fue homogénea, dando como resultado las dispersiones de aceite como se describen en las tablas a continuación. Para formulaciones que contenían un coherbicida no de sulfonilurea adicional, se añadió el herbicida adicional como un segundo concentrado molido (si era sólido: por ejemplo terbutilazina) o se disolvió en la disolución de disolvente/tensioactivo (si era líquido: por ejemplo s-metolacloro).

Se prepararon concentrados emulsionables mezclando el concentrado molido de sulfonilurea (i) con tensioactivo en un disolvente y mezclando esto con una cantidad apropiada del concentrado molido de sal (ii).

Se almacenaron las formulaciones líquidas en botellas de vidrio cerradas de forma estanca en incubadoras controladas termostáticamente a 54ºC durante dos semanas con muestras de control almacenadas a -10ºC. Tras el almacenamiento, se analizaron todas las formulaciones para determinar el/los contenido(s) de principio activo mediante HPLC. Se notificó la estabilidad con respecto a la cantidad de principio activo restante en relación con una muestra correspondiente almacenada a -10ºC durante dos semanas.

Ejemplo de referencia 1 - Efecto de la sal inorgánica coformulada sobre la estabilización de SU (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprendían un metsulfurón-metilo (MSM) con o sin una sal añadida y se sometieron a prueba para determinar la estabilidad química de la sulfonilurea tras el almacenamiento a 54ºC durante dos semanas. Los resultados se resumen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Ejemplos de referencia						Ejemplos comparativos					
	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD	OD
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	77	11
Componentes (% en peso)												
MSM	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Na_3PO_4	2,5											

K_3PO_4		2,5										
Na_2CO_3			2,5									
$AlPO_4$				2,5								
$Mg_3(PO_4)_2$					2,5							
Na_2HPO_4						2,5						
$Na_2B_4O_7$							2,5					
$Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$								2,5				
DIOSS									2,5			
lignosulfonato de sodio										2,5		
urea											2,5	
Atlox LP1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Soprophor BSU	20	-	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Acetato de isobornilo	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Estabilidad (%)	97,5	93,9	84,0	86,5	86,8	84,4	69,0	82,0	81,0	83,7	43,5	83,3

Se encontró que la estabilidad química de una dispersión de aceite que contiene sulfonilurea que comprende una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales (OD1-OD6) era superior a una dispersión de aceite sin sal coformulada (OD11 - similar a las enseñanzas en el documento US 2006/0276337 A1) y dispersiones de aceite usando otras sales (OD7-OD10), incluyendo dispersiones de aceite usando DIOSS (sulfosuccinato de dioctilo y sodio) (OD9 - a las enseñanzas en el documento US 2006/0276337 A1) y lignosulfonato de sodio (OD10 - similar a las enseñanzas en el documento WO 2007/027863 A2). La adición de urea (como se pensó mediante el documento EP 0554015 A1) aumentó la degradación química de MSM (OD77). La inestabilidad química del metsulfuron-metilo ha limitado seriamente su uso generalizado en formulaciones líquidas. Este problema es superado por la presente invención.

Ejemplo 2 - Estabilidad mejorada de diferentes sulfonilureas

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprenden diferentes compuestos de sulfonilurea y diferentes cantidades de sal y se sometieron a prueba para determinar la estabilidad química de la sulfonilurea tras el almacenamiento a 54ºC durante dos semanas. Los resultados se resumen en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2

	Ejemplos y ejemplos de referencia						Ejemplos comparativos			
	OD12	OD13	OD14	OD15	OD16	OD17	OD18	OD19	OD20	OD21
Componentes (% en peso)										
Nicosulfurón	5						5			
Metilsulfurón metilo		5	5					5		
Tribenurón-metilo				5	5	10			5	10
Na_3PO_4	2,5	2,5	10	5	10	10				
Atlox LP1	0,02	0,02	0,08	0,04	0,08	0,08				
Soprophor BSU	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Acetato de isobornilo	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Estabilidad (%)	99,4	97,5	99,6	91,7	93,5	96,5	86,7	83,3	0,4	29,7

Se eligieron tres sulfonilureas que tenían una estabilidad comparativamente alta (nicosulfurón), estabilidad media (metsulfurón-metilo) y baja estabilidad (tribenurón-metilo) para este ejemplo. La estabilidad relativa de las tres sulfonilureas elegidas se refleja en los datos de estabilidad para OD18-OD21. Si se incluye una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales (OD12-OD17) en la dispersión de aceite, la estabilidad química de la sulfonilurea puede mejorarse en gran medida. OD12, OD13, y OD14 son ejemplos de referencia. La estabilidad muy baja de sulfonilureas tales como tribenurón-metilo ha limitado su uso generalizado en formulaciones líquidas. Este problema es superado por la presente invención.

Ejemplo 3 - Las sales de sulfonilurea también se estabilizan

Se preparó una dispersión de aceite de la sal de sodio de tribenurón-metilo y se sometió a prueba para determinar la estabilidad química de la sulfonilurea tras el almacenamiento a 54ºC durante dos semanas. Los resultados se resumen en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3

	Ejemplos		Ejemplo comparativo
	OD22	OD23	OD24
Componentes (% en peso)			
Sal de sodio de tribenurón-metilo	2,95	2,94	3,09
Fluroxipir-meptilo	24,15	24,12	24,69
Na_3PO_4	1,39		
Na_2CO_3		1,38	
Atlox LP1	0,05	0,05	
Soprophor BSU	18,58	18,83	18,99
Acetato de isobornilo	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Estabilidad de SU (%)	95	81	67

Los datos anteriores demostraron que una sal inorgánica coformulada seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales puede estabilizar una sal de sulfonilurea en una composición líquida.

Ejemplo de referencia 4 - Sulfonilureas y coherbicidas (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprenden diferentes compuestos de sulfonilurea y diferentes compuestos coherbicidas (no sulfonilureas) y se sometieron a prueba. Los resultados se resumen en la tabla 4 a continuación.

Tabla 4

	Ejemplos de referencia			Ejemplos comparativos		
	OD25	OD26	OD27	OD28	OD29	OD30
Componentes (% en peso)						
Metsulfurón-metilo	1	1		1	1	
Nicosulfurón			1			1

s-metolacloro	32			32		
terbutilazina		25			25	
fluroxipir-meptilo			32			32
Na_3PO_4	0,5	0,5	0,5			
Atlox LP1	0,004	0,004	0,004			
Soprophor BSU	20	20	20	20	20	20
Acetato de isobornilo	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100	Hasta 100
Estabilidad de SU (%)	89,8	86,5	82,0	22,7	9,7	34,6
Estabilidad de coherbicida (%)	99,3	99,1	99,6	99,7	99,8	99,2

La adición de un coherbicida no de sulfonilurea reduce en gran medida la estabilidad de la sulfonilurea (OD28-OD30). Sin embargo, la adición de una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales (OD25-OD27) mejora en gran medida la estabilidad química de la sulfonilurea incluso en presencia de un coherbicida. La presente invención supera el problema y abre la oportunidad para una multiplicidad de nuevas formulaciones líquidas de sulfonilureas coformuladas con herbicidas no de sulfonilurea.

Ejemplo de referencia 5 - Efecto del emulsionante sobre la estabilización de SU (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprenden metsulfurón-metilo (MSM) y fosfato de trisodio con y sin un emulsionante y se sometieron a prueba. Los resultados se resumen en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5

	Ejemplos de referencia					
	OD31	OD32	OD33	OD34	OD35	OD36
Componentes (% en peso)						
MSM	5	5	5	5	5	5
Na_3PO_4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Soprophor BSU	20					
Synperonic 91 /6		20				
Etocas 40			20			
Sapogenat T080				20		
Toximul 8320					20	
Atlox LP1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Acetato de isobornilo	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Estabilidad (%)	97,5	96,5	99,0	97,8	97,5	96,2

A partir de los datos en la tabla 5 puede observarse que la sulfonilurea se estabiliza mediante la sal inorgánica independientemente del emulsionante que se usa (OD31-OD35) y también cuando no se usa emulsionante (OD36; véase también OD2). Al contrario que las composiciones líquidas descritas en los documentos WO 2008/155108 A2 y WO2009/152827 A2 que requieren sistemas de emulsionante muy específicos, una composición líquida que contiene sulfonilurea con sal inorgánica coformulada según la presente invención es estable para una amplia gama de sistemas de emulsificación.

Ejemplo de referencia 6 - Efecto del disolvente sobre la estabilización de SU (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprenden metsulfurón-metilo (MSM) y una gama de disolventes con y sin trifosfato de sodio y se sometieron a prueba. Los resultados se resumen en la tabla 6-1 (con sal) y la tabla 6-2 (sin sal) a continuación.

Tabla 6-1

	Ejemplos de referencia					
	OD37	OD38	OD39	OD40	OD41	OD42
Componentes (% en peso)						
MSM	5	5	5	5	5	5
Na_3PO_4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Synperonic 91 /6	20	20	20	20	20	20
Atlox LP1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Solvesso 200ND	hasta 100					
aceite de girasol		hasta 100				
Isopar M			hasta 100			
Exxsol D100				hasta 100		
TEHP					hasta 100	
Radia 7961						hasta 100
Estabilidad (%)	95,2	98,3	100	97,8	96,7	95,8

Tabla 6-2

	Ejemplos comparativos					
	OD43	OD44	OD45	OD46	OD47	OD48
Componentes (% en peso)						
MSM	5	5	5	5	5	5
Na_3PO_4						
Synperonic 91/6	20	20	20	20	20	20
Atlox LP1						

Solvesso 200ND	hasta 100					
aceite de girasol		hasta 100				
Isopar M			hasta 100			
Exxsol D100				hasta 100		
TEHP					hasta 100	
Radia 7961						hasta 100
Estabilidad (%)	71,3	90,8	92,3	92,9	82,1	89,8

Puede observarse a partir de los datos en la tabla 6-1 que la sulfonilurea se estabiliza mediante la sal inorgánica independientemente del disolvente que se use. En la ausencia de la sal inorgánica (tabla 6-2), la estabilidad de la sulfonilurea varía considerablemente con la elección del disolvente. Al contrario de las composiciones líquidas descritas en los documentos WO 2007/027863 A2 y WO2009/152827 A2 que requieren sistemas de disolventes específicos, una composición líquida que contiene sulfonilurea con sal inorgánica coformulada según la presente invención es estable para una amplia gama de sistemas de disolventes.

Ejemplo de referencia 7 -Concentrado emulsionable (EC) (no forma parte de la invención)

Se preparó un concentrado emulsionable (EC) que comprendía metsulfurón-metilo disuelto en un sistema de disolventes no acuosos con y sin una sal añadida y se sometió a prueba. Los resultados se resumen en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7

	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	EC1	EC2
Componentes (% en peso)		
metsulfurón-metilo	5	5
Na_3PO_4	2,5	
Soprophor BSU	20	20
Atlox LP1	0,02	
Acetato de isobornilo	20,83	23,33
n-butilpirrolidona	51,65	51,67
Estabilidad (%)	92,0	0

Los datos en la tabla 7 demuestran que una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales puede estabilizar sulfonilurea en un concentrado emulsionable (EC1). De manera importante, la estabilización se logra incluso en un sistema de disolventes que comprende un disolvente de pirrolidona como su componente principal. En la ausencia de la sal (EC2), un sistema de disolventes de este tipo produce degradación completa de la sulfonilurea en la prueba de envejecimiento acelerado (y tal como se notificó en el documento US 5.731.264). La presente invención supera los problemas normalmente asociados con los disolventes de pirrolidona en composiciones líquidas.

Ejemplo 8 - Efecto del disolvente sobre la estabilización de SU en un concentrado emulsionable (EC)

Se preparó un concentrado emulsionable (EC) que comprendía tribenurón-metilo disuelto en diversos sistemas de

disolventes no acuosos con y sin una sal añadida y se sometió a prueba. Los resultados se resumen en la tabla 8-1 (con sal) y la tabla 8-2 (sin sal) a continuación.

Tabla 8-1

	Ejemplos			
	EC3	EC4	EC5	EC6
Componentes (% en peso)				
tribenurón-metilo	5	5	5	5
Na_3PO_4	5	5	5	5
Soprophor BSU	20	20	20	20
Atlox LP1	0,04	0,04	0,04	0,04
Acetato de isobornilo	26,62	26,62	26,62	26,62
Rhodiasolv RDPE	43,34			
Agnique AMD810		43,34		
DMSO			43,34	
n-butilpirrolidona				43,34
Estabilidad (%)	91,3	90,6	93,0	81,7

Tabla 8-2

	Ejemplos comparativos			
	EC7	EC8	EC9	EC10
Componentes (% en peso)				
tribenurón-metilo	5	5	5	5
Na_3PO_4	-	-	-	-
Soprophor BSU	20	20	20	20
Atlox LP1	0,04	0,04	0,04	0,04
Acetato de isobornilo	31,62	31,62	31,62	31,62
Rhodiasolv RDPE	43,34			
Agnique AMD810		43,34		
DMSO			43,34	
n-butilpirrolidona				43,34
Estabilidad (%)	0	19,1	0	0

Los datos en la tabla 8-1 demuestran que no sólo una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales puede estabilizar una sulfonilurea comparativamente de baja estabilidad en un concentrado emulsionable, la sulfonilurea se estabiliza en una amplia gama de sistemas de disolventes, incluyendo uno que comprende un disolvente de pirrolidona.

Ejemplo de referencia 9 - Estabilidad química mejorada con $Mg_3(PO_4)_2$ o $AlPO_4$ (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprendían diferentes compuestos de sulfonilurea y $Mg_3(PO_4)_2$ o $AlPO_4$ y se sometieron a prueba de la misma manera que para el ejemplo 1 (no se usó Atlox LP1). Los resultados se resumen en la tabla 9 a continuación.

Tabla 9

	Ejemplos de referencia						Ejemplos comparativos				
	OD49	OD50	OD51	OD52	OD53	OD54	OD55	OD56	OD57	OD58	OD59
Componentes (% en peso)											
Rimsulfurón	5	5					5				
Benzosulfurón-metilo			5					5			
Mesosulfurón-metilo				5					5		
Tifensulfurón-metilo					5					5	
Clorimurón-etilo						5					5
$Mg_3(PO_4)_2$	5		5	5	5	5					
$AlPO_4$		5									
Soprophor BSU	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Acetato de isobornilo	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100
Estabilidad (%)	92,7	93,0	99,8	98,7	94,2	87,8	88,8	96,4	93,0	90,3	77,5

Los datos anteriores muestran que pueden usarse $Mg_3(PO_4)_2$ y $AlPO_4$ para mejorar la estabilidad química de herbicidas de sulfonilurea en las composiciones líquidas anteriores.

Ejemplo de referencia 10 - Estabilidad química mejorada de diferentes sulfonilureas con Na_3PO_4 (no forma parte de la invención)

Se prepararon varias dispersiones de aceite que comprendían diferentes compuestos de sulfonilurea y Na_3PO_4 y se sometieron a prueba de la misma manera que para el ejemplo 1 (no se usó Atlox LP1). Los resultados se resumen en la tabla 10 a continuación.

Tabla 10

	Ejemplos de referencia					Ejemplos comparativos				
	OD60	OD61	OD62	OD63	OD64	OD65	OD66	OD67	OD68	OD69
Componentes (% en peso)										
Benzosulfurón-metilo	5					5				
Foramsulfurón		5					5			
Pirazosulfurón-etilo			5					5		
Clorsulfurón				5					5	
Triasulfurón					5					5
Na_3PO_4	5	5	5	5	5					
Soprophor BSU	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Acetato de	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta	hasta

isobornilo	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Estabilidad (%)	99,0	98,6	97,4	97,3	98,3	96,4	48,9	79,0	67,4	89,3

Los datos anteriores muestran que puede usarse Na_3PO_4 para mejorar la estabilidad química de diferentes herbicidas de sulfonilurea en las composiciones líquidas anteriores.

Ejemplo de referencia 11 -Urea como un estabilizador químico para nicosulfurón y tribenurón-metilo (no forma parte de la invención)

El documento EP 0554015 A1 (Ishihara Sangyo Kaisha) enseña que la urea puede usarse para estabilizar nicosulfurón (denominado “Compuesto A” en ese documento). Se prepararon dispersiones de aceite que comprendían nicosulfurón y se sometieron a prueba para determinar la estabilidad química de la sulfonilurea tras el almacenamiento a 60ºC durante una semana (la misma prueba de envejecimiento tal como se usa en el documento EP 0554015 A1). Se notifica que la estabilidad con respecto a la cantidad de principio activo restante tal como se determina mediante HPLC en relación a una muestra correspondiente se almacena a -10ºC durante una semana. Los resultados se resumen en la tabla 11 a continuación.

Tabla 11-1

	Ejemplos de referencia		Ejemplos comparativos				
	OD70	OD71	OD72	OD73	OD74	OD75	OD76
Componentes (% en peso)							
Nicosulfurón	4,91	4,91	4,91	4,91			
Tribenurón-metilo					4,91	4,91	4,91
Na_3PO_4	2,50						
Na_2CO_3		2,50					
urea			2,50		1,05	3,00	
Equiv. de Sorpol*	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55	12,55
Bentonita	2,09	2,09	2,09	2,09	2,09	2,09	2,09
Aceite de maíz	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100
Estabilidad (%)	100,5	99,7	93,7	88,0	0	0	0

* Sorpol 3815K (que fue utilizado en el documento EP 0554015 A1) no estaba disponible. Por lo tanto, se utilizó en su lugar un equivalente estimado de Sorpol compuesto por partes iguales de Synperonic 91/6, Aerosol OT-100, Croduret 25 y Atlas G1086.

En OD73 (sin ningún estabilizador) la tasa de descomposición de nicosulfurón era del 12,0%. Esto mejoró al 6,3% al añadir el 2,5% en peso de urea (OD72). Al reemplazar la urea con el 2,5% en peso de Na_3PO_4 (OD70) o Na_2CO_3 (OD71) además se mejoró la estabilidad química del nicosulfurón. La urea no estabilizó el tribenurón-metilo en ningún grado en este sistema.

Ejemplo 12 - Composición líquida

Se preparó una composición líquida que comprendía una sulfonilurea en un sistema de disolventes no acuosos (sulfóxido de dimetilo) con y sin una sal añadida y se sometió a prueba. Se disolvió la sulfonilurea en el DMSO y se dispersó la sal (molida) como partículas sólidas. Los resultados se resumen en la tabla 12 a continuación.

Tabla 12

	Ejemplos		Ejemplo
			comparativo
	12-1	12-2	12-3
Componentes (% en peso)			
tribenurón-metilo	5	5	5
Na_3PO_4	5	5	
Soprophor BSU	10	20	10
DMSO	80	70	85
Estabilidad (%)	97,1	96,4	0

Los datos en la tabla 12 demuestran que una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales puede estabilizar una sulfonilurea normalmente inestable (en este caso tribenurón-metilo) en composiciones líquidas de la invención incluso si la sulfonilurea y la sal están presentes en diferentes fases.

REIVINDICACIONES

1. Composición herbicida líquida que comprende:

un sistema de disolventes no acuosos;

al menos un herbicida de sulfonilurea seleccionado de tribenurón, o sales o ésteres del mismo; y

al menos una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales, en la que la sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Na, K, Ca, Mg o Al.

3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que la al menos una sal inorgánica no es carbonato de calcio o trifosfato de sodio.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la sal inorgánica se selecciona de Na_3PO_4, K_3PO_4, $Mg_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$ y Na_2CO_3.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se formula como una dispersión de aceite (OD), un concentrado dispersable (DC), un concentrado emulsionable (EC) o un concentrado soluble (SL).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se formula como una dispersión de aceite (OD) y en la que al menos una sulfonilurea se suspende en el sistema de disolventes no acuosos.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que al menos una sal inorgánica se suspende en el sistema de disolventes no acuosos.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el herbicida de sulfonilurea es tribenurón-metilo.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que:

la al menos una sal inorgánica es Na_3PO_4 y la al menos una sulfonilurea se selecciona de tribenurón-metilo; o

la al menos una sal inorgánica es Na_2CO_3, y la al menos una sulfonilurea se selecciona de tribenurón-metilo.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende al menos un compuesto herbicida no de sulfonilurea.

11. Composición según la reivindicación 10, en la que al menos un compuesto herbicida no de sulfonilurea se disuelve en el sistema de disolventes no acuosos.

12. Composición según la reivindicación 10 ó 11, en la que el compuesto herbicida no de sulfonilurea se selecciona de 2,4-D, 2,4-DB, 2,3,6-TBA, acetocloro, acifluorfeno, acifluorfeno-sodio, aclonifén, alacloro, aloxidim, aloxidim-sodio, ametrina, amicarbazona, aminopiralid, amitrolo, anilofós, asulam, atrazina, azafenidina, beflubutamida, benazolín, benazolín-etilo, benfuresato, bentazona, benzfendizona, benzobiciclón, benzofenap, bifenox, bilanafós, bispiribac-sodio, bromacilo, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butacloro, butafenacilo, butenacloro, butralina, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifén, cloridazón, clornitrofén, clorotolurón, cinidón-etilo, cinmetilina, clefoxidim, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomeprop, clopiralida, cloransulam-etilo, cumilurón, cianazina, cicloxidim, cihalofop-butilo, daimurón, dazomet, desmedifam, dicamba, diclobenil, diclorprop, diclorprop-P, diclofop-metilo, diclosulam, difenzocuat, diflufenicán, diflufenzopir, diquegulac-sodio, dimefurón, dimepiperato, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dibromuro de dicuat, ditiopir, diurón, dimrón, EPTC, esprocarb, etalfluralín, etofumesato, etoxifén, etobenzanida, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, flamprop-M-isopropilo, flamprop-M-metilo, florasulam, fluazifop, fluazifop-butilo, fluazolato, flucarbazona-sodio, flucloralín, flufenacet, flufenpir, flumetsulam, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, fluometurón, fluorocloridona, fluoroglicofén-etilo, flupoxam, fluridona, fluroxipir, fluroxipir-butoxipropilo, fluroxipir-meptilo, flurprimidol, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafén, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, haloxifop, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-P-metilo, hexazinona, imazametabenz-metilo, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, indanofán, ioxinilo, isoproturón, isourón, isoxabén, isoxaclortol, isoxaflutol, cetospiradox, lactofén, lenacilo, linurón, MCPA, MCPB, mecoprop,

mecoprop-P, mefenacet, mesotriona, metamifop, metamitrona, metazacloro, metabenztiazurón, metildimrón, metobromurón, metolacloro, metosulam, metoxurón, metribuzina, molinato, monolinurón, naproanilida, napropamida, neburón, norflurazón, orbencarb, orizalina, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, oxifluorfén, Paraquat, ácido pelargónico, pendimetalina, pendralina, penoxsulam, pentoxazona, petoxamida, fenmedifam, picloram, picolinafén, pinoxadén, piperofós, pretilacloro, profluazol, profoxidim, prometrina, propacloro, propanilo, propaquizafop, propisocloro, propoxicarbazona-sodio, propizamida, prosulfocarb, piraclonilo, piraflufén-etilo, pirazolato, pirazoxifén, piribenzoxim, piributicarb, piridafol, piridato, piriftalida, piriminobac-metilo, piritiobac-sodio, quinclorac, quinmerac, quinoclamina, quizalofop-etilo, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, setoxidim, simazina, simetrina, S-metolacloro, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tebutiurón, tepraloxidim, terbutilazina, terbutrina, tenilcloro, tiazopir, tiobencarb, tiocarbazil, tralcoxidim, trialato, triaziflam, triclopir, tridifano y trifluralina.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos dos compuestos de sulfonilurea, en la que los compuestos de sulfonilurea se seleccionan de:

metsulfurón-metilo y tribenurón-metilo;

tribenurón-metilo y tifensulfurón-metilo;

tribenurón-metilo y clorimurón-etilo;

tribenurón-metilo y bensulfurón-metilo;

tribenurón-metilo y mesosulfurón;

tribenurón-metilo y yodosulfurón-metilo.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende al menos un herbicida de sulfonilurea y al menos un herbicida no de sulfonilurea, en la que el al menos un herbicida de sulfonilurea y el al menos un herbicida no de sulfonilurea se seleccionan de:

tribenurón-metilo y 2,4-D;

tribenurón-metilo y MCPB;

tribenurón-metilo y bromoxinil;

tribenurón-metilo y glifosfato;

tribenurón-metilo y fluroxipir;

tribenurón-metilo y dicamba;

tribenurón-metilo y mecoprop-P;

tribenurón-metilo y MCPA;

tribenurón-metilo y clopiralida;

tribenurón-metilo y carfentrazona-etilo;

tribenurón-metilo y clodinafop;

tribenurón-metilo y quinclorac;

tribenurón-metilo y florasulam.

15. Composición según la reivindicación 1, que es un concentrado emulsionable (EC) que comprende tribenurón-metilo y en la que la sal inorgánica se selecciona de Na_3PO_4, K_3PO_4 o Na_2CO_3.

16. Composición según la reivindicación 1, que es un concentrado soluble (SL) que comprende tribenurón-metilo y en la que la sal inorgánica se selecciona de Na_3PO_4, K_3PO_4 o Na_2CO_3.

17. Uso de una sal inorgánica seleccionada de los carbonatos de metales y fosfatos de metales para mejorar la estabilización química de un herbicida de sulfonilurea en una composición líquida que comprende un sistema de disolventes no acuosos, en el que el herbicida de sulfonilurea se selecciona de tribenurón, o

sales o ésteres del mismo y en el que la sal inorgánica comprende un metal seleccionado de Li, Na, K, Ca, Mg o Al.

18. Uso según la reivindicación 17, en el que la sal inorgánica no es carbonato de calcio o trifosfato de sodio.

19. Uso según la reivindicación 17, en el que la sal inorgánica se selecciona de fosfato de sodio, fosfato de potasio o carbonato de sodio.

20. Uso según la reivindicación 17 ó 19, en el que la sal inorgánica se selecciona de Na_3PO_4 o K_3PO_4.

21. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, en el que la composición líquida es un concentrado emulsionable (EC) o un concentrado soluble (SL).