

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 693**

51 Int. Cl.:

A01N 25/28 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

B01J 13/18 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2016 PCT/EP2016/070676**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17037210**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2016 E 16759788 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3344037**

54 Título: **Composiciones de micropartículas que comprenden saflufenacilo**

30 Prioridad:

03.09.2015 EP 15183734

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

18.06.2020

73 Titular/es:

**BASF AGRO B.V. (100.0%)
Groningsingel 1
6835 EA Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**NOLLER, BASTIAN MARTEN;
FUCHS, YANNICK;
SIMON, ANJA y
SOWA, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 767 693 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

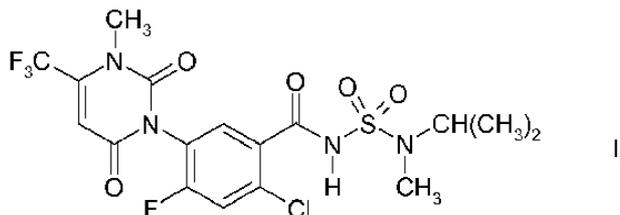
DESCRIPCIÓN

Composiciones de micropartículas que comprenden saflufenacilo

La presente invención se refiere a composiciones de micropartículas que comprenden saflufenacilo, a un procedimiento de su preparación y al uso de estas composiciones de micropartículas para controlar la vegetación indeseada.

5 Antecedentes de la invención

Saflufenacilo es el nombre común INN del compuesto de feniluracilo de acción herbicida 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonyl]benzamida. Saflufenacilo puede describirse mediante la siguiente fórmula I,



10 Saflufenacilo se ha descrito por primera vez en el documento WO 01/083459. Más procesos para su preparación se describen en los documentos WO 03/097589, WO 05/054208, WO 06/097589 y WO 06/125746. Una forma cristalina y esencialmente libre de disolvente de saflufenacilo, a continuación en el presente documento denominado también como la forma anhidra cristalina, se ha descrito en el documento WO 08/043835. Dos formas hidratadas cristalinas de saflufenacilo se han descrito en el documento WO 08/043836. Saflufenacilo es solo escasamente soluble en agua.

15 Saflufenacilo es un herbicida sumamente activo que inhibe de manera eficaz el crecimiento de la vegetación indeseada en tasas de aplicación bajas. Desafortunadamente, su selectividad no es siempre satisfactoria y su uso en cultivos está algo limitado. Además, el saflufenacilo no tiene suficiente actividad residual y por tanto el nuevo crecimiento puede producirse poco después de que se haya aplicado.

20 Los herbicidas, tal como saflufenacilo, se aplican normalmente en forma de licores de pulverización acuosos diluidos, que se preparan mediante dilución de una formulación de concentrado del herbicida con agua. Para este fin, los compuestos pesticidas pueden formularse en formas sólidas, tal como polvos humectables (WP) y gránulos dispersables en agua (WG), como también en formas líquidas, tal como emulsiones, concentrados emulsionables (EC), suspoemulsiones (SE) o concentrados en suspensión (SC). Para una encapsulación eficaz, es de particular importancia que las formulaciones puedan diluirse fácilmente con agua y que la dilución siga siendo estable durante un cierto tiempo sin separación del principio activo, ya que esto puede provocar la obstrucción de las boquillas de pulverización. Por motivos ecológicos se prefiere que la formulación no contenga grandes cantidades de disolventes orgánicos, que favorece principalmente formulaciones sólidas y formulaciones acuosas de SC.

30 A pesar de las ventajas mencionadas anteriormente asociadas con el uso de SC, existen varios problemas conocidos por el experto en la técnica que a veces se encuentran con SC como resultado de la sedimentación durante el almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de partículas sedimentadas a la re-suspensión y la formación de material cristalino tras el almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manipular y la eficacia biológica puede ser inconsistente.

35 Cuando se intenta formular saflufenacilo uno se enfrenta a varios problemas. Saflufenacilo lleva una cadena lateral de N-amino-sulfonylcarboxamida que puede experimentar hidrólisis con valores de pH básicos. Aparte de eso, saflufenacilo puede existir en diferentes modificaciones cristalinas y no cristalinas, concretamente formas amorfas, hidratos cristalinos y un anhidrato cristalino, que puede experimentar conversión no controlada en otra forma cristalina. Esta conversión a su vez puede conducir al engrosamiento de las partículas de saflufenacilo, en particular cuando se formulan como concentrado en suspensión. Estos factores podrían dar como resultado una reducción de la estabilidad química y física de las formulaciones, un efecto que está en particular pronunciado cuando las formulaciones se almacenan durante periodos de tiempo prolongados y/o a temperaturas elevadas. Dichos factores pueden conducir también a propiedades de baja dilución a medida que las partículas de saflufenacilo gruesas son propensas a separarse de la formulación diluida.

45 Varias formulaciones agrícolas acuosas estables de saflufenacilo se han descrito hasta ahora. El documento WO 2011/023759 describe una formulación de concentrado en suspensión acuosa que contiene anhidrato de saflufenacilo y una combinación de ciertos tensioactivos aniónicos y no iónicos. El documento WO 2011/023758 describe una formulación de concentrado en suspensión acuosa de saflufenacilo que contiene adicionalmente glifosato como un co-herbicida. Aunque estas formulaciones son estables, no solucionan el problema de la baja selectividad de cultivo y actividad residual insuficiente.

5 En principio se conoce por proporcionar compuestos de acción pesticida en forma de formulaciones de microcápsulas (véase H. Mollet, A. Grubenmann "Formulation Technology" 1ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001, capítulo 6.4 y capítulo 14.2.2). La microencapsulación puede lograrse en principio mediante técnicas de coacervación, secado por pulverización, revestimiento de lecho fluidizado, microencapsulación electrostática o polimerización *in-situ*. Estas técnicas proporcionan partículas de compuesto activo, en las que el compuesto activo está rodeado por un material de pared polimérico.

10 El procedimiento más común para la microencapsulación de materiales agroquímicos es la polimerización interfacial. En este proceso, un primer reactivo, por ejemplo, un isocianato polifuncional o cloruro de ácido, se disuelve en el principio activo líquido o una solución del mismo, que entonces se dispersa en agua y se somete a polimerización mediante adición de un compuesto polifuncional que tiene una reactividad complementaria con respecto al primer reactivo, por ejemplo, una diamina o diol (véase H. Mollet, A. Grubenmann, loc. cit. página 394 y documentos US 4.107.292, US 5.705.174, US 5.910.314, WO 0027519, EP 8207, US 2004/115280). La polimerización que se produce en la superficie de contacto entre la sustancia activa y la fase acuosa encierra completamente las finas gotas de sustancia activa en una membrana delgada de poliurea o poliamida.

15 Una técnica adicional de polimerización *in-situ* incluye la microencapsulación de líquidos usando aminoplásticos, tal como resinas de melamina formaldehído (resina MF) o resinas de urea formaldehído (resinas UF) o resinas de melamina formaldehído urea (resinas MUF). Las resinas aminoplásticas se usan en forma de sus prepolímeros o pre-condensados, que se añaden a una emulsión acuosa del material que va a encapsularse y que va a curarse mediante calentamiento y/o modificación del pH de la mezcla de reacción para realizar la polimerización de los prepolímeros. De ese modo, se obtiene una suspensión acuosa de las microcápsulas, en la que las partículas del material encapsulado están rodeadas por o incluidas en un polímero aminoplástico. Una visión general de este procedimiento se da en Acta Polymerica 40, (1989) n.º 5, págs. 325-331 y C.A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2001 Electronic Release).

20

25 La microencapsulación de pesticidas usando polimerización *in-situ* de pre-condensados de aminoplástico se ha descrito varias veces. Por ejemplo, el documento US 4.557.755 describe la microencapsulación de pesticidas insolubles en agua mediante polimerización de un pre-condensado de aminoplástico, tal como una resina de melamina formaldehído o resina de melamina urea formaldehído en una suspensión acuosa del compuesto pesticida en presencia de una resina de urea catiónica. El procedimiento se sugiere para ciertos insecticidas y fungicidas.

30 El documento US 5.462.915 describe un proceso mejorado para la microencapsulación de pesticidas insolubles en agua, que comprende añadir a una suspensión del pesticida un prepolímero aminoplástico líquido y curar el prepolímero a temperaturas por encima de 100 °C. El procedimiento se aplicó para la microencapsulación de sales insolubles en agua de dicamba. Un proceso similar se conoce por el documento WO 00/27519, que se aplicó para la microencapsulación de carbofurano.

35 El documento WO 96/03041 describe una composición de microcápsulas de pesticidas, en la que las microcápsulas tienen una capa de aminoplástico exterior y un revestimiento de cera interior depositado alrededor del compuesto pesticida.

El documento US 2003/0119675 se refiere a una suspensión de microcápsulas que comprende al menos un compuesto de acción agroquímica sólido que incluye feniluracilos, y una envoltura de aminoplástico en forma de poliurea formada mediante una reacción entre diisocianato y al menos una diamina o poliamina.

40 Las técnicas modernas de microencapsulación incluyen la polimerización en suspensión por radicales de monómeros de acrilato insolubles en agua con ácido (met)acrílico y opcionalmente monómeros polifuncionales en presencia de una emulsión o/w del compuesto pesticida (véase, por ejemplo, el documento WO 2012/101070) o la polimerización en emulsión por radicales de una emulsión de monómero acuosa, en la que el pesticida se disuelve o se suspende en las gotas de monómero (véanse, por ejemplo, los documentos WO 2005/102044, WO2006/094792, WO 2006/094978). Sin embargo, se requieren cantidades considerables de polímero, que pueden sobrepasar la cantidad de pesticida.

45

Aunque la microencapsulación puede mejorar la toxicidad aguda de un pesticida o reducir la degradación, esto es con frecuencia difícil de conseguir. En particular, la agregación de las partículas pesticidas durante o tras la encapsulación es el principal problema, si un procedimiento de encapsulación, que puede funcionar para un compuesto pesticida particular, no funciona necesariamente para otro compuesto pesticida. Cuando se intenta encapsular un material sólido en una suspensión acuosa del material sólido mediante una técnica de polimerización *in-situ*, el material sólido tiende a aglomerarse formando de ese modo partículas grandes de partículas de principio activo, que están incluidas en la matriz polimérica. Una suspensión obtenida de ese modo normalmente ya no es adecuada para el uso agrícola. Hasta ahora no fue posible encapsular de manera eficaz partículas de pesticida sólidas usando pequeñas cantidades de un polímero de encapsulación.

50

55 Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una formulación de saflufenacilo que muestre tanto alta estabilidad física como química durante periodos de almacenamiento prolongados mientras se mantiene su eficacia biológica. Además, debería ser también compatible con componentes de mezcla de tanque que se combinan normalmente con

saflufenacilo. Tras la dilución con agua, la formulación debería dar una composición acuosa estable de saflufenacilo sin la formación de material grueso o un líquido sobrenadante.

Se encontró de manera sorprendente que las composiciones de micropartículas de saflufenacilo sólido, en las que el saflufenacilo sólido está rodeado por o incluido en un polímero aminoplástico, proporcionan una actividad residual mejorada de saflufenacilo. Además, estas composiciones de micropartículas pueden prepararse de manera simple partiendo de una suspensión acuosa de saflufenacilo sólido. De manera sorprendente, las cantidades de polímero aminoplástico requeridas para la encapsulación eficaz de saflufenacilo son bastantes pequeñas y de manera normal significativamente inferiores a la cantidad de saflufenacilo, que se encapsula.

Por tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a composiciones de micropartículas, que comprenden saflufenacilo, en las que saflufenacilo está presente en forma de micropartículas que comprenden saflufenacilo sólido que está rodeado por o incluido en un polímero aminoplástico que es un producto de policondensación de uno o más compuestos amino y uno o más aldehídos.

Como saflufenacilo no encapsulado, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan alta actividad herbicida. Además, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan actividad residual mejorada de saflufenacilo. Aparte de eso, las composiciones de micropartículas de la presente invención pueden proporcionar mejor seguridad en el cultivo.

En las composiciones de micropartículas de la presente invención, saflufenacilo es menos propenso a la degradación. Por tanto, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan tanto alta estabilidad física como química durante periodos de almacenamiento prolongados, mientras se mantiene la eficacia biológica de saflufenacilo. Además, composiciones de micropartículas de la presente invención pueden formularse fácilmente. Además, las composiciones de micropartículas de la presente invención en forma de suspensiones acuosas proporcionan una mejora de la compatibilidad de mezcla en tanque, y de ese modo puede mezclarse en tanque fácilmente con otras formulaciones de pesticidas y no interaccionar negativamente con otras formulaciones en relación a su estabilidad frente a la dilución.

También se encontró de manera sorprendente que saflufenacilo sólido puede microencapsularse de manera eficaz usando pre-condensados de aminoplástico y realizando el proceso descrito a continuación en el presente documento. Por tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de las composiciones de micropartículas tal como se describe en el presente documento, proceso que comprende las siguientes etapas:

- i) proporcionar una suspensión acuosa de partículas sólidas de saflufenacilo;
- ii) añadir un pre-condensado de aminoplástico a la suspensión acuosa de las partículas de saflufenacilo;
- iii) realizar la policondensación del pre-condensado de aminoplástico, por ejemplo, mediante calentamiento de la suspensión acuosa de la etapa ii) con un pH, en la que la policondensación del pre-condensado de aminoplástico se producirá a la temperatura de reacción.

Este proceso da como resultado una suspensión acuosa estable, en la que saflufenacilo está presente en forma de micropartículas que comprenden saflufenacilo sólido que está rodeado por o incluido en un polímero aminoplástico. A partir de esto, las micropartículas pueden aislarse si es necesario. De manera sorprendente, este proceso no da como resultado una aglomeración significativa de las partículas de saflufenacilo, tal como se observó para otras técnicas de polimerización *in-situ*.

Descripción detallada de la invención

En la composición de micropartículas de la invención, saflufenacilo está presente en forma de micropartículas que comprenden saflufenacilo sólido como un material de núcleo. En las micropartículas, saflufenacilo sólido forma el material de núcleo que está rodeado por o incluido en al menos un polímero aminoplástico. En este contexto, ha de entenderse que los polímeros aminoplásticos pueden formar una envoltura regular o irregular que rodea o incluye el material de núcleo. Las micropartículas pueden tener un núcleo sólido individual formado por el saflufenacilo y una envoltura o matriz formada por el polímero aminoplástico. Desde luego, también puede ser posible que las micropartículas tengan una "estructura de dominio" que comprende un cierto número de partículas sólidas de saflufenacilo, por ejemplo, de 3 a 10 partículas de saflufenacilo amorfo o cristalino, que están incluidas en el polímero aminoplástico. No es necesario que el polímero aminoplástico forme una envoltura completamente cerrada. Frecuentemente, sin embargo, la envoltura rodeará completamente el material de núcleo como una membrana, formando de ese modo una barrera entre el material de núcleo y el material circundante.

Los polímeros aminoplásticos, que se denominan también amino resinas, resinas de amino condensación o amido resinas son productos de policondensación de uno o más aldehídos, tal como formaldehído, acetaldehído, propanal, glioxal o glutaraldehído, con uno o más compuestos amino que tienen normalmente al menos dos grupos amino primarios, tal como urea, tiourea, melamina, que puede estar eterificada completa o parcialmente, cianoguanamina (= dicianodiamida) y benzoguanamina. Ejemplos de polímeros aminoplásticos son policondensados de melamina y formaldehído (resinas de melamina-formaldehído o resinas de MF), incluyendo resinas derivadas de condensados de melamina-formaldehído eterificados completa o parcialmente, resinas de urea-formaldehído (resinas de UF), resinas de

- tiourea-formaldehído (resinas de TUF), policondensados de melamina, urea y formaldehído (resinas de MUF), incluyendo resinas derivadas de condensados de melamina-urea-formaldehído eterificados completa o parcialmente, policondensados de melamina, tiourea y formaldehído (resinas de MTUF, incluyendo resinas derivadas de condensados de melamina-tiourea-formaldehído eterificados completa o parcialmente, resinas de urea-glutaraldehído, policondensados de benzoguanamina-formaldehído, policondensados de dicianodiamida formaldehído y policondensados de urea-glioxal. Los polímeros aminoplásticos adecuados para la microencapsulación se conocen y pueden encontrarse, entre otras cosas, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, vol. 2, págs. 440-469, la técnica anterior citada en la parte introductoria, los documentos US 4.918.317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197.
- 5 En resinas de UF y de TUF, las relaciones molares de urea o tiourea con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:0,8 a 1:4, en particular de 1:1,5 a 1:4, especialmente de 1:2 a 1:3,5. Si se usa glutaraldehído en lugar de formaldehído, las relaciones molares de urea o tiourea con respecto a glutaraldehído pueden estar en particular en el intervalo de 1:1,2 a 1:3, especialmente en el intervalo de 1:1,5 a 1:2,5.
- 10 En resinas de MF y MUF, las relaciones molares de melamina con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:1,5 a 1:10, en particular de 1:3 a 1:8, preferentemente de 1:4 a 1:6.
- 15 En resinas de MUF y de MTUF, las relaciones molares de melamina + urea o tiourea con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:0,8 a 1:9, en particular de 1:2 a 1:8, preferentemente de 1:3 a 1:6. La relación molar de urea o tiourea con respecto a melamina puede estar en el intervalo de 50:1 a 1:100 y en particular de 30:1 a 1:30.
- 20 En la preparación de las resinas aminoplásticas mencionadas anteriormente, los pre-condensados pueden usarse en forma de pre-condensados eterificados de compuesto de amino y aldehído. En estos pre-condensados eterificados, los grupos metilol se forman mediante la reacción de los grupos amino con formaldehído con un alcohol o un alcanodiol, en particular con un alcohol C₁-C₄, tal como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, en particular metanol, o un alcanodiol C₂-C₄, tal como etilenglicol. El grado de eterificación de estas resinas puede ajustarse mediante la relación molar de grupos amino con respecto a alcohol que está normalmente en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 2:1 a 1:5.
- 25 El material de polímero aminoplástico, que rodea o incluye el saflufenacilo sólido, se selecciona lo más preferentemente del grupo que está constituido por resinas de melamina-formaldehído, incluyendo resinas de melamina-formaldehído derivadas de condensados de melamina-formaldehído eterificados completa o parcialmente, y resinas de urea-formaldehído y mezclas de las mismas. Especialmente, el material de polímero aminoplástico, que rodea o incluye el saflufenacilo sólido, es una resina de melamina-formaldehído, en particular una resina de melamina-formaldehído que se deriva de condensados de melamina-formaldehído eterificados completa o parcialmente, que pueden contener una pequeña cantidad, por ejemplo, del 1 al 20 % en mol, basándose en melamina, de urea.
- 30 En las composiciones de micropartículas de la invención, la cantidad de material de polímero aminoplástico, que rodea o incluye el saflufenacilo sólido, generalmente no sobrepasará la cantidad de saflufenacilo contenida en la composición y es preferentemente como máximo el 40 % en peso, en particular como máximo el 35 % en peso y especialmente como máximo el 30 % en peso o como máximo el 25 % en peso, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y polímeros aminoplásticos. La cantidad de material de polímero aminoplástico, que rodea o incluye el saflufenacilo sólido, es preferentemente del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 35 % en peso y especialmente del 5 al 25 % en peso, basándose en el peso de la cápsula total, es decir, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y polímeros aminoplásticos. El material de polímero de la composición de micropartículas de la invención, que rodea o incluye el saflufenacilo sólido, puede comprender además polímeros insolubles en agua. Sin embargo, la cantidad de tales polímeros generalmente no sobrepasará el 20 % de la cantidad total del material de polímero de encapsulación, y preferentemente no sobrepasará el 10 % en peso de la cantidad total de material de polímero que rodea o incluye el saflufenacilo sólido.
- 35 El saflufenacilo sólido, que está rodeado por o incluido en al menos un polímero aminoplástico, puede ser cualquier forma conocida de saflufenacilo sólido, incluyendo saflufenacilo amorfo y en particular saflufenacilo cristalino, por ejemplo, el anhidrato cristalino de saflufenacilo tal como se describe en el documento WO 08/043835 o un hidrato cristalino de saflufenacilo tal como se describe en el documento WO 08/043836.
- 40 Además del saflufenacilo sólido, el material de núcleo de las micropartículas puede contener un aceite, por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado, tal como un hidrocarburo aromático, parafínico o isoparafínico, que tiene preferentemente un punto de ebullición por encima de 100 °C, un aceite vegetal, tal como aceite de maíz, aceite de colza, o un éster de ácido graso, tal como éster alquílico C₁-C₁₀ de un ácido graso C₁₀-C₂₂, en particular ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales, tal como éster metílico de aceite de colza o éster metílico de aceite de maíz. En una realización particular, el material de núcleo no contiene un aceite tal como se define en el presente documento o menos del 10 % en peso, basándose en el peso del material de núcleo, de un aceite. En particular, el núcleo no contiene un aceite.
- 45 Además del saflufenacilo sólido, el material de núcleo de las micropartículas puede contener además otro compuesto pesticida, en particular un compuesto herbicida o un producto protector, que tiene preferentemente una solubilidad en agua reducida, que generalmente no sobrepasa 10 g/l, en particular 5 g/l o incluso 1 g/l a 25 °C (agua desionizada). En

particular, saflufenacilo sólido constituye al menos el 80 %, en particular al menos el 90 % de los pesticidas contenidos en las micropartículas.

5 Las micropartículas de la presente invención son partículas discretas que tienen normalmente un tamaño de partícula de menos del 50 µm. Preferentemente, el tamaño de partícula de las micropartículas, es decir, su diámetro, no sobrepasará en general 40 µm, preferentemente no sobrepasará 35 µm y en particular no sobrepasará 30 µm. El tamaño de partícula dado es el denominado valor d_{90} , que ha de entenderse como el valor que no se sobrepasa por los diámetros de al menos el 90 % en peso de las micropartículas. Las micropartículas tienen un diámetro de partícula promedio, en el presente documento también denominado valor d_{50} , que oscila entre 1 y 25 µm, en particular entre 1,5 y 20 µm, especialmente entre 2 y 10 µm. El valor d_{50} se define como el valor que está por encima de los diámetros del 50 % en peso de las partículas y por debajo de los diámetros del 50 % en peso de las partículas. El valor d_{90} como también el valor d_{50} puede calcularse a partir de la distribución de tamaño de partícula de las micropartículas. Generalmente, el valor d_{10} de las partículas, es decir, el valor de diámetros que sobrepasa al menos el 10 % en peso de las micropartículas, será al menos 0,5 µm y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 µm a 10 µm, en particular de 1 a 5 µm. La distribución de tamaño de partícula de las micropartículas (es decir, los diámetros) puede determinarse mediante procedimientos convencionales tal como dispersión de luz dinámica o estática de una dispersión acuosa de la composición de micropartículas, por ejemplo, a 25 °C y una concentración en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso.

En una realización preferente de la invención, la composición de micropartículas contiene al menos una sustancia de superficie activa polimérica aniónica A, a continuación en el presente documento tensioactivo polimérico aniónico, que contiene una pluralidad de grupos aniónicos, tal como grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos sulfato y/o grupos fosfato. Preferentemente, los grupos aniónicos se seleccionan de grupos sulfonatos. Ejemplos de tensioactivos poliméricos A incluyen los tensioactivos de los siguientes grupos A1 a A3, incluyendo las sales de los mismos:

- 25 A.1 ácidos sulfónicos a base de lignina, tal como ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas;
- A.2 condensados de ácido arilsulfónico formaldehído y condensados de ácido arilsulfónico formaldehído urea, tal como condensados de ácido naftaleno sulfónico formaldehído, condensados de ácido fenol sulfónico formaldehído, condensados de ácido cresol sulfónico formaldehído, etc.;
- A.3 y homo- o copolímeros de monómeros monoetilénicamente insaturados M1 que tienen un grupo ácido sulfónico opcionalmente con uno o más comonómeros M2 diferentes de monómeros M1.

30 Los grupos aniónicos en estos tensioactivos poliméricos aniónicos pueden estar parcial o completamente neutralizados. Los contraiones adecuados son iones de metal alcalino, tal como sodio, potasio, iones alcalinotérreos tal como magnesio o calcio, y amonio. En el caso de tensioactivos poliméricos aniónicos que tienen un grupo sulfonato, los grupos aniónicos están preferentemente neutralizados al menos parcialmente.

Los tensioactivos poliméricos se seleccionan en particular de grupos A2. y A.3, especialmente del grupo A.3.

35 Preferentemente, el tensioactivo polimérico A.3 se selecciona de homo- y copolímeros constituidos por

- 40 i) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1 que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido viniltolueno sulfónico, monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o ácido 4-acriloxibutilsulfónico, y monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico
- ii) y opcionalmente uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de monómeros M1, tal como estireno, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄.

45 En grupos particulares de realizaciones, el tensioactivo polimérico A comprende o se selecciona de homo- y copolímeros del grupo A.3, en particular de homo- y copolímeros constituidos por

- 50 i) monómeros M1, que se seleccionan de monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4-acriloxibutilsulfónico, y monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
- ii) y opcionalmente uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de monómeros M1, tal como estireno, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄.

Especialmente, el tensioactivo polimérico A.3 comprende o se selecciona de homo- y copolímeros de

- 55 i) monómeros M1, que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico,
- ii) y opcionalmente uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de monómeros M1, tal como estireno, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de alquilo C₁-C₄, metacrilatos de alquilo C₁-C₄.

5 En estos tensioactivos poliméricos A.3 preferentes, particularmente preferentes o especialmente preferentes, la cantidad de monómeros M1 es preferentemente al menos el 50 % en peso, basándose en la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Incluso más preferentes son tensioactivos poliméricos A, que son homo- o copolímeros de monómeros M1, en los que la cantidad de monómeros M1 es al menos el 90 % en peso, basándose en la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Estos polímeros se conocen, por ejemplo, están comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales Lupasol S y Lupasol PA 140 (de BASF SE).

En otros grupos particulares de realizaciones, el tensioactivo polimérico A comprende o se selecciona de tensioactivos del grupo A.2, es decir, condensados de ácido arilsulfónico formaldehído y condensados de ácido arilsulfónico formaldehído urea, en particular condensados de ácido naftaleno sulfónico formaldehído.

10 La cantidad del tensioactivo polimérico aniónico A en la composición es preferentemente del 0,1 al 50 % en peso, en particular del 2 al 40 % en peso y lo más preferentemente del 3 al 30 % en peso, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y polímero aminoplástico.

15 Se encontró beneficioso, si el tensioactivo polimérico A se combina con uno o más tensioactivos aniónicos B adicionales diferentes de estos, que proporcionan la estabilización de una formulación acuosa que comprende las micropartículas. Los compuestos de superficie activa aniónicos B adecuados son tensioactivos que tienen un grupo aniónico, que se selecciona de grupos fosfato o fosfonato y grupos sulfato o sulfonato, prefiriéndose los últimos compuestos. Estos tensioactivos B se incluirán normalmente en la composición de micropartículas en forma de sus sales, en particular las sales de sodio, potasio o amonio. Ejemplos de tensioactivos aniónicos B incluyen las sales de alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilfosfatos, semi-ésteres de alcanoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, alquilarilsulfonatos, alquilarilfosfatos, semi-ésteres de alquilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico y semi-ésteres de mono-, di- o triestirilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Entre estos tensioactivos aniónicos B, se prefieren aquellos de la fórmula 8I):



25 en la que

R es un radical hidrocarbonado que tiene de 8 a 40 átomos de carbono y preferentemente de 12 a 30 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno;
 A es independientemente entre sí 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno, especialmente 1,2-etileno;
 30 m es de 0 a 50, preferentemente de 0 a 30 y especialmente preferente de 0 a 20; y
 X es SO₃M o PO₃M₂ seleccionándose M de H, iones de metal alcalino, tal como K y Na, iones de metal alcalinotérreo, tal como ½ Ca y ½ Mg y amonio. Preferentemente, M es un ion de metal alcalino y especialmente sodio.

35 Ejemplos de radicales hidrocarbonados R adecuados que tienen de 8 a 40 átomos de carbono son alquilo que tiene de 8 a 40 y preferentemente de 12 a 30 átomos de carbono, fenilo que puede estar sustituido con uno o dos radicales alquilo que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, fenilo que está sustituido con un radical fenoxi, en el que fenilo y/o fenoxi puede contener un radical alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, radical triestirilfenilo, etc. En una realización preferente de la presente invención, el radical R en la fórmula I es un radical triestirilfenilo.

40 Se da preferencia a tensioactivos aniónicos B que son de fórmula (I), en la que R, m y X tienen los siguientes significados:

R es alquilo que tiene de 8 a 30, en particular de 10 a 20 átomos de carbono,
 m es 0,
 X es SO₃M seleccionándose M de iones de metal alcalino, tal como K y Na, iones de metal alcalinotérreo, tal como ½ Ca y ½ Mg y amonio. Preferentemente, M es un metal alcalino y especialmente sodio.

45 Si está presente, la cantidad de tensioactivo aniónico B, en particular el compuesto de superficie activa de la fórmula (I), es preferentemente del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 0,3 al 7 % en peso y lo más preferentemente del 0,5 al 5 % en peso, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y polímero aminoplástico. Si está presente, la cantidad de tensioactivo aniónico B, en particular el compuesto de superficie activa de la fórmula (I), se selecciona preferentemente de manera que la relación en peso de tensioactivo polimérico aniónico A con respecto a tensioactivo aniónico B es de 1:1 a 20:1 en particular de 2:1 a 10:1.

50 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener además un compuesto de superficie activa no iónico (tensioactivo no iónico). Los tensioactivos no iónicos preferentes incluyen los compuestos de superficie activa neutros de la fórmula (II),



en la que

R' es un radical hidrocarbonado que tiene de 8 a 40 y más preferentemente de 12 a 30 átomos de carbono y opcionalmente un átomo de oxígeno,

B es alcano-1,2-diilo C₂-C₄, tal como 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,2-butileno o una combinación de los mismos y más preferente 1,2-etileno o una combinación del mismo con 1,2-propileno, y

n es de 3 a 100, preferentemente de 4 a 50 y más preferente de 5 a 40.

Ejemplos de radicales hidrocarbonados R' adecuados incluyen los radicales mencionados para R. En una realización preferente de la invención, el radical R' es un radical fenilo que está sustituido con un grupo alquilo C₄-C₁₈.

Si está presente, la cantidad de tensioactivo no iónico, en particular el compuesto de superficie activa de la fórmula (II), es preferentemente de 1 a 150 g/l, en particular de 2 a 60 g/l en la formulación final. En una realización particular de la invención, la composición no contiene tensioactivo no iónico o menos del 1 % en peso de tensioactivo no iónico, en particular menos del 0,5 % en peso de tensioactivo no iónico, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y polímero aminoplástico.

En grupos particulares de realizaciones, la composición de micropartículas está en forma de una suspensión acuosa. Una suspensión de este tipo contiene las micropartículas de saflufenacilo sólido como una fase dispersa y un medio acuoso como la fase continua. La suspensión acuosa puede obtenerse mediante el proceso para la preparación de la composición de micropartículas tal como se ha descrito en el presente documento. También puede obtenerse mediante re-dispersión de una composición de micropartículas sólidas tal como se describe en el presente documento en un medio acuoso.

El término "medio acuoso" representa la fase líquida de la composición y comprende un disolvente acuoso y opcionalmente compuestos disueltos en el mismo, por ejemplo, tensioactivos tal como se han mencionado anteriormente, y si están presentes, uno o más aditivos de formulación convencional, tal como agentes espesantes o biocidas. El disolvente acuoso de la suspensión acuosa es o bien agua o una mezcla del mismo con un disolvente orgánico miscible con agua, tal como alcoholes C₁-C₄, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol o terc-butanol, alcanodiolos C₂-C₅ y alcanotrioles C₃-C₈, preferentemente del grupo que está constituido por etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, glicerol y 1,4-butanodiol. Generalmente, la cantidad de agua en el disolvente acuoso es al menos el 50 % en peso, en particular al menos el 80 % en peso o al menos el 90 % en peso, basándose en el disolvente acuoso. El disolvente acuoso puede consistir principalmente en agua, es decir, el agua constituye al menos el 95 % en peso de la cantidad total de disolvente presente en la suspensión. El disolvente acuoso puede ser también una mezcla del disolvente orgánico miscible con agua mencionado anteriormente y agua. En el último caso, la relación en peso de agua con respecto a disolvente orgánico miscible con agua en el disolvente acuoso está preferentemente en el intervalo de desde 99:1 hasta 1:1; más preferentemente en el intervalo de desde 50:1 hasta 3:1; y lo más preferentemente en el intervalo de desde 20:1 hasta 4:1. Expresado de manera diferente, la cantidad de disolvente orgánico puede ser del 1 al 50 % en peso, más preferentemente del 2 al 25 % en peso, y lo más preferentemente del 5 al 20 % en peso, basándose en el peso total del disolvente acuoso.

La suspensión acuosa contendrá normalmente las micropartículas en una cantidad de al menos el 5 % en peso y la cantidad puede ser tan alta como el 50 % en peso o incluso más alta, en cualquier caso basándose en el peso total de la suspensión acuosa y calculada como la cantidad total de polímero aminoplástico y saflufenacilo. Con frecuencia, la suspensión acuosa contendrá las micropartículas en una cantidad del 10 al 45 % en peso, en particular del 20 al 40 % en peso, en cualquier caso basándose en el peso total de la suspensión acuosa y calculada como la cantidad total de polímero aminoplástico y saflufenacilo. La concentración de saflufenacilo en la suspensión acuosa estará con frecuencia en el intervalo del 5 al 40 % en peso, en particular del 15 al 30 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa.

Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico polimérico A en la suspensión acuosa estará con frecuencia en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso, en particular del 0,2 al 6 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de las micropartículas.

Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico B en la suspensión acuosa estará con frecuencia en el intervalo del 0,1 al 15 % en peso, en particular del 0,2 al 6 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa de las micropartículas.

Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención pueden comprender además coadyuvantes de formulación habituales, tal como aditivos que modifican la viscosidad (agentes espesantes), agentes antiespumantes, conservantes, tampones, dispersantes inorgánicos, etc., que se emplean normalmente en formulaciones acuosas de herbicidas. Tales coadyuvantes pueden incorporarse en la suspensión acuosa después de que se haya llevado a cabo la etapa iii) del proceso de preparación descrito en el presente documento. La cantidad de aditivos no sobrepasará generalmente el 10 % en peso, en particular el 5 % en peso del peso total de la suspensión acuosa.

Los dispersantes inorgánicos adecuados, también denominados agentes antiaglomerantes, para la prevención de la aglutinación de las micropartículas, son sílice (tal como, por ejemplo, Sipernat® 22 de Degussa), alúmina, carbonato de calcio y similares. En el contexto de la presente invención es sílice un dispersante inorgánico preferente. La

concentración de dispersantes inorgánicos en la suspensión final no sobrepasará generalmente el 2 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión final, y, si está presente, está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso, en particular del 0,02 al 1,5 % en peso y especialmente del 0,1 al 1 % en peso, basándose en el peso total de la formulación final.

5 Los agentes espesantes adecuados son compuestos que influyen en el comportamiento de flujo del concentrado en suspensión y puede ayudar en la estabilización de la suspensión acuosa de las micropartículas frente a la aglomeración. Puede mencionarse, a este respecto, por ejemplo, a agentes espesantes comerciales a base de polisacáridos, tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (grados Klucel®), goma xantana (comercialmente disponible, por ejemplo, como grados Kelzan® de Kelco o grados Rhodopol® de Rhodia), polímeros sintéticos, tal como polímeros de ácido acrílico (grados Carbopol®), poli(alcohol vinílico) (por ejemplo, grados Mowiol® y Poval® de Kuraray) o polivinil
10 pirrolonas, ácido silícico o filosilicatos, tal como montmorillonita y bentonitas, que pueden estar hidrofobizados, (comercialmente disponibles como grados Attaclay® y grados Attaflow® de BASF SE; o como grados Veegum® y grados Van Gel® de R.T. Vanderbilt). En el contexto de la presente invención, goma xantana es un agente espesante preferente. La concentración de agentes espesantes en la suspensión acuosa no sobrepasará generalmente el 2 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa, y está preferentemente en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso, en particular del 0,02 al 1,5 % en peso y especialmente del 0,1 al 1 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa o la formulación final, respectivamente.

Agentes antiespumantes adecuados para las composiciones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tal como, por ejemplo, silicona SRE-PFL de Wacker o Rhodorsil® de Bluestar Silicones), polisiloxanos y polisiloxanos modificados que incluyen polímeros de bloque de polisiloxano tal como productos FoamStar® SI y FoamStar® ST de BASF SE, alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos.

Los conservantes adecuados para evitar el deterioro microbiano de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, ésteres alquílicos de ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol, o-
25 fenilfenol, tiazolinonas, tal como benzoisotiazolinona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y mezclas de los mismos. Los conservantes comercialmente disponibles que se basan en isotiazolinonas se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas comerciales Proxel® (Arch Chemical), Acticide® MBS (Thor Chemie) y Kathon® MK (Rohm & Haas).

Si es apropiado, las composiciones de acuerdo con la invención, en particular las suspensiones acuosas, pueden comprender tampones para regular el pH. Ejemplos de tampones son sales de metal alcalino de ácidos inorgánicos u orgánicos débiles tal como, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

Además, las composiciones de acuerdo con la invención, en particular las suspensiones acuosas, pueden formularse con aglutinantes convencionales, por ejemplo, dispersiones de polímero acuosas, resinas solubles en agua, por
35 ejemplo, resinas alquídicas solubles en agua, o ceras.

Las composiciones de la invención pueden contener además uno o más adyuvantes. Los adyuvantes adecuados se conocen por los expertos en la técnica e incluyen tensioactivos, concentrados de aceite de cultivo, dispersores-adherentes, agentes humectantes y agentes penetrantes.

En otros grupos particulares de realizaciones, la composición de micropartículas está en forma de composición sólida. Una composición sólida de este tipo contiene las micropartículas de saflufenacilo sólido, opcionalmente uno o más tensioactivos, en particular el tensioactivo polimérico A y opcionalmente el tensioactivo aniónico B, y opcionalmente un material de vehículo sólido inerte. Las composiciones sólidas pueden ser, por ejemplo, polvos redispersables, gránulos dispersables en agua, polvos humectables y similares.

Los vehículos sólidos incluyen, por ejemplo, tierras minerales, tal como sílices, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, yeso, arcilla calcareoferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes tal como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos de origen vegetal, tal como harina de cereal, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscaras de nueces, polvos de celulosa u otros vehículos sólidos.

Las composiciones sólidas de acuerdo con la invención pueden comprender además coadyuvantes de formulación habituales, tal como agentes antiespumantes, conservantes, tampones, dispersantes inorgánicos, etc., que se usan normalmente en formulaciones sólidas de herbicidas. Tales coadyuvantes pueden incorporarse en la formulación sólida en cualquier fase convencional de su proceso de preparación. La cantidad de aditivos no sobrepasará generalmente el 10 % en peso, en particular el 5 % en peso del peso total de la composición sólida.

La composición sólida puede obtenerse a partir de una suspensión acuosa que se forma principalmente en el proceso para la preparación de la composición de micropartículas tal como se describe en el presente documento mediante eliminación de la fase acuosa de la suspensión acuosa. La eliminación de la fase acuosa puede lograrse o bien mediante separación de la fase acuosa de las micropartículas sólidas, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración. Preferentemente, la fase acuosa se elimina mediante un proceso de evaporación, tal como secado por pulverización o

liofilización.

Tal como se ha indicado anteriormente, el proceso para la producción de la composición comprende una primera etapa, en la que se proporciona una suspensión acuosa de partículas de saflufenacilo. Para esto, saflufenacilo sólido se suspende en un disolvente acuoso, en particular en agua. El disolvente acuoso puede contener uno o más tensioactivos, en particular al menos un tensioactivo polimérico A, que se supone que actúa como un coloide protector y opcionalmente uno o más tensioactivos aniónicos B.

Preferentemente, el tamaño de partícula de las partículas de saflufenacilo en la suspensión acuosa antes de la encapsulación es inferior a 45 μm , en particular no sobrepasará 40 μm , preferentemente no sobrepasará 30 μm y en particular no sobrepasará 25 μm . El tamaño de partícula dado es el denominado valor d_{50} . Preferentemente, las partículas de principio activo tienen un diámetro de partícula promedio, en el presente documento también denominado valor d_{50} , que oscila entre 0,5 y 25 μm , en particular entre 1 y 20 μm , especialmente entre 1,5 y 15 μm . El valor d_{50} se define como el valor que está por encima de los diámetros del 50 % en peso de las partículas y por debajo de los diámetros del 50 % en peso de las partículas. El valor d_{10} es preferentemente al menos 0,5 μm y puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 μm a 10 μm , en particular de 1 a 5 μm . El valor d_{90} como también el valor d_{50} puede calcularse a partir de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de saflufenacilo que puede determinarse mediante procedimientos convencionales tal como dispersión de luz dinámica o estática a 25 °C y una concentración en el intervalo del 0,1 al 1 % en peso.

Se ha encontrado beneficioso si la policondensación se inicia o se realiza en presencia de al menos un tensioactivo polimérico aniónico A, en particular un tensioactivo polimérico aniónico A que comprende o se selecciona de los tensioactivos poliméricos del grupo A.3. Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico polimérico A, que se selecciona en particular de los tensioactivos del grupo A.3, en la suspensión acuosa de la etapa i) estará con frecuencia en el intervalo del 0,1 al 10 % en peso, en particular del 1 al 6 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa.

Se ha encontrado beneficioso si la suspensión acuosa de la etapa i) contiene también al menos un tensioactivo aniónico B, en particular un tensioactivo aniónico que comprende o se selecciona de los tensioactivos de fórmula (I). Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico B en la suspensión acuosa de la etapa i) estará con frecuencia en el intervalo del 0,01 al 2 % en peso, en particular del 0,1 al 1 % en peso, basándose en el peso total de la suspensión acuosa.

La suspensión acuosa de las partículas de saflufenacilo puede proporcionarse mediante analogía a procedimientos conocidos de preparación de suspensiones acuosas de saflufenacilo, por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 2011/023759.

En una realización, la etapa i) comprende una etapa i.a) y una etapa i.b). En la etapa i.a) saflufenacilo sólido, en particular una forma cristalina de saflufenacilo, tal como anhídrido de saflufenacilo o una de las formas de hidrato, y el disolvente acuoso y opcionalmente al menos una parte del tensioactivo se mezclan en cualquier dispositivo de mezclado convencional que pueda proporcionar suficiente cizallamiento para formar la suspensión deseada. Los dispositivos de mezclado adecuados incluyen en particular mezcladoras de alto cizallamiento, tal como aparatos Ultra-Turrax, mezcladoras estáticas, por ejemplo, sistemas que tienen boquillas de mezclado, molinos de perlas agitadoras, molinos coloidales, molinos de conos y otros homogeneizadores. En general, la secuencia en la que los componentes individuales se combinan no es crítica. Puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa i.a) mediante mezclado, en primer lugar, del disolvente acuoso y al menos una parte del tensioactivo, por ejemplo, el tensioactivo del grupo A y opcionalmente el tensioactivo B, hasta que se obtenga una mezcla homogénea, y entonces añadiendo el saflufenacilo sólido con cizallamiento para obtener dicha mezcla homogénea. La mezcla obtenida de la etapa i.a), es decir, una suspensión gruesa de saflufenacilo en el disolvente acuoso, se somete entonces en la etapa i.b) a medios adecuados para reducir el tamaño de partícula de las partículas de saflufenacilo presentes en la mezcla normalmente hasta por debajo de 40 μm , preferentemente hasta por debajo de 30 μm y en particular hasta por debajo de 20 μm (valor d_{90}), por ejemplo, hasta un tamaño de partícula (d_{90}) en el intervalo de 0,5 a 15 μm . La etapa i.b) puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento de desgaste físico, tal como trituración, aplastamiento o molienda, en particular mediante trituración en húmedo o molienda en húmedo, incluyendo, por ejemplo, procesos de molienda con perlas, molienda con martillos, molienda por chorro, molienda clasificadora con aire, molienda con pasadores, trituración criogénica y similares. Las etapas i.a) y i.b) normalmente se realizan posteriormente. Sin embargo es posible también realizar estas etapas juntas.

En otra realización de la invención, la etapa i) comprende proporcionar saflufenacilo en forma de un polvo, en el que el valor d_{90} de las partículas de polvo es inferior a 40 μm y en particular como máximo 30 μm o como máximo 20 μm , por ejemplo, el tamaño de partícula (d_{90}) está en el intervalo de 1 a < 40 μm , en particular de 1 a 30 μm o de 1 a 20 μm . El polvo se prepara normalmente desmenuzando el saflufenacilo sólido, por ejemplo, el anhídrido o el hidrato cristalino, mediante una técnica de molienda en seco convencional, tal como molienda con aire, para obtener un polvo que tenga el tamaño de partícula deseado. El polvo así obtenido entonces se suspende en el disolvente acuoso o en una solución acuosa del tensioactivo del grupo A y opcionalmente el tensioactivo B.

Puede ser beneficioso añadir el tensioactivo polimérico A a la suspensión del saflufenacilo proporcionado en la etapa i) antes de empezar o iniciar o realizar la policondensación, en particular antes de añadir el pre-condensado de aminoplástico a esto. En particular, puede ser beneficioso mantener la suspensión acuosa de saflufenacilo, que contiene el tensioactivo polimérico A, durante algún tiempo, por ejemplo, durante de 10 a 180 minutos, antes de empezar la policondensación. Puede ser beneficioso añadir el tensioactivo polimérico A a la suspensión después de haber realizado la etapa i).

En la etapa ii), un pre-condensado de aminoplástico se añade a la suspensión acuosa de la etapa i) que, tras el curado en la etapa iii), forma el polímero aminoplástico sólido, insoluble en agua, que incluye o rodea las partículas sólidas de saflufenacilo, ya que la policondensación se produce de manera preferente en la superficie de las partículas sólidas de saflufenacilo. La cantidad de pre-condensado de aminoplástico añadida en la etapa ii) se selecciona de manera que se consiga la cantidad deseada de polímero aminoplástico en la composición de micropartículas final. De hecho, la cantidad añadida corresponde a la cantidad de resina aminoplástica en las micropartículas, teniendo en cuenta que la masa se reduce mediante la cantidad de agua que se forma durante la policondensación, y está normalmente en el intervalo del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 35 % en peso y especialmente del 5 al 25 % en peso, basándose en saflufenacilo y calculada como materia orgánica.

Los pre-condensados adecuados, que pueden añadirse en la etapa ii) incluyen pre-condensados de melamina y formaldehído, incluyendo pre-condensados de melamina-formaldehído completa o parcialmente eterificados, pre-condensados de urea-formaldehído, pre-condensados de tiourea-formaldehído, pre-condensados de melamina, urea y formaldehído (resinas de MUF), incluyendo mezclas de pre-condensados de melamina-formaldehído completa o parcialmente eterificados y pre-condensados de urea-formaldehído, pre-condensados de urea y glutaraldehído, pre-condensados de benzoguanamina y formaldehído, mezclas de dicianodiamida y formaldehído y policondensados de urea-glioxal. Los pre-condensados de aminoplástico adecuados para la microencapsulación se conocen y pueden encontrarse, entre otros, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª edición, vol. 2, págs. 440-469, la técnica anterior citada en la parte introductoria, los documentos US 4.918.317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197. Los pre-condensados adecuados están comercialmente disponibles, por ejemplo, tipos Cymel, tal como pero sin limitarse a Cymel® 303, 327, 328 o 385 (resinas eterificadas de melamina formaldehído de Cytec), tipos Maprenal®, tal como pero sin limitarse a Maprenal® MF 900w/95, MF 915/75IB, MF 920/75WA, MF 921w/85WA, (resinas eterificadas de melamina formaldehído de Ineos), tipos Kauramin® de BASF SE, tal como pero sin limitarse a Kauramin® 783, Kauramin® 792 o Kauramin® 753 (resinas de melamina formaldehído), Kauramin® 620 o Kauramin® 621 (resinas de melamina urea formaldehído), tipos Kaurit® de BASF SE, tal como pero sin limitarse a Kaurit® 210, 216, 217 o 220 (resinas de urea formaldehído), tipos Luracoll® tal como Luracoll® SD (resinas eterificadas de melamina formaldehído), tipos Luwipal® tal como pero sin limitarse a Luwipal® 063, Luwipal® 069 (resinas eterificadas de melamina formaldehído), o tipos Plastopal® tal como pero sin limitarse a Plastopal® BTM, Plastopal® BTW (resinas eterificadas de urea formaldehído).

En pre-condensados de urea-formaldehído o tiourea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de urea o tiourea con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:0,8 a 1:4, en particular de 1:1,5 a 1:4, especialmente de 1:2 a 1:3,5.

En pre-condensados de melamina-formaldehído o de melamina-(tio)urea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de melamina con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:1,5 a 1:10, en particular de 1:3 a 1:8, preferentemente de 1:4 a 1:6.

En pre-condensados de melamina-formaldehído o de melamina-(tio)urea-formaldehído adecuados, las relaciones molares de melamina + urea o tiourea con respecto a formaldehído están generalmente en el intervalo de 1:0,8 a 1:9, en particular de 1:2 a 1:8, preferentemente de 1:3 a 1:6. La relación molar de urea o tiourea con respecto a melamina está normalmente en el intervalo de 5:1 a 1:50 y en particular de 30:1 a 1:30.

Los pre-condensados pueden usarse en forma de pre-condensados eterificados de compuesto de amino y aldehído. En estos pre-condensados eterificados, los grupos metilol formados mediante la reacción de los grupos amino con formaldehído con un alcohol o un alcanodiol, en particular con alcohol C₁-C₄, tal como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, en particular metanol, o un alcanodiol C₂-C₄, tal como etilenglicol. El grado de eterificación de estas resinas puede ajustarse mediante la relación molar de grupos amino con respecto a alcohol que está normalmente en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferentemente en el intervalo de 2:1 a 1:5.

Los pre-condensados se seleccionan lo más preferentemente del grupo que está constituido por resinas de melamina-formaldehído, incluyendo pre-condensados de melamina-formaldehído completa o parcialmente eterificados, y pre-condensados de urea-formaldehído y mezclas de los mismos. Especialmente, el pre-condensado es un condensado de melamina-formaldehído completa o parcialmente eterificado, que puede contener pequeñas cantidades, por ejemplo, del 1 al 20 % en mol, basándose en melamina, de urea.

La adición del pre-condensado a la suspensión acuosa se logra normalmente añadiendo el pre-condensado en forma de una solución acuosa o alcohólica del pre-condensado a la suspensión acuosa o mediante mezclado de cantidades adecuadas del pre-condensado disuelto. Preferentemente, los dispositivos de mezclado adecuados, tal como agitadores o mezcladores en línea se usan con el fin de lograr una distribución uniforme del pre-condensado en la suspensión

- acuosa. Puede ser beneficioso añadir el pre-condensado, preferentemente en forma de una solución, a la suspensión acuosa de saflufenacilo con agitación. Preferentemente, la adición del pre-condensado se realiza en condiciones en las que la reacción de policondensación es lenta o no se produce, por ejemplo, en las que o bien el pH de la suspensión acuosa es al menos pH 6, por ejemplo, está en el intervalo de pH 6 a pH 10, o en las que la temperatura no sobrepasa 30 °C o ambos.
- La policondensación del pre-condensado de aminoplástico puede realizarse o iniciarse de manera bien conocida, por ejemplo, mediante calentamiento de la suspensión acuosa hasta una determinada temperatura de reacción, con un pH, en el que la policondensación se produce a la temperatura de reacción. Durante la policondensación, el pre-condensado de aminoplástico se convierte en una resina aminoplástica insoluble en agua que precipita a partir de la fase acuosa y se deposita preferentemente en la superficie de las partículas sólidas de saflufenacilo, incluyendo o rodeando de ese modo las partículas sólidas de saflufenacilo. De ese modo, es posible lograr una encapsulación eficaz incluso con pequeñas cantidades del pre-condensado de aminoplástico.
- Preferentemente, la policondensación del aminoplástico se realiza con pH de menos del pH 6, en particular con un pH de como máximo pH 5, por ejemplo, en el intervalo de pH 0 a 6, más particularmente en el intervalo de pH 1 a 5 o en el intervalo de pH 2 a 4.
- El pH de la suspensión acuosa se ajusta normalmente mediante adición de cantidades adecuadas de un ácido orgánico o inorgánico, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, un ácido carboxílico incluyendo ácidos alcanolicos, ácidos alcanodioicos o ácidos hidroxicarboxílicos, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido málico o ácido cítrico, y ácidos alquil o arilsulfónicos, tal como ácido metanosulfónico o ácido toluenosulfónico. Se prefiere, si al menos una parte, en particular la mayoría del ácido está presente en la suspensión acuosa, antes de que la suspensión acuosa se caliente hasta la temperatura de reacción.
- Preferentemente, la policondensación del pre-condensado de aminoplástico se realiza a temperatura elevada, en particular a una temperatura de al menos 30 °C, en particular al menos 40 °C o al menos 50 °C, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C, en particular en el intervalo de 40 a 95 °C o en el intervalo de 50 a 90 °C. Puede ser posible efectuar el inicio de la policondensación del aminoplástico a una temperatura comparativamente baja, por ejemplo, a temperatura en el intervalo de 30 a 65 °C o de 35 a 60 °C y entonces completar la reacción de policondensación a una temperatura más alta de, por ejemplo, 50 a 100 °C o de 60 a 90 °C. El tiempo para completar la policondensación puede variar, dependiendo de la reactividad del pre-condensado, la temperatura y el pH de la suspensión acuosa y puede llevar de 1 h a 24 h, en particular de 2 a 12 h. Preferentemente, la reacción de policondensación se realiza al menos parcialmente a temperaturas de al menos 50 °C, en particular al menos 60 °C, por ejemplo, durante 1 a 8 h a una temperatura en el intervalo de 50 a 100 °C, en particular de 60 a 90 °C.
- La suspensión acuosa así obtenida de las micropartículas de saflufenacilo puede neutralizarse mediante la adición de una base. Preferentemente, el pH de la suspensión se ajusta a un pH de al menos 6, por ejemplo, un pH en el intervalo de pH 6 a 10, en particular en el intervalo de pH 6,5 a 9,0.
- A partir de la suspensión acuosa así obtenida pueden aislarse las micropartículas, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, o la suspensión acuosa puede secarse por pulverización, granularse o liofilizarse, para obtener una composición sólida en forma de un polvo o gránulos. La composición sólida puede re-dispersarse o formularse usando coadyuvantes de formulación tal como se ha descrito anteriormente.
- La suspensión acuosa puede usarse también como tal o puede formularse como una formulación líquida, por ejemplo, como una suspensión, usando coadyuvantes de formulación adecuados tal como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, tal como agentes espesantes, tensioactivos aniónicos B, tensioactivos no iónicos y/o biocidas.
- La invención también se refiere a usos de la composición de micropartículas de la invención para la protección de plantas de cultivo y a procedimientos de control de la vegetación indeseada, que comprenden aplicar las formulaciones, en forma diluida o no diluida, a plantas, su hábitat y/o semillas.
- Las composiciones de la invención proporcionan un control muy bueno de la vegetación en áreas de no cultivo, especialmente con altas tasas de aplicación. Sin embargo, generalmente no se requieren tasas de aplicación más altas en comparación con formulaciones convencionales de saflufenacilo no encapsulado para lograr un control similar.
- En cultivos tal como soja, algodón, colza oleaginosa, lino, lentejas, arroz, remolacha azucarera, girasol, tabaco y cereales, tal como, por ejemplo, maíz o trigo, las composiciones de la invención son activas frente a malas hierbas de hoja ancha y malas hierbas gramíneas y proporcionan menos daño a las plantas de cultivo en comparación con formulaciones convencionales de saflufenacilo no encapsulado. Este efecto se observa particularmente con bajas tasas de aplicación.
- Además, las composiciones de la invención proporcionan actividad residual de larga duración, que sobrepasa la actividad residual de formulaciones convencionales de saflufenacilo no encapsulado.
- Dependiendo del procedimiento de aplicación en cuestión, las formulaciones de la invención pueden emplearse adicionalmente además en diversas plantas de cultivo para eliminar las plantas indeseadas. Los cultivos que son

adecuados son, por ejemplo, los siguientes:

5 Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum, Prunus armeniaca, Prunus avium, Prunus cerasus, Prunus dulcis, Prunus domestica, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera y Zea mays.

15 Además, las formulaciones de la invención pueden usarse también en cultivos que toleran el efecto de herbicidas como resultado de procedimientos de cultivo, incluyendo procedimientos de ingeniería genética.

Además, las composiciones de la invención pueden usarse también en cultivos que toleran el ataque por insectos u hongos como resultado de procedimientos de cultivo, incluyendo procedimientos de ingeniería genética.

20 Además, se ha encontrado que las composiciones de la invención son también adecuadas para la defoliación y desecación de partes de plantas, para lo cual son adecuadas plantas de cultivo tal como algodón, patata, colza oleaginosa, girasol, soja o habas, en particular algodón.

25 Como agentes desecantes, las composiciones de la invención son particularmente adecuadas para la desecación de las partes aéreas de plantas de cultivo tal como patata, colza oleaginosa, girasol y soja. Esto hace posible la cosecha completamente mecánica de estas plantas de cultivo importantes. También es de interés económico facilitar la cosecha, que se hace posible mediante la concentración en el intervalo de un cierto periodo de tiempo de la dehiscencia, o reducción de la adhesión al árbol, en frutas cítricas, aceitunas u otras especies y variedades de frutas pomáceas, frutas de hueso y nueces. El mismo mecanismo, es decir, la promoción del desarrollo del tejido de abscisión entre la parte de la fruta o parte de la hija y la parte de brote de las plantas es también esencial para la defoliación controlada de plantas útiles, en particular algodón. Además, un acortamiento del intervalo de tiempo dentro del cual las plantas de algodón individuales maduran conduce a un aumento de la calidad de las fibras después de la cosecha.

30 Además, se ha encontrado que las composiciones de la invención son adecuadas también para el control de coníferas, en particular de platonos de coníferas que crecen de manera natural, y específicamente para el control de platonos de pino que crecen de manera natural.

35 En general, las composiciones de la invención tal como se describen en el presente documento son útiles para combatir vegetación indeseada. Para este fin, las composiciones pueden aplicarse como tal o se aplican preferentemente después de la dilución con agua. Preferentemente, para diversos fines de aplicación de usuario final, un denominado licor de pulverización acuoso se prepara mediante dilución de las composiciones de la presente invención con agua, por ejemplo, agua corriente. Los licores de pulverización pueden comprender además otros constituyentes en forma disuelta, emulsionada o suspendida, por ejemplo, fertilizantes, sustancias activas de otros grupos de sustancias de acción herbicida o de acción reguladora del crecimiento, otras sustancias activas, por ejemplo, sustancias activas para controlar plagas animales u hongos o bacterias fitopatógenos, además sales minerales que se emplean para atenuar las carencias nutricionales y de oligoelementos, y aceites no fitotóxicos o concentrados de aceite. Como norma, estos constituyentes se añaden a la mezcla de pulverización antes, durante o después de la dilución de las composiciones de acuerdo con la invención.

45 Las composiciones de la invención pueden aplicarse mediante el procedimiento de pre-emergencia o el procedimiento de post-emergencia. Si el saflufenacilo se tolera peor por ciertas plantas de cultivo, las técnicas de aplicación pueden emplearse donde se pulverizan las composiciones herbicidas, con la ayuda de los aparatos de pulverización, de manera que las hojas de las plantas de cultivo sensible no entran en contacto de manera ideal con las mismas, mientras que las sustancias activas alcanzan las hojas de plantas indeseadas que crecen por debajo de estas, o la superficie de suelo desnudo (post-dirigido, apartadero).

50 Dependiendo del objetivo de las mediciones de control, la estación, las plantas diana y la fase de crecimiento, las composiciones de la invención se aplican hasta un nivel tal que las tasas de aplicación de saflufenacilo estén desde 0,001 hasta 3,0, preferentemente desde 0,01 hasta 1,0 kg/ha de sustancia activa (s.a.).

55 Para ampliar el espectro de acción y para obtener efectos sinérgicos, las composiciones de la invención pueden mezclarse con un gran número de representantes de otros grupos de sustancias de acción herbicida o de acción reguladora del crecimiento y pueden aplicarse junto con éstas.

Ejemplos de componentes de mezcla adecuados son 1,2,4-tiadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, amidas, ácido aminofósforico y sus derivados, aminotriazoles, anilidas, ácidos ariloxi/heteroaril-oxialcanoicos y sus derivados, ácido benzoico y sus derivados, benzotia-diazinonas, 2-(hetaroil/aroil)-1,3-ciclohexanodionas, heteroaril aril cetonas, bencilisoxazolidinonas,

5 derivados de meta-CF₃-fenilo, carbamatos, ácido quinolincarboxílico y sus derivados, cloroacetanilidas, derivados de ciclohexenona oxima éteres, diazinas, ácido dicloropropiónico y sus derivados, dihidrobenzofuranos, dihidrofuran-3-onas, dinitroanilinas, dinitrofenoles, difenil éteres, dipiridilos, ácidos halocarboxílicos y sus derivados, ureas, 3-feniluracilos, imidazoles, imidazolinonas, N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimidias, oxadiazoles, oxiranos, fenoles, ésteres de ácido ariloxi- y hetero-ariloxifenoxopropiónico, ácido fenilacético y sus derivados, ácido 2-fenil-propiónico y sus derivados, pirazoles, fenilpirazoles, piridazinas, ácido piridin-carboxílico y sus derivados, pirimidil éteres, sulfonamidas, sulfonilureas, triazinas, triazinonas, triazolinonas, triazolcarboxamidas y uracilos.

10 También es posible usar las composiciones de la presente invención como un componente de mezcla en tanque con otras formulaciones. Por tanto, las composiciones de la invención pueden mezclarse y aplicarse junto con un gran número de diferentes formulaciones de compuestos pesticidas, por ejemplo, aquellas que incluyen principios activos o adyuvantes, tal como atrazina, glifosato, glufosinato, S-metolaclor, éster 2,4-D, isoxaflutol, diflufenzopir, dicamba, mesotriona, dimetenamid-P, pendimetalina, imazetapir, aceites de parafina, ésteres de ácido graso de poliol, ésteres de ácido grado de poliol polietoxilados, alquil aril fosfatos etoxilados, aceites de semilla metilados, emulsionantes, sulfato de amonio o mezclas de los mismos.

15 Además, puede ser útil aplicar las composiciones que contienen saflufenacilo de la invención de manera separada o en combinación con otros herbicidas, de manera conjunta como una mezcla con aún otros agentes de protección de plantas, por ejemplo, con agentes para controlar plagas u hongos o bacterias fitopatógenos. Es también de interés la miscibilidad con soluciones de sales minerales que se emplean para atenuar las carencias nutricionales y de oligoelementos. Pueden añadirse también aceites y concentrados de aceite no fitotóxicos.

20 Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar adicionalmente la presente invención sin limitar su alcance de ningún modo.

I. Análisis:

25 La distribución del tamaño de partícula (PSD) se determinó mediante dispersión de láser estadística usando un Malvern Mastersizer 200 de acuerdo con la norma europea ISO 13320 EN. Los datos se trataron de acuerdo con la teoría de Mie mediante software usando un "modelo universal" proporcionado por Malvern Instruments. Parámetros importantes son los valores d_n para n = 10, 50 y 90, los d₁₀, d₅₀ y d₉₀.

El contenido en sólidos de la dispersión final se midió mediante evaporación de los compuestos volátiles de sonda pequeña de la suspensión acuosa en un horno a 105 °C durante 2 horas. El valor indicado para los ejemplos es un valor promedio de tres experimentos paralelos.

II. Ingredientes:

Tensioactivo 1: solución acuosa al 20 % de sal de sodio de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico) con pH 2,5-4;
 Tensioactivo 2: solución acuosa al 15 % de dodecil sulfato de sodio
 Tensioactivo 3: sal de sodio de condensados de ácido naftalenosulfónico formaldehído
 Pre-condensado P1: solución acuosa al 70 % p/p de pre-condensado de melamina formaldehído eterificado (Luracoll@ SD de BASF SE);
 Agente espesante: Viscalex HV 30® (solución acuosa al 30 % de un polímero acrílico; BASF SE)
 Saflufenacilo: anhidrato, pureza al 98,8 %

30

III. Preparación de las composiciones de la invención:

Ejemplo 1

35 Se cargaron 95,56 g de agua, 2,97 g de tensioactivo 2, 40,05 g de saflufenacilo, que se ha molido con aire previamente hasta obtener un tamaño de partícula (d₉₀) de aproximadamente 3 µm, 9,09 g de pre-condensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10 % p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador que tiene una cuchilla de agitación de tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 700 rpm. Entonces se añadió el tensioactivo 1 y la mezcla se agitó a 30 °C durante otros 90 minutos con 350 rpm. Entonces se calentó lentamente el recipiente de reacción en el intervalo de 1 h hasta 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otras 2 h. Entonces se enfrió el reactor hasta 22 °C y se ajustó el pH de la suspensión obtenida hasta pH 7 añadiendo trietanol amina. Entonces se añadieron 5,2 g del agente espesante acuoso con agitación.

40

La suspensión acuosa resultante tenía un contenido en sólidos del 28,9 %. La distribución del tamaño de partícula se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 2

45 Se cargaron 307,5 g de agua, 18,7 g de tensioactivo 2, 112,0 g de saflufenacilo, que se ha molido con aire previamente hasta obtener un tamaño de partícula (d₉₀) de aproximadamente 3 µm, 57,2 g de pre-condensado P1 y 56,0 g de un

5 tensioactivo 1 en un recipiente de reacción de 2 l, equipado con un agitador que tiene una cuchilla de agitación de tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 300 rpm. Entonces se añadieron 6,3 g de ácido fórmico acuoso al 10 % p/p y la mezcla se agitó a 30 °C durante otros 60 minutos con 250 rpm. Entonces se calentó lentamente el recipiente de reacción en el intervalo de 1 h hasta 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otras 2 h. Entonces se enfrió el reactor hasta 22 °C.

La suspensión acuosa resultante tenía un contenido en sólidos del 25,9 %. La distribución del tamaño de partícula se proporciona en la tabla 1.

Ejemplo 3

10 Se cargaron 105,63 g de agua, 2,97 g de tensioactivo 2, 40,05 g de saflufenacilo, que se ha molido con aire previamente hasta obtener un tamaño de partícula (d_{90}) de aproximadamente 3 μm , 9,09 g de pre-condensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10 % p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador que tiene una cuchilla de agitación de tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 700 rpm. Entonces se añadió el tensioactivo 3 y la mezcla se agitó a 30 °C durante otros 90 minutos con 350 rpm. Entonces se calentó lentamente el recipiente de reacción en el intervalo de 1 h hasta 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otras 2 h. Entonces se enfrió el reactor hasta 22 °C y durante el enfriamiento se añadió una solución de 3,45 g de bisulfito de sodio en 9,55 g de agua. Entonces se ajustó el pH de la suspensión obtenida hasta pH 7 añadiendo trietanol amina. Entonces se añadieron 5,2 g del agente espesante acuoso con agitación.

20 La suspensión acuosa resultante tenía un contenido en sólidos del 29,9 %. La distribución del tamaño de partícula se proporciona en la tabla 1.

Tabla 1

	Distribución del tamaño de partícula (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Ejemplo 1	2,335	3,485	6,119
Ejemplo 2	3,525	7,183	38,318
Ejemplo 3	2,067	3,096	4,801

Ejemplos 4 - 6:

25 Las micropartículas de los ejemplos 4 a 6 se prepararon mediante uso del siguiente protocolo: se cargaron agua, saflufenacilo, que se ha molido con aire previamente hasta obtener un tamaño de partícula (d_{90}) de aproximadamente 3 μm , pre-condensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10 % p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador que tiene una cuchilla de agitación de tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 700 rpm. Entonces se añadió el tensioactivo 1 y la mezcla se agitó a 30 °C durante otros 90 minutos con 350 rpm. Entonces se calentó lentamente el recipiente de reacción en el intervalo de 1 h hasta 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otras 2 h. Entonces se enfrió el reactor hasta 22 °C y se ajustó el pH de la suspensión obtenida hasta pH 7 añadiendo trietanol amina.

Tabla 2

	Ingrediente	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Carga	agua	84,06 g	95,56 g	107,68 g
	saflufenacilo	40,05 g	40,05 g	40,05 g
	tensioactivo 2	2,97 g	2,97 g	2,97 g
	precondensado P1	0,46 g	9,09 g	18,16 g
	ácido fórmico (10 %)	4,01 g	4,01 g	4,01 g
Alimentación 1	tensioactivo 1	14,46 g	14,46 g	14,46 g

Tabla 3: Evaluación analítica de ejemplos 4 - 7

Ejemplo	Distribución del tamaño de partícula (µm)		
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
4	3,052	5,869	11,053
5	2,575	4,031	6,478
6	3,205	5,395	102,869

5 Para los ejemplos 5 y 6, la cantidad de pesticida libre (no encapsulado y liberado) se determinó tal como sigue: En primer lugar se preparó una solución al 10 % en peso de poloxámero 335 (Pluronic® PE 10500) que se ajustó hasta pH 5 con ácido acético. Esta solución actuó como una solución receptora para pesticida no encapsulado o no encapsulado bien. A 250 ml de la solución receptora se añadieron 125 mg de la dispersión de micropartículas y se agitó durante 10 días. Después de 1 d, 4 d y 7 d se tomaron muestras y se extrajeron a través de un filtro de teflón de 0,2 µm para eliminar las micropartículas intactas. En el filtrado, la cantidad de pesticida se determinó mediante HPLC de fase inversa y se normalizó de manera que la cantidad total de pesticida representaría el 100 % (100 % de "herbicida libre", esto se encuentra, por ejemplo, si no hubiera tenido lugar en absoluto la encapsulación). Los resultados se resumen en la tabla 4:

Tabla 4: Liberación de saflufenacilo de las micropartículas

		Ejemplo 5	Ejemplo 6
		10 % de polímero	20 % de polímero
P.A. liberado en [%]	1 día	22	11
	4 días	54	15
	7 días	73	16

IV. Ejemplos de formulación:

15 Procedimiento general:

Las suspensiones de micropartículas acuosas de la presente invención se mezclan con agua y aditivos mientras se agita a temperatura ambiente. Por tanto, se preparó una formulación agroquímica CS acuosa mediante mezclado de una suspensión acuosa de micropartículas de la invención con un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, agente antiespumante, conservante, propileno glicol como agente anticongelante, agente espesante en tales cantidades que la concentración final es tal como sigue:

- 15-25 % en peso de saflufenacilo en forma de micropartículas;
- 0,2-1 % en peso de tensioactivo aniónico, por ejemplo, sal de sodio de condensado de ácido naftalenosulfónico formaldehído o condensado de ácido fenolsulfónico urea formaldehído;
- 1-6 % en peso de tensioactivos alquilalcoxilados no iónicos, por ejemplo, un copolímero de bloque no iónico de óxido de etileno y óxido de propileno, tal como Pluronic® PE 10500;
- 0,1-0,05 % en peso de agente antiespumante, por ejemplo, un desespumante de silicio, tal como Wacker Silicon® SRE-PFL;
- 0,2-5 % en peso de dispersante polimérico;
- 0,2 % en peso de conservantes, tal como Acticide® MBS;
- 0,5-0,7 % en peso de anticongelante de propileno glicol;
- 0,1-0,3 % en peso de agente espesante, tal como goma xantana, por ejemplo, Rhodopol® G;

y agua hasta el 100 % en peso.

Ejemplo 7: Formulación CS

Se mezclaron 622 g de la suspensión de cápsula del ejemplo 5 a 22 °C con 70 g de propileno glicol, 30 g de un copolímero de tribloque de óxido de etileno/óxido de propileno, 20 g de condensado de ácido fenolsulfónico urea formaldehído, 5 g de desespumante de silicio, 2 g de conservante, 3 g de goma xantana y agua hasta 1 litro.

- 5 Se estudió la estabilidad de almacenamiento de formulación a diferentes temperaturas. No se observó aglomeración o cristalización de saflufenacilo (véase la tabla 5).

Tabla 5: Capacidad de almacenamiento de formulación (distribución del tamaño de partícula)

Temperatura [°C]	inicial		2 semanas		4 semanas	
	d50 [µ]	d90 [µ]	d50 [µ]	d90 [µ]	d50 [µ]	d90 [µ]
+20	2,2	6,1	2,7	6,1	2,7	6,2
+40			2,7	6,1	2,6	6,2
+54			2,7	5,8		
+/-10*			2,6	5,8	2,7	6,0
* temperaturas de ciclo desde - 10 °C hasta + 10 °C con intervalo de ciclos de 12 h						

V. Actividad herbicida

- 10 La actividad biológica de las suspensiones de micropartículas acuosas se sometió a ensayo usando el siguiente ensayo biológico de liberación:

Los recipientes de cultivo usados eran bandejas de macetas de plástico (5x7 macetas por bandeja) que contenían arena limosa con aproximadamente el 3,0 % de OM como sustrato. Cada maceta se llenó con el sustrato. Entonces, las suspensiones de micropartículas, que se habían diluido con agua, se aplicaron mediante aplicación por goteo (2 ml de volumen). La concentración de la dilución se seleccionó de manera que se aplicaron tasas de uso definidas de 6,25 - 200 g/ha (6 tasas). Una maceta se trató solo con agua. Como referencia se usó una formulación no encapsulada del mismo principio activo. En total hasta 4 bandejas se trataron del mismo modo, representado cada bandeja 1 punto temporal. Después de la aplicación se sellaron todas las bandejas, excepto la primera (t=0), en bolsas de plástico y se almacenaron a 25 °C durante un tiempo específico.

- 15
- 20 Para someter a prueba la liberación de las diferentes muestras de micropartículas, se sometieron a prueba los puntos temporales hasta 6 semanas. Para cada punto temporal se sacó una bandeja del almacenamiento y se sembraron semillas de las plantas de prueba (berro como planta bioindicadora) en la superficie de cada maceta individual. La bandeja se regó con cuidado para promover la germinación y el crecimiento y posteriormente se cubrió con cubiertas de plástico transparentes hasta que las plantas habían enraizado. Esta cubierta provocó una germinación uniforme de las plantas de prueba, a menos que esta se haya dañado por la muestra de principio activo.
- 25

Las plantas se mantuvieron en el invernadero, siendo el tiempo de crecimiento hasta la evaluación del crecimiento aprox. 10-12 días. Durante este tiempo, se cuidaron las plantas y se evaluó su respuesta frente a los tratamientos individuales. La evaluación se llevó a cabo usando una escala de 0 a 100. 100 significa ninguna emergencia de las plantas, o destrucción completa de al menos las partes aéreas, y 0 significa ningún daño, o curso normal del crecimiento. Una buena actividad herbicida se da con valores de al menos 70 y una actividad herbicida muy buena se da con valores de al menos 85. Para la evaluación del perfil de liberación se compararon la eficacia de las muestras de principio activo en diferentes intervalos de tiempo después de la aplicación (hasta 6 semanas), se registró una curva de liberación (pérdida de la actividad con aumento del tiempo) y se relacionó con la referencia no encapsulada. Los resultados se resumen en la tabla 6.

- 35
- Tabla 6:

		Referencia	Ejemplo 6
		Cristales de P.A. (0 % de polímero)	20 % de polímero
Actividad biológica en ensayo en invernadero [%] ensayo biológico	0 días	83	75
	42 días	75	85

REIVINDICACIONES

1. Composición de micropartículas que comprende saflufenacilo, en la que saflufenacilo está presente en forma de micropartículas que comprenden saflufenacilo sólido, que está rodeado por o incluido en un polímero aminoplástico, que es un producto de policondensación de uno o más compuestos amino y uno o más aldehídos.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el polímero aminoplástico se selecciona de los grupos que están constituidos por resinas de melamina formaldehído y resinas de urea formaldehído.
3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la cantidad de polímero aminoplástico en la composición de micropartículas es del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 35 % en peso y especialmente del 5 al 25 % en peso, basándose en el peso total de polímero aminoplástico y saflufenacilo.
- 10 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las micropartículas tienen un diámetro de partícula promediado en peso d_{50} en el intervalo de 1 a 25 μm , tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica de una dispersión acuosa de las microcápsulas.
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las micropartículas comprenden menos del 10 % en peso de partículas que tienen un diámetro de partícula de más de 50 μm , tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica de una dispersión acuosa de las microcápsulas.
- 15 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos sulfato o sulfonato.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el tensioactivo polimérico es un homo- o copolímero de un monómero de (met)acrilato o un monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico.
- 20 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, que contiene además al menos un emulsionante aniónico además del tensioactivo polimérico.
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una suspensión acuosa de las micropartículas.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que es composición sólida de las micropartículas.
- 25 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene uno o más coadyuvantes usados de manera convencional para la formulación de composiciones para la protección de plantas.
12. Procedimiento para la producción de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende las siguientes etapas:
- 30 i) proporcionar una suspensión o dispersión acuosa de partículas sólidas de saflufenacilo;
ii) añadir un pre-condensado de aminoplástico a la suspensión acuosa;
iii) realizar la policondensación del pre-condensado de aminoplástico.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las partículas de saflufenacilo en la suspensión-dispersión acuosa tienen un diámetro de partícula promediado en peso d_{50} en el intervalo de 0,5 a 25 μm , tal como se determina mediante dispersión de luz dinámica.
- 35 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en el que la cantidad de pre-condensado de aminoplástico añadida en la etapa ii) está en el intervalo del 0,5 al 40 % en peso, en particular del 1 al 35 % en peso y especialmente del 5 al 25 % en peso, basándose en la cantidad total de saflufenacilo y pre-condensado de aminoplástico y calculada como materia orgánica sólida.
- 40 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la policondensación del pre-condensado de aminoplástico se inicia en presencia de al menos un tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos sulfato o sulfonato, en particular homo- o copolímero de un monómero de (met)acrilato o monómero de (met)acrilamida que tiene un grupo ácido sulfónico, antes de la adición del pre-condensado de aminoplástico en la etapa ii).
- 45 16. Uso de una composición de micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para controlar la vegetación indeseada.
17. Procedimiento de control de la vegetación indeseada, en el que una composición de micropartículas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 se deja actuar sobre plantas, su hábitat y/o sobre semillas.