

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 100**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2011 PCT/US2011/043929**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO12009489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2011 E 11738547 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2592929**

54 Título: **Composiciones sólidas de herbicidas con coadyuvantes incorporados**

30 Prioridad:

**15.07.2010 US 364615 P**

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

**20.10.2020**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 Zionsville Road  
Indianapolis, IN 46268, US**

72 Inventor/es:

**DAVE, HITESHKUMAR;  
LIU, LEI;  
BOUCHER, RAYMOND;  
OUSE, DAVID;  
MANN, RICHARD;  
GIFFORD, JAMES;  
HUANG, YI-HSIOU;  
MCVEIGH-NELSON, AENDREA;  
BATRA, ASHISH y  
LOGAN, MARTIN, C.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 788 100 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 sólidas de herbicidas con coadyuvantes incorporados

Esta invención se refiere a composiciones sólidas estables, tales como gránulos y polvos, que contienen herbicidas y coadyuvantes incorporados, y métodos para su preparación y uso. Tales composiciones sólidas muestran una eficacia herbicida mejorada en malas hierbas en aplicaciones en arrozales inundados.

Las formulaciones agroquímicas se diseñan generalmente en función de las necesidades del cliente y las propiedades fisicoquímicas de los ingredientes activos, por ejemplo, la solubilidad del ingrediente activo en agua o disolventes no acuosos. Hay dos categorías principales de formulaciones, formulaciones sólidas y formulaciones líquidas.

El documento WO 2009/012979 A2 se refiere a una composición herbicida que contiene piroxsulam y un éster alquílico de ácido graso como coadyuvante. El documento US 5.703.010 se refiere a gránulos de agentes de protección de cultivos emulsionables en agua compuestos por el principio activo plaguicida en forma líquida o disuelta y un material estructural que forma un revestimiento al menos parcialmente soluble en agua y al uso de poli(alcoholes vinílicos) como materiales estructurales que forman un revestimiento en la preparación de gránulos emulsionables en agua que contienen compuestos orgánicos disueltos en un disolvente o mezcla de disolventes de alto punto de ebullición. El documento WO 2009/058717 A2 se refiere a formulaciones plaguicidas de productos concentrados en polvo y granulares emulsionables. El documento US 5.137.726 se refiere a composiciones sólidas plaguicidas emulsionables obtenidas mediante secado por pulverización de emulsiones acuosas que comprenden (a) plaguicidas que tienen un punto de fusión no superior a 70°C, (b) tensioactivos, (c) dextrina y/o lactosa, y (d) agua y, si es necesario y deseado, (e) disolventes orgánicos y/o portadores solubles en agua. El documento JPH09194302 (A) se refiere a preparaciones sólidas agroquímicas para mejorar la propagación y la tasa de flotación de un ingrediente activo agroquímico en un campo de arroz.

Los productos en gránulos que contienen ingredientes activos agrícolas representan una clase de formulaciones sólidas que hoy en día se utilizan cada vez más debido a su relativa seguridad en comparación con las formulaciones líquidas y las ventajas que ofrecen con respecto a los ahorros en costes de embalaje y transporte. Los productos en gránulos, en forma de gránulos emulsionables (EG), gránulos dispersables en agua (DG) y gránulos (GR) para aplicaciones a voleo, se pueden utilizar para el control de insectos, malas hierbas, hongos patógenos y nematodos y a menudo se utilizan en suelos y ambientes acuáticos. Debido al peso de las partículas, los gránulos utilizados en aplicaciones aéreas pueden presentar un riesgo reducido de deriva fuera del objetivo en comparación con las aplicaciones aéreas de pulverización de líquidos.

Los productos en polvo o en polvo mojable (WP) que contienen ingredientes activos agrícolas representan clases adicionales de formulaciones sólidas que también se utilizan en la agricultura y difieren de los gránulos principalmente por su tamaño de partícula más pequeño. Los gránulos generalmente tienen un intervalo de tamaño entre 200 y 4.000 micrómetros (Wikipedia: Granulation - making of granules) y son mucho más grandes que las partículas en las formulaciones en polvo y, por lo tanto, presentan menos riesgo respiratorio. Los productos en gránulos se pueden producir a partir de polvos o polvos mojables en un procedimiento de granulación o aglomeración.

Los ingredientes activos, en forma de sólidos o líquidos, se pueden formular como gránulos e incluyen insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematicidas y reguladores del crecimiento de las plantas. Las formulaciones de gránulos generalmente contienen una cantidad relativamente pequeña de ingrediente activo, ya que los gránulos con frecuencia no se diluyen más con un disolvente portador tal como agua antes del uso, sino que se aplican directamente al área de interés, tal como por ejemplo, tierra o agua. Una vez aplicado, el ingrediente activo contenido en el gránulo se libera en el área de aplicación, generalmente tras la exposición a agua.

Los gránulos agrícolas que contienen ingredientes activos también contienen ingredientes inertes sólidos que pueden servir como diluyentes y/o ayudar a mantener los gránulos en un estado sólido, estable. Estos ingredientes inertes sólidos pueden incluir, por ejemplo, arcillas, almidones, sílices, sulfatos, cloruros, lignosulfonatos, carbohidratos tales como dextrinas, celulosas alquiladas, gomas Xantana y gomas de guaseed, y polímeros sintéticos tales como poli(alcoholes vinílicos), poli(acrilatos de sodio, polióxidos de etileno, polivinilpirrolidonas y polímeros de urea/formaldehído como PergoPak M® (marca registrada de Albemarle Corporation). Los ingredientes activos contenidos en un gránulo se pueden fundir en un líquido, disolver en un disolvente o dispersar en un líquido, que después puede pulverizarse o absorberse en los ingredientes inertes sólidos. En ausencia de ingredientes inertes sólidos eficaces, los gránulos secos pueden ser físicamente inestables y, en el caso de partículas sólidas, descomponerse lentamente formando un espolvoreable o polvo o, en el caso de gránulos que contienen coadyuvantes incorporados líquidos, descomponerse lentamente formando gotitas líquidas grandes como resultado de la maduración de Ostwald. Muchos ingredientes inertes sólidos utilizados en formulaciones de gránulos agrícolas generalmente tienen buena solubilidad o dispersabilidad en agua.

Los coadyuvantes son componentes importantes de los gránulos y se definen como sustancias que pueden aumentar la actividad biológica del ingrediente activo, pero en sí mismas no son significativamente activas desde el punto de vista biológico. Los coadyuvantes ayudan con la eficacia del ingrediente activo, tal como, por ejemplo, mejorando el suministro y la absorción de un herbicida en una planta de mala hierba objetivo que conduce a un mejor control

biológico.

Los coadyuvantes, en forma de sólidos o líquidos, se pueden añadir directamente a un producto agrícola formulado, tal como un gránulo, para proporcionar un rendimiento mejorado del producto tras la aplicación. Los coadyuvantes utilizados comúnmente pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos, propagadores, aceites y disolventes derivados del petróleo y plantas y agentes mojantes. Los ejemplos de coadyuvantes utilizados comúnmente incluyen, pero no se limitan a, aceite de parafina, aceites de pulverización hortícolas (p. ej., aceite de verano), aceite de semilla de colza metilado, aceite de soja metilado, aceite vegetal altamente refinado y similares, ésteres de ácidos grasos de poliálcool, ésteres polietoxilados, alcoholes etoxilados, polisacáridos alquílicos y combinaciones, productos etoxilados de amina, productos etoxilados de éster de ácido graso y sorbitán, ésteres de polietilenglicol, tensioactivos a base de silicona orgánica, terpolímeros de etileno y acetato de vinilo, ésteres de alquil aril fosfato etoxilados y similares. Estos y otros coadyuvantes se describen en el "*Compendium of Herbicide Adjuvants, 9ª Edition*", editado por Bryan Young, Dept. of Plant, Soil and Agricultural Systems, Southern Illinois University MC-4415, 1205 Lincoln Drive, Carbondale, IL 62901, que está disponible para ver en Internet en <http://www herbicide-adjuvants.com/>.

El término "coadyuvante incorporado" se refiere a uno o más coadyuvantes que se han añadido a una formulación particular, tal como una formulación en gránulos o líquida, en la fase de elaboración del producto, en lugar de en el punto de uso del producto tal como, por ejemplo, a una solución de pulverización. El uso de coadyuvantes incorporados simplifica el uso de productos agroquímicos para el usuario final al reducir la cantidad de ingredientes que deben medirse y aplicarse individualmente.

El arroz es un cultivo importante de cereales que crece en muchas partes del mundo y se cultiva en condiciones húmedas y secas. El control de las malas hierbas en el arroz es muy importante para mantener altos niveles de productividad agrícola. El uso de gránulos de herbicidas para el control de malas hierbas en arrozales y campos inundados es una práctica agronómica muy común en muchas regiones productoras de arroz. Se necesitan nuevos productos en gránulos de herbicidas que ofrezcan un rendimiento mejorado en relación con los productos actuales.

El cihalofop-butilo, éster butílico de ácido (2*R*)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi]propanoico (Núm. CAS 122008-78-0), es miembro de la clase de herbicidas del ácido ariloxifenoxipropiónico que se conocen en la técnica como herbicidas *fop* y se utiliza para controlar las malas hierbas herbáceas en el arroz. El cihalofop-butilo se comercializa como herbicida Clincher® (marca registrada de Dow AgroSciences LLC) y se vende en formulaciones en gránulos (GR), aceite en agua (EW) y producto concentrado emulsionable (EC) y muestra una buena selectividad al arroz cuando se utiliza tanto en aplicaciones en tierra seca como en arrozales inundados.

Las formulaciones en gránulos comerciales existentes de cihalofop-butilo contienen cantidades relativamente grandes de ingredientes inertes sólidos tales como cloruro de potasio, arcilla o almidón combinados con cantidades relativamente pequeñas de coadyuvantes incorporados tales como disolventes aromáticos. Estos coadyuvantes incorporados consisten en un máximo de 15 a 20 por ciento en peso con respecto al peso total del gránulo de cihalofop-butilo en productos comercializados actualmente. El contenido coadyuvante incorporado limitado de los productos en gránulos actuales puede limitar el rendimiento biológico del herbicida de cihalofop-butilo debido a un efecto coadyuvante herbicida mínimo.

La presente invención proporciona una mejora a las composiciones de herbicidas sólidos existentes utilizadas para controlar las malas hierbas en arroz al permitir mayores cargas de coadyuvante incorporado y, de ese modo, ofrece una mejor eficacia como herbicida en las malas hierbas en arrozales o campos inundados.

La presente invención se refiere a un gránulo herbicida estable que contiene coadyuvante incorporado que comprende:

a) un herbicida seleccionado de la clase de inhibidores de la enzima ACCasa o ALS que comprende, con respecto a la composición total, de 1 gramo por kilogramo (g/kg) a 200 g/kg;

b) un coadyuvante incorporado que comprende un aceite derivado de plantas o un éster de un aceite derivado de plantas, comprendiendo el coadyuvante incorporado, con respecto a la composición total, de 200 g/kg a 600 g/kg;

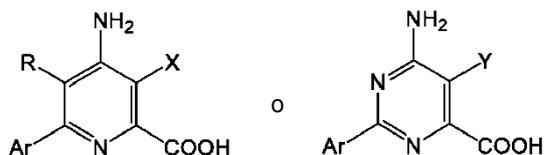
45 c) un carbohidrato sólido que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 700 g/kg; y

d) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende un lignosulfonato, comprendiendo el polímero u oligómero sólido, soluble en agua, con respecto a la composición total, de 50 g/kg a 700 g/kg, con la condición de que el carbohidrato sólido y el polímero u oligómero sólido, soluble en agua deben comprender juntos al menos 200 g/kg de la composición total y el carbohidrato es un monosacárido o disacárido.

50 La presente invención se refiere igual de bien a un polvo herbicida estable que contiene el coadyuvante incorporado anterior.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición sólida herbicida estable que contiene coadyuvante incorporado que comprende:

a) un herbicida seleccionado de los compuestos de la Fórmula



en donde

5 Ar representa un grupo fenilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>O- o -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;

R representa H o F;

10 X representa Cl o vinilo;

Y representa Cl, vinilo o metoxi; y

sus sales y ésteres;

que comprende, con respecto a la composición total, de 1 gramo por kilogramo (g/kg) a 200 g/kg;

15 b) un coadyuvante incorporado que comprende un aceite derivado de plantas o un éster de un aceite derivado de plantas, comprendiendo el coadyuvante incorporado, con respecto a la composición total, de 200 g/kg a 600 g/kg;

c) un carbohidrato sólido que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 700 g/kg; y

20 d) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende un lignosulfonato, comprendiendo el polímero u oligómero sólido, soluble en agua, con respecto a la composición total, de 50 g/kg a 700 g/kg, con la condición de que el carbohidrato sólido y el polímero u oligómero sólido, soluble en agua deben comprender juntos al menos 200 g/kg de la composición total y el carbohidrato es un monosacárido o disacárido.

25 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para controlar la vegetación no deseable en un entorno acuático mediante el uso de composiciones sólidas herbicidas o soluciones de pulverización derivadas de las composiciones sólidas herbicidas para aplicaciones agrícolas tales como para el control mejorado de malas hierbas en arrozales y campos inundados en agua.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la composición sólida herbicida que puede ser un gránulo o un polvo.

30 Los ingredientes activos agrícolas que tienen baja solubilidad en agua a veces pueden ser difíciles de aplicar eficazmente a los cultivos para eliminar las plagas. Esta situación es particularmente desafiante cuando los ingredientes activos no se aplican directamente al follaje de las plantas, tal como, por ejemplo, cuando se utilizan productos en gránulos de herbicidas para controlar las malas hierbas en el arrozal inundado. Los gránulos de herbicida aplicados al arrozal inundado normalmente se añaden directamente al agua en el arrozal y tienen muy poco contacto directo con el follaje de la planta durante la aplicación. Por ejemplo, el cihalofop-butilo es un ingrediente activo herbicida que, cuando se aplica al agua en un gránulo, requiere el uso de un coadyuvante incorporado para proporcionar el suministro y la absorción necesarios del herbicida a las malas hierbas objetivo y la expresión de niveles aceptables de control de malas hierbas. Los gránulos que pueden contener altos niveles de coadyuvantes incorporados pueden ofrecer un mejor control de malas hierbas en entornos acuáticos tales como, por ejemplo, arrozal inundado en gramos de ingrediente activo por hectárea (g/ha).

40 Las composiciones sólidas de la presente invención son aquellas composiciones agrícolas sólidas que contienen ingredientes activos e ingredientes inertes, e incluyen gránulos, gránulos dispersables, gránulos emulsionables, polvos, polvos mojables y similares.

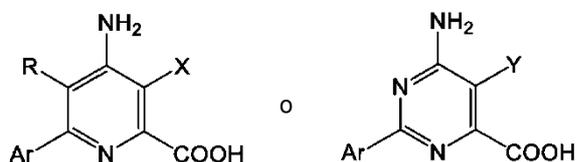
45 Las composiciones sólidas estables se definen generalmente como aquellas que son estables física y químicamente en los entornos en los que se producen y almacenan. La estabilidad incluye la inhibición de fugas o pérdida de ingredientes contenidos en la composición sólida, particularmente ingredientes líquidos tales como un ingrediente activo líquido o un coadyuvante incorporado líquido.

La composición sólida de la presente invención puede contener altos niveles de coadyuvante incorporado mediante el uso de una combinación de un carbohidrato sólido y uno o más de un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que estabilizan juntos la composición sólida durante la preparación y el almacenamiento.

La composición sólida de la presente invención se compone de un ingrediente activo herbicida, un coadyuvante incorporado, un carbohidrato sólido y un polímero u oligómero sólido, soluble en agua como se especifica en las reivindicaciones 1 y 3.

5 El ingrediente activo herbicida de la presente invención se puede seleccionar de la clase de herbicidas inhibidores de la enzima ACCasa (acetil coenzima A carboxilasa) o la clase de herbicidas inhibidores de la enzima ALS (acetolactato sintasa). Los ingredientes activos del herbicida inhibidor de ACCasa que se conocen en la técnica como los herbicidas "fop" y "dim" incluyen, pero no se limitan a, cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo, metamifop, propaquizafop, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo y profloroxim. Los ingredientes activos del herbicida inhibidor de ALS incluyen, pero no se limitan a, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, cloransulam-metilo, ciclosulfamuron, diclosulam, etoxisulfuron, florasulam, flucetosulfuron, flumetsulam, halosulfuron-metilo, metazosulfuron, metosulam, metsulfuron, penoxsulam, primisulfuron-metilo, propirisulfuron, pirazosulfuron-etilo, piroxulam, imazetapir, imazamox, imazosulfuron y derivados de los mismos. El ingrediente activo herbicida de la presente invención generalmente tiene una solubilidad en agua de menos de 3.000 partes por millón (ppm), preferiblemente menos de 1.000 ppm y lo más preferiblemente menos de 100 ppm en condiciones ambientales de pH (pH de 6,5 a 7,5). El ingrediente activo herbicida comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/kg a 200 g/kg, preferiblemente de 2 g/kg a 75 g/kg.

Los ingredientes activos herbicidas adicionales de la presente invención incluyen compuestos de la Fórmula



en donde

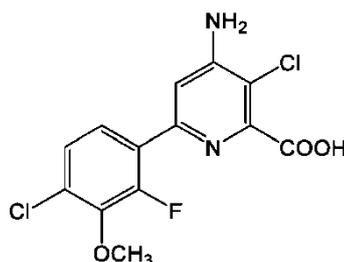
20 Ar representa un grupo fenilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes seleccionados independientemente de halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxilquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>O- o -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;

R representa H o F;

25 X representa Cl o vinilo; e

Y representa Cl, vinilo o metoxi;

y sus sales y ésteres como se describe, por ejemplo, en los documentos US7314849 B2, US7300907 B2, US7786044 B2 y US7642220 B2. Un herbicida especialmente adecuado de esta clase es el compuesto



30 y sus ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o sales derivadas tales como, por ejemplo, el éster metílico al que se hace referencia en la presente memoria como Compuesto A.

Los líquidos inmiscibles en agua que se pueden utilizar como coadyuvantes incorporados generalmente tienen menos de 1 por ciento de solubilidad en agua e incluyen aceites derivados de plantas tales como el aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres de los aceites derivados de plantas anteriores tales como estearato de 2-etilhexilo, *n*-butil oleato, isopropil miristato, propilenglicol dioleato y similares.

Los coadyuvantes incorporados preferidos incluyen uno o más aceites derivados de plantas tales como el aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de aceites derivados de plantas tales como aceites de semillas metilados.

El coadyuvante incorporado de la presente invención comprende, con respecto a la composición total, de 200 g/kg a 600 g/kg y lo más preferiblemente de 300 g/kg a 600 g/kg.

5 Los carbohidratos sólidos de la presente invención incluyen monosacáridos o disacáridos, y mezclas de los mismos, con buena solubilidad o dispersabilidad en agua. Los carbohidratos sólidos incluyen, por ejemplo, glucosa, fructosa, sacarosa, trehalosa, lactosa y maltosa, y similares, y mezclas de los mismos. Los carbohidratos sólidos de la presente invención son mono y disacáridos.

El carbohidrato sólido de la presente invención puede comprender, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 700 g/kg, preferiblemente de 10 g/kg a 500 g/kg y lo más preferiblemente de 10 g/kg a 400 g /kg.

10 El polímero u oligómero sólido, soluble en agua de la presente invención incluye uno o más de un polímero u oligómero sintético o parcialmente sintético que se embebe, dispersa o disuelve en agua a temperatura ambiente. Los polímeros u oligómeros sólidos, solubles en agua típicos incluyen lignosulfonatos, productos condensados de alquil naftaleno sulfonato y formaldehído, poli(alcoholes vinílicos), poliacrilatos, polióxidos de etileno, polivinilpirrolidonas y copolímeros, derivados y mezclas de los mismos. Los polímeros u oligómeros sólidos, solubles en agua en la composición de la presente invención comprenden un lignosulfonato.

15 Los polímeros u oligómeros sólidos, solubles en agua preferidos de la presente invención incluyen poli(alcoholes vinílicos) derivados de la hidrólisis del poliacetato de vinilo, que tienen un grado de hidrólisis variable de 87 a 99%, de los cuales Celvol® 205 (marca registrada de Sekisui Chemical Co., Ltd.) es un ejemplo, lignosulfonatos de los cuales Borresperse® NA (marca registrada de Borregaard LignoTech) es un ejemplo y productos condensados de alquil naftaleno sulfonato y formaldehído de los cuales Morwet® D425 (marca registrada de Akzo Nobel) es un ejemplo, y copolímeros, derivados y mezclas de los mismos.

20 El polímero u oligómero sólido, soluble en agua de la presente invención comprende, con respecto a la composición total, de 50 a 700 g/kg, preferiblemente de 100 a 600 g/kg, y lo más preferiblemente de 150 a 600 g/kg, con la condición de que el carbohidrato sólido y el polímero u oligómero sólido, soluble en agua deben comprender juntos al menos 200 g/kg de la composición total.

25 En un procedimiento típico para preparar la composición sólida de la presente invención, se prepara una fase acuosa mezclando en agua los ingredientes solubles en agua o dispersables en agua que incluyen, pero no se limitan a, el polímero u oligómero soluble en agua sólido, el carbohidrato sólido y, opcionalmente, cualquier ingrediente activo no soluble en aceite y otros ingredientes inertes. Una fase oleosa se prepara mezclando todos los ingredientes solubles en aceite, que incluyen, pero no se limitan a, coadyuvantes incorporados e ingredientes activos solubles en aceite. La fase oleosa se añade lentamente a la fase acuosa bajo homogeneización de alta cizalla hasta que se logra la mezcla deseada. A continuación la mezcla se seca para proporcionar las composiciones sólidas en forma de gránulos directamente, o el secado puede proporcionar el polvo de la presente invención que, opcionalmente, se puede procesar adicionalmente para proporcionar el gránulo de la presente invención.

30 Un ejemplo de una composición sólida herbicida estable de la presente invención que contiene coadyuvante incorporado comprende:

- 35
- a) un ingrediente activo herbicida que comprende, con respecto a la composición total, de 2 g/kg a 75 g/kg de cihalofop-butilo;
  - b) un coadyuvante incorporado que comprende, con respecto a la composición total, de 300 g/kg a 600 g/kg de un soyato de metilo;
  - 40 c) un carbohidrato sólido que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 400 g/kg de sacarosa;
  - d) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 100 g/kg de un poli(alcohol vinílico) hidrolizado al 86-89%;
  - 45 e) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende, con respecto a la composición total, de 150 g/kg a 600 g/kg de lignosulfonato de sodio; y
  - f) opcionalmente, otros ingredientes de formulación inerte.

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para controlar las malas hierbas a voleo o mediante adición de la composición sólida herbicida o pulverización de una solución o mezcla acuosa elaborada a partir de la composición sólida herbicida en ambientes acuáticos tales como arrozales, estanques, lagos y arroyos y similares, para el control de vegetación no deseable. En este aspecto, se aplica una cantidad eficaz como herbicida de la composición sólida herbicida o una solución o mezcla de pulverización acuosa elaborada a partir de la composición sólida herbicida a un área de agua para proporcionar un control adecuado de plantas de malas hierbas no deseables. La composición sólida herbicida o las soluciones de pulverización elaboradas a partir de la composición sólida herbicida son particularmente útiles para el control de malas hierbas herbáceas, de hoja ancha y juncias en arrozales

o campos inundados.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un método para preparar las composiciones sólidas herbicidas. Las formulaciones de gránulos se pueden producir utilizando uno o más de los siguientes métodos de procesamiento: (1) granulación en bandeja, (2) aglomeración de mezcla, (3) granulación por extrusión, (4) granulación en lecho fluido, (5) granulación o aglomeración por pulverización y (6) granulación de tambor. Además, se puede utilizar la preparación de gránulos utilizando una prensa de pélets. Es importante tener en cuenta las propiedades fisicoquímicas del ingrediente activo y los aditivos al elegir un procedimiento a utilizar. G. A. Bell y D. A. Knowles en "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations", Editor D. A. Knowles, (Kluwer Academic Publishers, 1998), páginas 41-114, describen los tipos de gránulos utilizados en las formulaciones químicas agrícolas y proporcionan muchas referencias a la producción de estas formulaciones sólidas. Las formulaciones en polvo se pueden producir mediante secado a vacío, secado en evaporador rotatorio, secado por pulverización, secado por tambor u otros métodos de procesamiento que son bien conocidos por los expertos en la técnica. En cualquiera de los métodos de procesamiento descritos en la presente memoria, se pueden añadir ingredientes inertes opcionales a la composición antes, durante o después del procesamiento para mejorar el procesamiento o para mejorar la calidad final o la estabilidad del gránulo o polvo. Estos ingredientes inertes opcionales pueden incluir, pero no se limitan a, aditivos de fluidez y agentes antiaglomerantes tales como, por ejemplo, sílices precipitadas hidrófilas, sílices y arcillas ahumadas hidrófilas, agentes antiespumantes, agentes mojantes, aglutinantes, agentes dispersantes, sólidos diluyentes y portadores.

Hay muchos ejemplos en los que se utilizan aditivos sólidos para estabilizar líquidos no solubles en agua durante el procesamiento para obtener polvos estables. Los ejemplos de tales aditivos son gelatina, glicina, caseína, polímeros solubles en agua tales como poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona, y polisacáridos. Algunas de estas aplicaciones se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.244.836 y WO 2006/076943. Sin embargo, se han realizado esfuerzos muy limitados para estabilizar los coadyuvantes incorporados durante el procesamiento para producir gránulos o polvos agrícolas.

Un método para preparar las composiciones sólidas herbicidas estables de la presente invención capaces de contener altos niveles de coadyuvante incorporado comprende:

(1) mezclar todos los polímeros u oligómeros sólidos, solubles en agua e ingredientes de carbohidratos sólidos en agua para formar una fase acuosa;

(2) mezclar el coadyuvante incorporado y los ingredientes activos solubles en aceite o dispersables en aceite para formar una fase oleosa;

(3) añadir la fase oleosa preparada en la etapa (2) a la fase acuosa preparada en la etapa (1) bajo homogeneización de alta cizalla para proporcionar una mezcla; y

(4) secar la mezcla preparada en (3) para proporcionar el gránulo o polvo estable de la presente invención.

Un experto en la técnica puede determinar fácilmente la forma más óptima de poner en práctica el método anterior para preparar las composiciones sólidas herbicidas estables de la presente invención.

Un método preferido para preparar el gránulo o polvo de herbicida estable de la presente invención capaz de contener altos niveles de coadyuvante incorporado implica tomar la mezcla obtenida en la etapa 3 del método de preparación descrito en la presente memoria y secarlo por pulverización para proporcionar el polvo estable de la presente invención que a continuación se puede procesar adicionalmente en el gránulo estable utilizando un método de granulación de baja cizalla tal como granulación en bandeja, aglomeración de lecho fluido o aglomeración por pulverización. El uso de tales métodos de procesamiento de baja cizalla es necesario para minimizar el daño mecánico al gránulo y la pérdida del coadyuvante incorporado.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a la adición de uno o más ingredientes activos de plaguicidas, reguladores del crecimiento de la planta o fitoprotectores a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención. Estos ingredientes activos de plaguicidas, reguladores del crecimiento de las plantas y fitoprotectores pueden incluir uno o más de un herbicida, un insecticida, un fungicida, un regulador del crecimiento de las plantas o un fitoprotector de herbicidas.

Los herbicidas adecuados que se pueden añadir a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención incluyen clodinafop-propargilo, cletodim, cicloxidim, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo + isoxidifeno-etilo, pinoxaden, setoxidim, tepraloxidim, tralkoxidim, ésteres y aminas de 2,4-D, 2,4-MCPA, ésteres y aminas de 2,4-MCPA, acetoclor, acifluorfen, alaclor, amidosulfuron, aminopiridil, aminotriazol, tiocianato de amonio, anilifos, benfuresato, bentazon, bentazona-sodio, bentiocarb, benzobiciclón, benzofenap, bifenox, bispiribac-sodio, bromobutida, butaclor, cafenstrol, carfentrazona-etilo, clorimuron, clorprofam, cinosulfuron, clomazona, clomeprop, clopiralid, cumiluron, daimuron, diflufenican, dimepiperato, dimetametrina, diquat, ditiopir, EK2612, EPTC, esprocarb, ET-751, etbenzanida, fenoxasulfona, fentrazamida, flazasulfuron, fluzafop, flufenacet, glufosinato, glufosinato-P, glifosato, imazametabenz, imazapir, ésteres y sales de fluroxipir, fomesafen, foramsulfuron, glufosinato, glufosinato-P, glifosato, imazametabenz, imazapir, imazaquin, indanofan, ioxinilo, ipfencarbazona, isoxaben, MCPB, mefenacet, mesosulfuron, mesotriona,

metolaclor, molinato, monosulfuron, MSMA, ortosulfamuron, orizalina, oxadiargilo, oxadiazon, oxaziclomefona, oxifluorfen, paraquat, pendimetalin, pentoxazona, petoxamid, picloram, piperofos, pretilaclor, prohexadiona-calcio, propaclar, propanil, propisoclor, propizamida, prosulfuron, pirabuticarb, piraclonil, pirazogil, pirazolinato, pirazoxifen, piribenzoxim, piridato, piriftalid, piriminobac-metilo, pirimisulfan, quinoclamina, quinclorac, S-3252, simazina, simetrina, s-metolaclor, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tefuriltriona, tenilclor, tiazopir, tiobencarb, triafamona, triclopir, ésteres y aminas de triclopir, trifluralin, trinexapac-etilo y tritosulfuron.

Los insecticidas adecuados que se pueden añadir a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención incluyen abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, *alfa*-permetrina, *alfa*-endosulfán, azadiractina, azinfos-etilo, azinfos-metilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, *beta*-ciflutrina, *beta*-cipermetrina, bifentrina, bufencarb, buprofezin, butacarb, cadusafos, carbaril, carbofuran, carbosulfan, cartap, hidrocloreuro de cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfenvinfos, clorfluazuron, clormefos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenoazida, clotianidina, ciantraniliprol, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, diazinon, dicrotofos, diflubenzuron, dinotefuran dimetoato, disulfoton, emamectina, emamectina benzoato, endosulfan, endotion, endrina, EPN, esfenvalerato, etafos, etiofencarb, etion, etiprol, etoato-metilo, etofenprox, fenamifos, fenazaflor, fenetacarb, fenitrothion, fenobucarb, fenpropatrín, fensulfoton, fention, fention-etilo, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, fonofos, fufenozida, furatiocarb, *gamma*-cihalotrina, *gamma*-HCH, halfenprox, halofenoazida, heptenofos, hiquincarb, imidacloprid, indoxacarb, isazofos, isobenzan, isocarbofos, isofenfos, isofenfos-metilo, isoprocarb, isotioato, isoxation, kinopreno, *lambda*-cihalotrina, lepimectina, lufenuron, malation, metamidofos, metomilo, metoxifenoazida, mevinfos, mexacarbato, milbemectina, monocrotofos, nitenpiram, novaluron, ometoato, oxamilo, oxidemeton-metilo, oxideprofos, oxidisulfoton, paration, paration-metilo, penfluron, permetrina, fentoato, forato, fosalona, fosfolan, fosmet, fosfamidon, pirimetafos, pirimicarb, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, primidofos, profenofos, proflutrina, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, pimetozina, pirafuprol, piridalil, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifen, spinetoram, spinosad, espirotetramat, sulfoxaflor, sulprofos, *tau*-fluvalinato, tebufenoazida, tebufenpirad, teflubenzuron, teflutrina, tetrametilflutrina, *teta*-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, ticrofos, tiociclam, tiociclam oxalato, tiodicarb, tiometon, tiosultap, tiosultap-disodio, tiosultap-monosodio, turingiensina, tolfenpirad, triazofos, triflumuron y *zeta*-cipermetrina.

Los fungicidas adecuados que se pueden añadir a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención incluyen triciclazol, ftalida, carpropamida, piroquilon, diclocimet, fenoxanilo, probenazol, isoprotiolano, iprobenfos, isotianilo, tiadinilo, kasugamicina, flutolanilo, mepronilo, pencicuron, polioxinas, validamicina, toclofos-metilo, boscalid, pentiopirad, tifulzamida, bixafen, fluopiram, isopirazam, propiconazol, difenoconazol, fenbuconazol, ipconazol, triadimefon, hexaconazol, azoxistrobina, metaminostrobina, orisastrobina y acibenzolar-S-metilo. Algunos de estos fungicidas pueden no ser eficaces para el control de enfermedades cuando se aplican en el momento de la aplicación de un gránulo de herbicida porque los ciclos de crecimiento y propagación de enfermedades fúngicas pueden no coincidir con los ciclos de crecimiento de malas hierbas objetivo. El uso eficaz y el tiempo de aplicación de estos fungicidas se pueden determinar fácilmente por un experto en la técnica.

Los fitoprotectores de herbicidas adecuados que se pueden añadir a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención incluyen benoxacor, bentiocarb, cloquintocet-mexilo, daimuron, diclormid, dicitlonon, dimepiperato, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, proteínas Harpin, isoxadifen-etilo, mafenpir-dietilo, mafenato, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinil, R29148 y amidas de ácido *N*-fenil-sulfonilbenzoico.

Los reguladores de crecimiento de plantas adecuados que se pueden añadir a las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención incluyen 2,4-D, 2,4-DB, IAA, IBA, naftaleneacetamida, ácido  $\alpha$ -naftaleneacético, cinetina, zeatina, etefon, aviglicina, 1-metilciclopropeno (1-MCP), etefon, giberelinas, ácido giberélico, ácido abscísico, ancimidol, flurprimidol, mefluidida, paclobutrazol, tetciclacis, uniconazol, brasinólida, brasinólida-etilo y etileno.

Además de las composiciones y usos expuestos anteriormente, la presente invención también abarca la composición y el uso de las composiciones sólidas herbicidas combinadas con uno o más ingredientes compatibles adicionales. Otros ingredientes compatibles adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más ingredientes activos agroquímicos, tensioactivos, colorantes, fertilizantes y micronutrientes, feromonas y muchos otros ingredientes adicionales que proporcionan utilidad funcional, tales como, por ejemplo, estabilizantes, fragancias y dispersantes. Cuando las composiciones de la presente invención se utilizan combinadas con ingredientes activos adicionales, las composiciones actualmente reivindicadas se pueden formular con el otro ingrediente activo o ingredientes activos como composiciones sólidas herbicidas, mezcladas en tanque en agua con el otro ingrediente activo o ingredientes activos para aplicación por pulverización o aplicar secuencialmente con el otro ingrediente activo o ingredientes activos en aplicaciones separadas sólidas o de pulverización.

Además, las composiciones sólidas herbicidas de la presente invención se pueden combinar opcionalmente con otras composiciones sólidas que contienen ingredientes activos adicionales para formar una composición que contiene, por ejemplo, una combinación de gránulos físicamente uniforme o una combinación de polvos físicamente uniforme. Esta combinación de composiciones sólidas se puede utilizar para controlar malas hierbas no deseables en ambientes acuáticos tales como arrozales y campos inundados.

Los tensioactivos utilizados convencionalmente en la técnica de formulación y que se pueden utilizar opcionalmente en las presentes formulaciones se describen, entre otros, en "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998 y en "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing

Co., Nueva York, 1980-81. Estos agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y se pueden emplear como agentes emulsionantes, agentes mojantes, agentes de suspensión o para otros fines. Los agentes tensioactivos típicos incluyen sales alquilsulfatos, tales como laurilsulfato de dietanolamio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileo, tales como producto etoxilado C<sub>18</sub> nonilfenol; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamio; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de mono y dialquil fosfato.

A menudo, algunos de estos tensioactivos se pueden utilizar indistintamente como coadyuvante agrícola, como portador líquido o como agente tensioactivo.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

**Ejemplo 1** Preparación de Gránulos de la Presente Invención que Contienen Cihalofop-butilo que se Secan en Horno sobre una Bandeja Plana

Se prepara una fase oleosa disolviendo 1,8 gramos de cihalofop-butilo en 43,2 gramos de soyato de metilo (Agnique® ME 18S-U; marca registrada de Cognis). Se prepara una fase acuosa disolviendo 32 gramos de sacarosa, 10 gramos de una solución al 20% (p/p) de Celvol® 205 (poli(alcohol vinílico); marca registrada de Sekisui Chemical Co., Ltd.) en agua y 21 gramos de lignosulfonato de sodio (Borresperse® NA; marca registrada de Borregaard LignoTech) en 71 gramos de agua. La fase oleosa se añade a continuación lentamente a la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador de alta cizalla Silverson durante 30 minutos a aproximadamente 11.000 rpm para producir una mezcla de gotitas de aceite dispersas en agua con un diámetro medio en volumen de 1-2 micras. Una vez que se obtiene el tamaño de gotita deseado, la mezcla se seca en un plato plano en un horno a 60°C para proporcionar un sólido seco de Gránulo A (Tabla 1) con un contenido de agua residual de 2 a 3 por ciento en peso con respecto al peso total de la muestra. El diámetro medio en volumen de las partículas sólidas producidas a partir del Gránulo A varía de 2 a 4 micras tras la redispersión en agua. De manera similar a la descrita en la presente memoria, también se prepararon Gránulos B y C (Tabla 1).

Tabla 1 Composición de Gránulos de la Presente Invención.

Ingredientes	ID Muestra		
	Gránulo A	Gránulo B	Gránulo C
	% En peso	% En peso	% En peso
cihalofop-butilo	1,8	3,6	5,4
soyato de metilo	43,2	41,4	39,6
sacarosa	32	32	32
Borresperse® NA	21	21	21
Celvol® 205	2	2	2

**Ejemplo 2** Preparación de Gránulos de la Presente Invención que Contienen Penoxsulam, Bensulfuron-metilo, Fenoxaprop-P-etilo, Compuesto A, Azimsulfuron o Imazosulfuron

Gránulos D, E y G: Utilizando los ingredientes que se muestran en la Tabla 2, los productos concentrados de suspensión acuosa (SC) que contienen los ingredientes activos se preparan agitando durante la noche las soluciones de sólidos al 25% que contienen el ingrediente activo técnico, Morwet D425 y Pluronic P105 en botellas de plástico de 20 ml en las proporciones en peso que se muestran en la Tabla 2 y que contienen cuentas de acero de 9-10 veces el peso de las soluciones de sólidos al 25%. Se prepara una fase acuosa disolviendo 1 gramo de sacarosa, 10 gramos de una solución al 20% (p/p) de Celvol® 205 (poli(alcohol vinílico); marca registrada de Sekisui Chemical Co., Ltd.) en agua, y ~51,7 gramos de lignosulfonato de sodio (Borresperse® NA; marca registrada de Borregaard LignoTech) en 96 gramos de agua. La fase oleosa (p. ej., 44 gramos de soyato de metilo - Agnique® ME 18S-U; marca registrada de Cognis) se añade a continuación lentamente a la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador de alta cizalla Silverson durante 30 minutos a aproximadamente 11.000 rpm para producir una mezcla de gotitas de aceite dispersas en agua con un diámetro medio en volumen de 1-3 micras. Una vez que se obtiene el tamaño de gotita deseado, el producto concentrado en suspensión del ingrediente activo se añade a la mezcla para preparar la mezcla acuosa final que contiene 1 gramo de ingrediente activo. Después de mezclar suavemente a baja cizalla (1.000 a 2.000 rpm) utilizando un mezclador Silverson o IKA, la mezcla acuosa se seca por pulverización en un secador por pulverización BUCHI 190 con una temperatura de entrada de 135°C y una temperatura de salida de 90°C con una tasa de alimentación de 300 ml/h para proporcionar polvo sólido con un contenido de agua residual de 2 a 3 por ciento en peso con respecto al peso total de la muestra. El polvo secado por pulverización se granula utilizando una batidora de cocina (Black & Decker Handy Chopper HC2000) y 12% en peso de agua como aglutinante. Las cuchillas de la batidora de cocina están envueltas con cinta de plástico para reducir la cizalla ejercida por las cuchillas sobre el polvo secado por

pulverización. El producto final se obtiene secando los gránulos a una temperatura de 30 a 50°C hasta que el nivel de hidratación total alcance el 3% del peso de la muestra.

5 Gránulo F: Utilizando los ingredientes que se muestran en la Tabla 2, se prepara una fase acuosa disolviendo 1 gramo de sacarosa, 10 gramos de una solución al 20% (p/p) de Celvol® 205 (poli(alcohol vinílico); marca registrada de Sekisui Chemical Co., Ltd.) en agua y 51,95 gramos de lignosulfonato de sodio (Borresperse® NA; marca registrada de Borregaard LignoTech) en 96,5 gramos de agua. Se prepara una fase oleosa disolviendo 1 gramo de fenoxaprop-P-etilo en 44 gramos de soyato de metilo (Agnique® ME 18S-U; marca registrada de Cognis). La fase oleosa se añade a continuación lentamente a la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador de alta cizalla Silverson durante 30 minutos a aproximadamente 11.000 rpm para producir una mezcla de gotitas de aceite dispersas en agua con un diámetro medio en volumen de 1-3 micras. Una vez que se obtiene el tamaño de gotita deseado, el mezclador acuoso se seca por pulverización en un secador por pulverización BUCHI 190 con una temperatura de entrada de 135°C y una temperatura de salida de 90°C con una tasa de alimentación de 300 ml/h para proporcionar un polvo sólido con contenido de agua residual de 2 a 3 por ciento en peso con respecto al peso total de la muestra. El polvo se granula utilizando la batidora de cocina descrita en la presente memoria y 12% en peso de agua como aglutinante. Las cuchillas de la batidora de cocina están envueltas con cinta de plástico para reducir la cizalla ejercida por las cuchillas sobre el polvo secado por pulverización. El producto final se obtiene secando los gránulos a una temperatura de 30 a 50°C hasta que el nivel de hidratación total alcance el 3% del peso de la muestra.

20 Gránulos H e I: Utilizando los ingredientes que se muestran en la Tabla 2, los productos concentrados en suspensión que contienen los ingredientes activos se preparan mezclando 2 gramos de 50% en peso de ingredientes comerciales de gránulos comerciales (p. ej., formulaciones Brazzos WG y Gulliver WG) en 8 gramos de agua para preparar ~ 20% de soluciones sólidas de cada uno, respectivamente. Se prepara una fase acuosa disolviendo 1 gramo de sacarosa, 10 gramos de una solución al 20% (p/p) de Celvol® 205 (poli(alcohol vinílico); marca registrada de Sekisui Chemical Co., Ltd.) en agua, y ~51 gramos de lignosulfonato de sodio (Borresperse® NA; marca registrada de Borregaard LignoTech) en 95 gramos de agua. La fase oleosa (p. ej., 44 gramos de soyato de metilo - Agnique® ME 18S-U; marca registrada de Cognis) se añade a continuación lentamente a la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador de alta cizalla Silverson durante 30 minutos a aproximadamente 11.000 rpm para producir una mezcla de gotitas de aceite dispersas en agua con un diámetro medio en volumen de 1-3 micras. Una vez que se obtiene el tamaño de gotita deseado, el producto concentrado en suspensión de ingredientes activos se añade a la mezcla para preparar la mezcla acuosa final que contiene 1 gramo de ingrediente activo. Después de mezclar suavemente a baja cizalla (1.000 a 2.000 rpm) en un mezclador Silverson o IKA, el mezclador acuoso se seca por pulverización en un secador por pulverización BUCHI 190 con una temperatura de entrada de 135°C y una temperatura de salida de 90°C con una tasa de alimentación de 300 ml/h para proporcionar un polvo sólido con un contenido de agua residual de 2 a 3 por ciento en peso con respecto al peso total de la muestra. El polvo se granula utilizando la batidora de cocina descrita en la presente memoria y 12% en peso de agua como aglutinante. Las cuchillas de la batidora de cocina están envueltas con cinta de plástico para reducir la cizalla ejercida por las cuchillas sobre el polvo secado por pulverización. El producto final se obtiene secando los gránulos a una temperatura de 30 a 50°C hasta que el nivel de hidratación total alcance el 3% del peso de la muestra.

Tabla 2 Ingredientes Utilizados para Preparar Gránulos de la Presente Invención que Contienen Penoxsulam, Bensulfuron-metilo, Fenoxaprop-P-etilo, Compuesto A, Azimsulfuron e Imazosulfuron

Ingredientes	Gránulo ID					
	D	E	F	G	H <sup>1</sup>	I <sup>1</sup>
	% En peso	% En peso	% En peso	% En peso	% En peso	% En peso
penoxsulam	1	0	0	0	0	0
bensulfuron-metilo	0	1	0	0	0	0
fenoxaprop-P-etilo	0	0	1	0	0	0
Compuesto A	0	0	0	1	0	0
azimsulfuron	0	0	0	0	1	0
imazosulfuron	0	0	0	0	0	1
soyato de metilo	44	44	44	44	44	44
sacarosa	1	1	1	1	1	1
Borresperse NA2	51,77	51,77	51,95	51,78	52	52
Celvol 205	2	2	2	2	2	2
Morwet D425	0,09	0,09	0	0,09	0	0
Pluronic P105	0,14	0,14	0	0,13	0	0

<sup>1</sup> Los Gránulos H e I se prepararon a partir de 50% en peso de productos WG, herbicida Brazzos (Spiess-Urania) y herbicida Gulliver (Du Pont), respectivamente, y contienen ingredientes inertes de esos productos comerciales.  
<sup>2</sup>Borresperse NA (lignosulfonato de sodio) sirve como ingrediente hasta completar

## Ejemplo 3 Preparación de Gránulos y Polvos de la Presente Invención que Contienen Cihalofof-butilo

Polvo secado por pulverización: Utilizando los ingredientes y las cantidades relativas mostradas en la Tabla 3, se preparan cuatro polvos secados por pulverización de la presente invención como se describe. La fase oleosa de una emulsión de aceite en agua se prepara disolviendo cihalofof-butilo en soyato de metilo en las proporciones deseadas. Se prepara una fase acuosa 3 veces el peso de la fase oleosa disolviendo sacarosa, una solución acuosa al 20% de poli(alcohol vinílico) (Celvol® 205; Sekisui Chemical Co., Ltd.) y lignosulfonato de sodio (Borresperse® NA; Lignotech, Inc.) en agua. La fase oleosa se añade lentamente a la fase acuosa mientras se mezcla con un mezclador de alta cizalla Silverson durante 30 minutos a aproximadamente 11.000 rpm para producir una emulsión fina que contiene gotitas de aceite con un diámetro medio en volumen de 1-2 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Una vez que se obtiene el tamaño de emulsión deseado, la emulsión de aceite en agua se seca utilizando un secador por pulverización (Model Buchi 290) operado con temperaturas de entrada y salida de 135 y 85°C cada una, respectivamente, y con una tasa de alimentación de líquido de 300 mL/h. El diámetro medio en volumen del polvo secado obtenido a partir del secado por pulverización varía de 2 a 4  $\mu\text{m}$  tras la redispersión en agua. El polvo secado por pulverización se desintegra bastante rápido (en 1 minuto) en agua debido a la disolución inmediata de la sacarosa y el lignosulfonato de sodio.

Tabla 3 Composición de los Polvos de la Presente Invención Preparados mediante Secado por Pulverización.

Ingredientes	ID Muestra			
	Polvo A	Polvo B	Polvo C	Polvo D
	% En peso	% En peso	% En peso	% En peso
Cihalofof Butilo	1,35	2,7	1,35	1,80
Impureza en la técnica	0,05	0,1	0,05	0,07
Soyato de metilo	43,6	42,2	43,6	43,13
Sacarosa	32	32	10	1
Lignosulfonato de sodio	21	21	43	52
Poli(alcohol vinílico)	2	2	2	2

Gránulos preparados por granulación de baja cizalla: Se utilizó un granulador de bandeja Ferro-tech (40,64 cm de diámetro) para la granulación de bandeja. Se cargaron dos kilogramos (kg) de polvo C secado por pulverización a la bandeja con una tasa de alimentación de 200 g/min. El ángulo de bandeja se ajustó a 45° y la velocidad de la bandeja se ajustó a 26 rpm. Se pulverizó agua continuamente sobre el polvo mientras se hacía girar la bandeja para que el contenido de hidratación final en los gránulos preparados fuera de 6% en peso. Los gránulos preparados se secaron a continuación en una bandeja de horno a 40°C durante la noche y a continuación se tamizaron a través de una pila de tamices para eliminar gránulos finos y de gran tamaño. No se detectó separación de aceite durante el procedimiento de granulación. Los gránulos secados permanecen estables durante las pruebas de estabilidad de almacenamiento a 54°C durante 4 semanas y no muestran cambios significativos en el tamaño de la emulsión tras la redispersión en agua antes y después de las pruebas de estabilidad de almacenamiento. No se observó apelmazamiento ni separación de aceite durante los estudios de estabilidad. Los gránulos muestran buena fluidez y las características de flujo permanecen sin cambios después de las pruebas de estabilidad de almacenamiento. Los gránulos muestran buena redispersabilidad tras la dilución en agua y se dispersan en 3 minutos sin agitación. Los gránulos también muestran una redispersabilidad similar después del almacenamiento a 54°C durante 4 semanas. Se puede utilizar hasta 5% en peso de sílice hidrófila como aditivo de procesamiento para mejorar la fluidez/antiaglomeración de los gránulos finales. Los gránulos enumerados en la Tabla 4 se prepararon mediante granulación en bandeja de baja cizalla de una manera similar a la descrita en la presente memoria.

Tabla 4 Composición de Gránulos de la Presente Invención Preparada por Granulación en Bandeja de Baja Cizalla

Ingredientes	ID Muestra		
	Gránulo J	Gránulo K	Gránulo L
	% En peso	% En peso	% En peso
Cihalofof Butilo	1,80	3,6	5,4
Impureza en la técnica	0,07	0,13	0,2
Soyato de metilo	43,13	41,27	39,4
Sacarosa	1	1	1
Lignosulfonato de sodio	52	52	52
Poli(alcohol vinílico)	2	2	2

5 Gránulos Preparados por Aglomeración en Lecho Fluido: Se utilizó un Granulador de Lecho Fluido GPCG-1 a escala piloto (fabricado por Glatt) para el procedimiento de granulación. Se cargaron 800 g de polvo C en el recipiente del granulador. La tasa de pulverización de agua se ajustó a 15 g/min. El punto de ajuste de la temperatura del aire de entrada se ajustó a 30°C. Se pulverizó agua durante 5 minutos a 15 g/min. La tasa de pulverización de agua se redujo después a 13 g/min y continuó hasta que se acumuló un contenido de agua igual a 400 gramos en los productos aglomerados. Los productos aglomerados se secaron con una temperatura de aire de entrada de 40°C durante un tiempo total de 8 minutos y a continuación se descargaron. Los gránulos obtenidos se tamizaron a través de una pila de tamices de malla 12, 14, 20, 30 y 50. Se recogieron los tamaños preferidos de fracciones de malla 12/+14 y malla -14/+20. El rendimiento de la fracción de malla +50 fue significativamente menor en comparación con la fracción de malla -12/+14 que indica una aglomeración satisfactoria. No se observó exudación de aceite de los gránulos. Los gránulos se pueden secar adicionalmente en un horno hasta un nivel de hidratación deseado antes del almacenamiento.

15 Gránulos Preparados por Aglomeración por Pulverización en Lecho Fluido: Utilizando un Multiprocesador de Lecho Fluido Aeromatic MP 1 (GEA Pharma Systems; diámetro inferior 20 cm) con una boquilla en la posición 4 (70 cm por encima del tamiz), una velocidad de pulverización de 25 g/min y una temperatura de lecho fluido de 68°C, se produjo una muestra de 3 kg de Granulo K a partir de una mezcla acuosa que contenía 48,6% en peso de sólidos que tienen la composición descrita en la Tabla 4 (para Granulo K). Los gránulos producidos tenían una densidad en masa de 580 gramos/litro con un 78,4% en peso de gránulos que tenían un tamaño >1.250 µm.

20 Ejemplo 4 Uso de Gránulos A, B y C para el Control de Malas Hierbas en Arrozales Simulados

Preparación de arrozales simulados: Se añadieron dos kg de tierra mineral y 500 ml de agua destilada al recipiente (4,163 L (1,1 galones), 15 cm de alto x 20,55 cm de diámetro, recipiente redondo de HDPE; para fines de tratamiento, el área de superficie se calcula como 331 cm<sup>2</sup> con 1 hectárea equivalente a 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>) y se mezclaron exhaustivamente con una espátula durante 5 minutos para crear una mezcla de lodo suave. Una vez que se mezcla el lodo, a 3 cm, se forma un surco en medio del recipiente al que se le añaden 18 g (0,6 oz.) de Osmocote® (marca registrada de The Scotts Company LLC o sus empresas afiliadas; 17:6:10 N:P:K). A continuación se sella el surco manteniendo el Osmocote® debajo de la superficie del suelo.

Propagación de plantas

30 Planta de malas hierbas – cola china, *Leptochloa chinensis* (LEFCH): en un recipiente pequeño, se mezclan 80 gramos de tierra mineral con 40 mililitros (mL) de agua destilada para hacer una suspensión viscosa. Se añade ¼ cucharadita (2-4.000) de semillas de Leptocloa a la suspensión y se mezcla exhaustivamente para distribuir uniformemente las semillas. Aproximadamente 3 gramos de esta suspensión se colocan sobre el lodo preparado en un lado de cada recipiente y se extienden finamente en una banda de 1-2 cm a través del recipiente. Esto produce 25-50 plantas por maceta. La envoltura retráctil transparente se utiliza para cubrir los recipientes que actúan como un terrario. La envoltura se mantiene en su lugar con cinta adhesiva hasta que la semilla de Leptocloa germine, 5 días. Las macetas cubiertas se mantienen en el invernadero a una temperatura constante de 18 a 22°C y 50 a 60% de humedad relativa. La luz natural se complementó con lámparas de 1.000 vatios halógenas metálicas suspendidas con una iluminación promedio de 500 microEinsteins por metro cuadrado por segundo (µE m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) radiación activa fotosintética (PAR). La duración del día fue de 16 horas.

40 Planta de malas hierbas - cerreig, *Echinochloa crus-galli* (ECHCG): Una vez que la semilla de cola ha germinado, se hace una depresión poco profunda en el lodo paralela a la cola. Las semillas de cerreig se esparcen a lo largo de esta zanja y a continuación se cubren con arena de juego blanca ("White Play Sand").

45 Esto produce aproximadamente 20-30 plantas por maceta. En esta fase, el material vegetal se riega con agua destilada y se mantiene muy hidratado. Las macetas se trasladan a un invernadero más cálido donde la temperatura se mantiene entre 26 y 28°C con los mismos parámetros de iluminación que se describen para la cola china.

50 Planta de cultivo – arroz de arrozal, *Oryza sativa subsp. japonica* var. M202 (ORYSJ): El mismo día en que se planta el cerreig, el arroz también se siembra directamente en el lodo de la maceta siguiendo la misma metodología. Se hace una depresión poco profunda en el lodo paralelamente a la cola china y al cerreig y las semillas se esparcen a lo largo de esta zanja y a continuación se cubren con arena de juego blanca. Esto también debería producir aproximadamente 20-30 plantas por maceta.

Se deja que las plantas crezcan hasta alcanzar una altura de 6-8 cm en 8 días.

Métodos de inundaciones y aplicación en arrozales para evaluaciones de herbicidas

55 Una vez que las plantas han alcanzado el tamaño adecuado (la fase de crecimiento de las diversas especies variaba de 2 a 4 hojas), los recipientes se inundan con agua destilada a una profundidad de 3 cm, dejando 1-2 cm de cada planta por encima de la superficie. Los tratamientos con herbicidas se aplican directamente al agua del arrozal como formulaciones granulares o líquidas a tasas ajustadas al área de superficie. Los tratamientos fueron replicados 2-3

veces. A intervalos, el porcentaje de lesiones visuales y las evaluaciones de control de malas hierbas se realizaron en una escala de 0 a 100% en comparación con las plantas de control no tratadas (donde 0 es igual a ninguna lesión o control y 100 es igual a la muerte completa de la planta).

5 Tabla 5 Tolerancia de Cultivos y Porcentaje de Control de Malas Hierbas con Gránulos de Cihalofop-butilo de la presente invención 21 días Después de la Aplicación en un Ensayo de Arrozales Simulados en el Invernadero

Ingrediente Activo Herbicida (ia)	Descripción del Tratamiento	Tasa de Aplicación (g ia/ha)	% Promedio de la Lesión a las Plantas		
			ORYSJ	LEFCH	ECHCG
cihalofop-butilo	Gránulo A	45	0	0	89
		90	0	15	100
		180	0	63	100
		360	0	100	100
cihalofop-butilo	Gránulo B	45	0	20	95
		90	0	40	90
		180	0	40	98
		360	0	90	100
cihalofop-butilo	Gránulo C	45	0	30	92
		90	0	95	85
		180	0	100	100
		360	0	100	100
cihalofop-butilo	Clincher®CA <sup>1</sup>	45	0	5	5
		90	0	10	10
		180	0	40	45
		360	0	95	75

<sup>1</sup>Clincher®CA (marca registrada de Dow AgroSciences LLC) es una formulación EC que contiene 285 gramos por litro de cihalofop-butilo

Ejemplo 5      Uso de Gránulos de la Presente Invención que contienen Penoxsulam, Bensulfuron-metilo, Fenoxaprop-P-etilo, Compuesto A, Azimsulfuron o Imazosulfuron para el Control de Malas Hierbas en Arrozales Simulados

10 Preparación de arrozales simulados: Añadir agua desionizada (DI) y tierra vegetal triturada a una mezcladora de cemento convencional en una razón volumétrica 1:1 y mezclar bien para crear una mezcla de lodo suave. El contenido de hidratación del lodo se puede verificar de la siguiente manera utilizando una pieza circular de 15 centímetros (cm) de diámetro de un material de plástico duro no absorbente plano. Colocar 380 ml de lodo en el centro del círculo de plástico. El lodo con el contenido de hidratación deseado debe extenderse para que se inscriba perfectamente en el círculo. Si el lodo se extiende más allá del perímetro del círculo, está demasiado hidratado y se debe añadir más tierra vegetal al lodo. Si el lodo no se extiende para inscribir completamente el círculo, está demasiado seco y se debe añadir más agua DI al lodo. Ajustar la razón de la capa superficial del suelo con respecto al agua hasta que se logre el contenido de hidratación correcto como se describe. Se añade 1½ cucharaditas de Osmocote® (marca registrada de The Scotts Company LLC o sus empresas afiliadas; 17:6:10 N:P:K) al fondo de un recipiente (4,163 L (1,1 galón), 15 cm de alto x 20,55 cm diámetro, recipiente redondo de HDPE; para fines de tratamiento, el área de superficie se calcula como 331 cm<sup>2</sup> con 1 hectárea equivalente a 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>) y a continuación se añaden 2.750 ml de la mezcla de lodo al recipiente llenándolo hasta la mitad. Las estacas se colocan horizontalmente en cada recipiente para crear áreas separadas para plantar cada especie de planta diferente.

Propagación de plantas

25 Planta de malas hierbas – Monocoria, *Monochoria vaginalis* (MOOVA): En un recipiente pequeño, se mezclan 80 gramos de tierra mineral con 80 mililitros (ml) de agua desionizada para preparar una suspensión viscosa. Se añade ½ cucharadita de semillas de Monocoria a la suspensión y se mezcla bien para distribuir uniformemente las semillas. Aproximadamente 3 gramos de esta suspensión se colocan encima del lodo preparado en una sección de cada recipiente y se extienden finamente en una banda de 1-2 cm a través del recipiente. Esto produce 30-50 plantas por maceta. La envoltura retráctil transparente se utiliza para cubrir los recipientes que actúan como un terrario. La envoltura se mantiene en su lugar con cinta adhesiva hasta que las semillas de Monocoria germinen, 7 días. Las

macetas cubiertas se mantienen en el invernadero a una temperatura constante de 28-32°C y 50 a 60% de humedad relativa. La luz natural se complementó con lámparas de 1.000 vatios halógenas metálicas suspendidas con una iluminación promedio de 500  $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$  radiación activa fotosintética (PAR). La duración del día fue de 16 horas.

5 Planta de malas hierbas – Cerreig, *Echinochloa crus-galli* (ECHCG): El cerreig se sumerge en agua DI durante 24 horas, se enjuaga y se drena antes de plantar para eliminar los inhibidores del crecimiento y mejorar la germinación. Una vez que la semilla de monocoria ha germinado, la semilla de cerreig se esparce en su sección designada, se cubre con 2 cm de suelo mineral tamizado fino de malla 18 y se etiqueta para su identificación. Esto produce aproximadamente 20-30 plantas por maceta. En esta fase, el material vegetal se cubre con una envoltura retráctil transparente que actúa como un terrario hasta que las plantas comienzan a germinar. La cubierta se retira una vez  
10 que el cerreig comienza a emerger. Las plantas se crían en un invernadero donde la temperatura se mantiene a 28-32°C con los mismos parámetros de iluminación que se describen para la monocoria. Se deja que las plantas crezcan hasta alcanzar 5-9 cm de altura en 8 días.

15 Planta de malas hierbas – Arrocillo silvestre, *Echinochloa colonum* (ECHCO): El arrozillo silvestre se sumerge en agua DI durante 24 horas, se enjuaga y se drena antes de plantar para eliminar los inhibidores del crecimiento y mejorar la germinación. Una vez que la semilla de monocoria ha germinado, la semilla de arrozillo silvestre se esparce en su sección designada, se cubre con 2 cm de suelo mineral tamizado fino de malla 18 y se etiqueta para identificación. Esto produce aproximadamente 20-30 plantas por maceta. En esta fase, el material vegetal se cubre con una envoltura retráctil transparente que actúa como un terrario hasta que las plantas comienzan a germinar. La cubierta se retira una vez que el arrozillo silvestre comienza a emerger. Las plantas se crían en un invernadero donde la temperatura se  
20 mantiene entre 28 y 32°C con los mismos parámetros de iluminación que se describen para monocoria y cerreig. Se deja que las plantas crezcan hasta alcanzar 5-9 cm de altura en 8 días.

Una vez que las plantas han alcanzado el tamaño adecuado (la fase de crecimiento de las diversas especies varió de 2 a 4 hojas), los recipientes se inundan con agua desionizada a una profundidad de 7,62 centímetros sumergiendo las plantas 80-100%. El exterior de cada recipiente se mide y marca en una línea de inundación de 7,62 cm con un rotulador permanente negro para eliminar la variabilidad del nivel de agua. Los gránulos se pesan previamente en función de la tasa del ingrediente activo que se aplicará por unidad de área, se colocan en viales de 30 ml y se tapan. Los tratamientos con herbicidas se aplican directamente al agua del arrozal como formulaciones granulares. Los tratamientos se replicaron 3 veces. El porcentaje de lesiones visuales y las evaluaciones de control de malas hierbas se realizaron en una escala de 0 a 100% en el número de días especificado después de la aplicación en comparación con las plantas de control no tratadas (donde 0 es igual a ninguna lesión o control y 100 es igual a la muerte completa de la planta).  
25  
30

Tabla 6 Porcentaje de Control de Malas Hierbas con Gránulos de la Presente Invención 21 Días Después de la Aplicación en un Ensayo de Arrozales Simulados en el Invernadero

Ingrediente Activo Herbicida (ia)	Descripción del Tratamiento	Tasa de Aplicación (g ia/ha)	% Promedio de Control		
			MOOVA	ECHCG	ECHCO
penoxsulam	Gránulo D	10	100	73	77
		20	100	92	87
		35	99	75	55
bensulfuron-Me	Gránulo E	17,5	98	13	30
		35	99	75	55
		70	100	85	70
fenoxaprop-P-Et	Gránulo F	21,5	1	58	100
		43	8	100	100
		86	82	100	100
Compuesto A	Gránulo G	25	100	28	70
		50	100	90	100
		100	100	100	100
cihalofop-butilo	XGA-2444 <sup>1</sup>	75	0	52	57
		150	0	80	77
		300	10	100	100

<sup>1</sup>XGA-2444 es una formulación en gránulos de KCl que contiene 18 g/kg de cihalofop-butilo y 115 g/kg de coadyuvante derivado de petróleo ftalato ditridecilo (Clincher®1KG de Nippon Kayaku Co., Ltd. de Japón)

Tabla 7 Porcentaje de Control de Malas Hierbas con Gránulos de la Presente Invención 15 Días después de la Aplicación en un Ensayo de Arrozal Simulado en el Invernadero

Ingrediente Activo Herbicida (ia)	Descripción del Tratamiento	Tasa de Aplicación (g ia/ha)	% Promedio de Control	
			MOOVA	ECHCG
azimsulfuron	Gránulo H	17,5	nt <sup>1</sup>	72
		35	nt <sup>1</sup>	94
imazosulfuron	Gránulo I	45	95	96
		90	90	98

<sup>1</sup>nt = no se realizó ninguna prueba

Ejemplo 6 Uso de Gránulos de la Presente Invención que Contienen Cihalofop-butilo para el Control de Malas Hierbas en Arrozales en el Campo

Los ensayos de campo se realizaron en arroz utilizando la metodología convencional de investigación de pequeñas parcelas para herbicidas. El tamaño de la parcela fue de 2 m<sup>2</sup> utilizando anillos de 1,6 m de diámetro colocados en el suelo del arrozal con capacidad para inundaciones. Hubo 3 réplicas por tratamiento. El cultivo de arroz se cultivó utilizando prácticas de cultivo normales para la fertilización, siembra, riego, inundación y mantenimiento para garantizar un buen crecimiento del cultivo y las malas hierbas en condiciones de arroz sembrado en Taiwán.

El arroz que se sembró directamente en los anillos del suelo del arrozal era del tipo japonica. El agua de la parcela del anillo se mantuvo en condiciones de suelo saturado antes de la aplicación del tratamiento. Cuando se realizó la aplicación del tratamiento, se indujo el agua de la parcela del anillo a una profundidad de 3 a 7 cm. El tiempo de aplicación fue en las fases de 1 a 3 hojas de cerreig. Las aplicaciones de tratamiento se calcularon en función de las tasas de uso específicas por área. Los tratamientos se aplicaron a mano en los anillos del suelo del arrozal y el agua de la parcela del anillo se mantuvo a una profundidad de 3 a 7 cm después de la aplicación del tratamiento. Los tratamientos se clasificaron en comparación con las parcelas de control no tratadas. El control visual de malas hierbas se calificó en una escala de 0 a 100 por ciento, donde 0 corresponde a ninguna lesión y 100 corresponde a la destrucción completa.

La Tabla 8 muestra la eficacia biológica de las aplicaciones a voleo de los diversos tratamientos aplicados directamente al agua del arrozal como formulaciones granulares. El ensayo se realizó en arrozales (ORYSW), cola china (LEFCH) y cerreig (ECHCG) y utilizó diversas tasas de aplicación de cihalofop-butilo. En este ensayo de campo de arrozal inundado se incluyó un tratamiento de comparación utilizando una formulación comercial de gránulos de cihalofop-butilo (Clincher® 1KG). Las tasas de aplicación se basan en los gramos de ingrediente activo por hectárea (gia/ha) aplicados.

Tabla 8 Tolerancia de Cultivos y Porcentaje de Control de Malas Hierbas utilizando Gránulos de la Presente Invención - 28 Días después de la Aplicación en un Ensayo de Arrozal en el Campo

Ingrediente Activo Herbicida (ia)	Descripción del Tratamiento	Tasa de Aplicación (gia/ha)	% Promedio de lesión a las plantas		
			ORYSW	LEFCH	ECHCG
cihalofop-butilo	Gránulo J	100	0	100	99
		150	0	100	100
		225	0	100	100
		300	0	100	100
cihalofop-butilo	Gránulo K	100	0	99	85
		150	0	100	92
		225	0	100	100
		300	0	100	100
cihalofop-butilo	Gránulo L	100	0	93	13
		150	0	97	30
		225	0	99	94
		300	0	100	96
cihalofop-butilo	XGA-2444 <sup>1</sup>	100	0	95	85

ES 2 788 100 T3

		150	0	97	90
		225	0	100	94
		300	0	100	98
<sup>1</sup> XGA-2444 es una formulación de gránulos de KCl que contiene 18 g/kg de cihalofop-butilo y 115 g/kg de coadyuvante derivado de petróleo ftalato ditridecilo (Clincher®1KG de Nippon Kayaku Co., Ltd. de Japón).					

Ejemplo 7      Uso de Polvos de la Presente Invención para la Preparación de Mezclas de Pulverización Acuosa y su Uso en Aplicaciones de Pulverización Foliar para Controlar Malas Hierbas en Arrozales en el Campo

5      Los ensayos de campo se realizaron en arroz utilizando la metodología convencional de investigación de pequeñas parcelas para herbicidas. El tamaño de la parcela fue de 1 m<sup>2</sup> utilizando anillos de 0,56 metros de diámetro colocados en el suelo del arrozal con capacidad para inundarse con agua. Hubo 3 réplicas por tratamiento. El cultivo de arroz se cultivó utilizando prácticas de cultivo normales para la fertilización, siembra, riego, inundación y mantenimiento para garantizar un buen crecimiento del cultivo y las malas hierbas en condiciones de arroz sembrado en Taiwán. El arroz  
 10      que se sembró directamente en los anillos del suelo del arrozal era del tipo japonesa. El agua de la parcela del anillo se mantuvo en condiciones de suelo saturado antes de la aplicación foliar. El tiempo de aplicación fue en las fases de 3 a 4 hojas de cerreig. Los tratamientos se aplicaron a voleo mediante tratamientos foliares con una mochila de pulverización de baja compresión a una presión de 2,04 atm. Se utilizaron dos brazos de boquilla con TEE JET -  
 15      1101LP con una distancia de 50 cm para la aplicación foliar para cubrir cada parcela del anillo completa. El volumen de aplicación fue de 450 litros/hectárea (L/Ha). Las aplicaciones de tratamiento se calcularon en función de las tasas de uso específicas por área. El agua de la parcela del anillo se reintrodujo a una profundidad de 7 a 10 cm 24 horas después de la aplicación foliar.

La Tabla 9 muestra la eficacia biológica de las aplicaciones de pulverización utilizando mezclas de pulverización acuosa preparadas a partir del Polvo A y el Polvo B. El ensayo se realizó en arrozal (ORYSJ), cola china (LEFCH) y cerreig (ECHCG) y utilizó diversas tasas de aplicación de cihalofop-butilo. Se incluyó un tratamiento de comparación utilizando una formulación comercial EC de cihalofop-butilo (Clincher®100EC) en este ensayo de campo de arrozal inundado. Las tasas de aplicación se basan en los gramos de ingrediente activo por hectárea (g/ha) aplicados.

25      Tabla 9      Tolerancia de Cultivos y Porcentaje de Control de Malas Hierbas con Mezclas de Pulverización acuosa de Cihalofop-butilo Preparadas a partir de Polvos de la Presente Invención, 15 días Después de la Aplicación Foliar en un Ensayo de Campo de Arrozal Inundado.

Ingrediente Activo Herbicida (ia)	Descripción del Tratamiento	Tasa de Aplicación (g/ha)	% Promedio de lesión a las plantas		
			ORYSJ	LEFCH	ECHCG
cihalofop-butilo	Polvo A	45	0	0	0
		90	0	80	7
		180	0	97	87
		360	0	100	99
cihalofop-butilo	Polvo B	45	0	0	0
		90	0	47	7
		180	0	92	63
		360	0	98	95
cihalofop-butilo	Clincher®100EC <sup>1</sup>	45	0	0	0
		90	0	60	0
		180	0	95	17
		360	0	99	97

<sup>1</sup>Clincher® 100EC (marca registrada de Dow AgroSciences LLC) es una formulación EC que contiene 100 gramos por litro de cihalofop-butilo.

**REIVINDICACIONES**

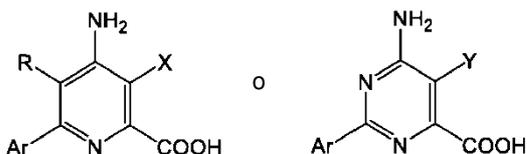
1. Un gránulo o polvo herbicida estable que contiene coadyuvante incorporado que comprende:

- a) un ingrediente activo herbicida seleccionado de la clase de inhibidores de la enzima ACCasa o ALS que comprende, con respecto a la composición total, de 1 gramo por kilogramo (g/kg) a 200 g/kg;
- b) un coadyuvante incorporado que comprende un aceite derivado de plantas o un éster de un aceite derivado de plantas, comprendiendo el coadyuvante incorporado, con respecto a la composición total, de 200 g/kg a 600 g/kg;
- c) un carbohidrato sólido que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 700 g/kg; y
- d) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende un lignosulfonato, comprendiendo el polímero u oligómero sólido, soluble en agua, con respecto a la composición total, de 50 g/kg a 700 g/kg, con la condición de que el carbohidrato sólido y el polímero u oligómero sólido, soluble en agua deben comprender juntos al menos 200 g/kg de la composición total y el carbohidrato es un monosacárido o disacárido.

2. La composición de la Reivindicación 1 en la que el ingrediente activo herbicida es cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo, metamifop, propaquizafop, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, profloroxim, azimsulfuron, bensulfuron-metilo, cloransulam-metilo, ciclosulfamuron, diclosulam, etoxisulfuron, florasulam, flucetosulfuron, flumetsulam, halosulfuron-metilo, metazosulfuron, metosulam, metsulfuron, penoxsulam, primisulfuron-metilo, propirisulfuron, pirazosulfuron-etilo, piroxsulam, imazetapir, imazamox o imazosulfuron, o un derivado del mismo, preferiblemente el ingrediente activo herbicida es al menos uno de cihalofop-butilo, penoxsulam, bensulfuron-metilo, azimsulfuron, imazosulfuron o fenoxaprop-P-etilo.

3. Una composición sólida herbicida estable que contiene coadyuvante incorporado que comprende:

- a) un ingrediente activo herbicida seleccionado de los compuestos de la Fórmula



en donde

Ar representa un grupo fenilo sustituido con uno a cuatro sustituyentes seleccionados independientemente entre halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, haloalcoxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, haloalquilcarbonilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, haloalquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)tio, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>O- o -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;

R representa H o F;

X representa Cl o vinilo;

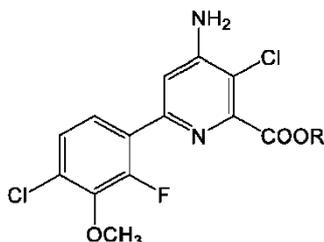
Y representa Cl, vinilo o metoxi; y

sus sales y ésteres;

que comprende, con respecto a la composición total, de 1 gramo por kilogramo (g/kg) a 200 g/kg;

- b) un coadyuvante incorporado que comprende un aceite derivado de plantas o un éster de un aceite derivado de plantas, comprendiendo el coadyuvante incorporado, con respecto a la composición total, de 200 g/kg a 600 g/kg;
- c) un carbohidrato sólido que comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 700 g/kg; y
- d) un polímero u oligómero sólido, soluble en agua que comprende un lignosulfonato, comprendiendo el polímero u oligómero sólido, soluble en agua, con respecto a la composición total, de 50 g/kg a 700 g/kg, con la condición de que el carbohidrato sólido y el polímero u oligómero sólido, soluble en agua debe comprender juntos al menos 200 g/kg de la composición total y el carbohidrato es un monosacárido o disacárido, preferiblemente en donde dicha composición es un gránulo o un polvo.

4. La composición de la Reivindicación 3 en donde el herbicida es un compuesto de la siguiente estructura



en donde R es igual a H o a un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, en donde R es preferiblemente metilo.

5. La composición de la Reivindicación 1 o 3 en la que el coadyuvante incorporado es uno o más de aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung, estearato de 2-etilhexilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, soyato de metilo o un éster C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> de un aceite derivado de plantas.
6. La composición de la Reivindicación 1 o 3 en la que el carbohidrato sólido es uno o más de glucosa, fructosa, sacarosa, trehalosa, lactosa o maltosa, preferiblemente sacarosa.
7. La composición de la Reivindicación 1 o 3 en la que el polímero u oligómero sólido, soluble en agua comprende adicionalmente un producto condensado de alquil naftaleno sulfonato y formaldehído, poli(alcohol vinílico), poliacrilato, polióxido de etileno, polivinilpirrolidona o un copolímero, derivado o mezcla de los mismos, preferiblemente un poli(alcohol vinílico) o un producto condensado de alquil naftaleno sulfonato y formaldehído.
8. La composición de la Reivindicación 1 o 3 que comprende adicionalmente uno o más de un ingrediente activo plaguicida, un regulador del crecimiento de las plantas o un fitoprotector.
9. La composición de la Reivindicación 8, en donde el uno o más de un ingrediente activo plaguicida se selecciona entre: clodinafop-propargilo, cletodim, cicloxidim, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo + isoxidifen-etilo, pinoxaden, setoxidim, tepraloxidim, tralkoxidim, ésteres y aminas de 2,4-D, 2,4-MCPA, ésteres y aminas de 2,4-MCPA, acetoclor, acifluorfen, alaclor, amidosulfuron, aminopirialid, aminotriazol, tiocianato de amonio, anilifos, benfuresato, bentazon, bentazona-sodio, bentiocarb, benzobiciclon, benzofenap, bifenox, bispiribac-sodio, bromobutida, butaclor, cafenstrol, carfentrazona-etilo, clorimuron, clorprofam, cinosulfuron, clomazona, clomeprop, clopiralid, cumiluron, daimuron, diflufenican, dimepiperato, dimetametrina, diquat, ditiopir, EK2612, EPTC, esprocarb, ET-751, etbenzanida, fenoxasulfona, fentrazamida, flazasulfuron, fluazifop, flufenacet, flufenpir-etilo, flumioxazina, flupirsulfuron, fluroxipir, ésteres y sales de fluroxipir, fomesafen, foramsulfuron, glufosinato, glufosinato-P, glifosato, imazametabenz, imazapir, imazapir, imazaquin, indanofan, ioxinil, ipfencarbazona, isoxaben, MCPB, mefenacet, mesosulfuron, mesotriona, metolaclor, molinato, monosulfuron, MSMA, ortosulfamuron, orizalin, oxadiargil, oxadiazon, oxaziclomefona, oxifluorfen, paraquat, pendimetalina, pentoxazona, petoxamid, picloram, piperofos, pretilaclor, prohexadiona-calcio, propaclor, propanil, propisoclor, propizamida, prosulfuron, pirabuticarb, piraclonil, pirazogil, pirazolinato, pirazoxifen, piribenzoxim, piridato, piriftalid, piriminobac-metilo, pirimisulfan, quinoclamina, quinclorac, S-3252, simazina, simetrina, s-metolaclor, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tefuriltriona, tenilclor, tiazopir, tiobencarb, triafamona, triclopir, ésteres y aminas de triclopir, trifluralin, trinexapac-etilo, y tritosulfuron.
10. La composición de la Reivindicación 8, en donde el uno o más de un fitoprotector se selecciona entre benoxacor, bentiocarb, cloquintocet-mexilo, daimuron, diclormid, diciclonon, dimepiperato, fenclorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, proteínas Harpin, isoxadifen-etilo, mefenpir-dietilo, mefenato, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinil, R29148 y amidas de ácido N-fenil-sulfonilbenzoico, y derivados de los mismos, preferiblemente un fitoprotector es cloquintocet-mexilo.
11. Un método para controlar la vegetación no deseable en un ambiente acuático que comprende difundir, pulverizar o añadir una cantidad eficaz como herbicida de la composición de una cualquiera de las Reivindicaciones 1, 3 o 4 a un ambiente acuático, ya sea antes de la emergencia o después de la emergencia de la vegetación no deseable.
12. El método de la Reivindicación 11, en donde la vegetación no deseable de control se controla en un arrozal inundado.
13. Un método para preparar la composición en gránulos herbicida estable de una cualquiera de las Reivindicaciones 1, 3, 5 o 6 que comprende:
- mezclar todos los polímeros u oligómeros sólidos, solubles en agua e ingredientes de carbohidratos sólidos en agua para formar una fase acuosa;
  - mezclar el coadyuvante incorporado y los ingredientes activos solubles en aceite o dispersables en aceite

para formar una fase oleosa;

c) añadir la fase oleosa preparada en la etapa b) a la fase acuosa preparada en la etapa a) bajo homogeneización de alta cizalla para proporcionar una mezcla;

d) secar la mezcla preparada en c) para proporcionar el polvo estable; y

5 e) aglomerar el polvo estable preparado en d) mediante un procedimiento de granulación de baja cizalla.

14. La composición de la Reivindicación 1 o 3, en donde el ingrediente activo herbicida comprende, con respecto a la composición total, de 2 g/kg a 75 g/kg, y/o el carbohidrato sólido comprende, con respecto a la composición total, de 10 g/kg a 500 g/kg, y preferiblemente de 10 g/kg a 400 g/kg y/o el polímero u oligómero sólido, soluble en agua comprende, con respecto a la composición total, de 100 a 600 g/kg, y preferiblemente de 150 a 600 g/kg.

10