

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 077**

21 Número de solicitud: 201400735

51 Int. Cl.:

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 41/10 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

16.09.2014

30 Prioridad:

23.09.2013 PT 107186

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.12.2015

Fecha de la concesión:

06.07.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

13.07.2016

73 Titular/es:

**SAPEC AGRO S.A. (100.0%)
Herdade das Praias, Apartado 11, E.C. Bonfim
2901-852 Setúbal PT**

72 Inventor/es:

**TRINDADE DOS SANTOS NEVES, José Fernando y
VASCONCELOS DUARTE, António Manuel**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Formulación herbicida que comprende nicosulfurón y sulcotriona, y su proceso de producción**

57 Resumen:

Formulación herbicida que comprende nicosulfurón y sulcotriona, y su proceso de producción.

Esta invención se refiere a una formulación herbicida presentada bajo la forma de una dispersión en aceite, que comprende nicosulfurón y sulcotriona, y varios coformulantes que le proporcionan una elevada estabilidad. Esta invención también se refiere al procedimiento de producción de dicha formulación y a su uso para el control de las malas hierbas.

ES 2 555 077 B2

DESCRIPCIÓN

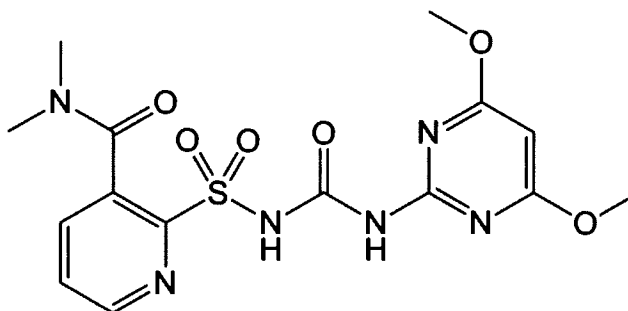
**FORMULACIÓN HERBICIDA QUE COMPRENDE NICOSULFURÓN Y
SULCOTRIONA, Y SU PROCESO DE PRODUCCIÓN**

5 **SECTOR DE LA TÉCNICA**

La invención se refiere a un herbicida bajo la forma de dispersión en aceite, que comprende nicosulfurón y sulcotriona, con propiedades fisicoquímicas mejoradas y estable durante el almacenaje, su proceso de producción y su uso para la protección de los cultivos.

15 **ESTADO DE LA TÉCNICA**

El compuesto I, nicosulfurón [IUPAC: 2-(4,6-dimetoxipirimidin-2-ilcarbamoilsulfamoil)-N,N-dimetilnicotinamida], con la siguiente fórmula estructural

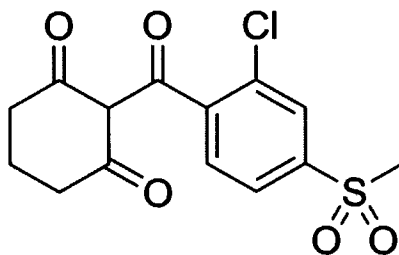


20 Compuesto I

es un inhibidor de la síntesis de aminoácidos de cadena ramificada (ALS o AHAS). Actúa por inhibición de la biosíntesis de los aminoácidos esenciales —la valina y la isoleucina—, bloqueando de este modo la división celular y el crecimiento de la planta. El nicosulfurón es un

herbicida selectivo sistémico que actúa por absorción foliar y radicular. Esta sustancia activa se utiliza por lo general para el control selectivo de gramíneas anuales como *Setaria*, *Echinochloa*, *Digitaria*, *Panicum*, *Lolium* y *Avena* spp., malas hierbas de hoja ancha como *Amaranthus* spp. y *Cruciferae*, y gramíneas perennes como *Sorghum halepense* y *Agropyron repens*. Fue descrita por primera vez por Du Pont en 1987 (EP0237292).

10 El compuesto II, sulcotriona [IUPAC: 2-(2-cloro-4-mesilbenzoil)ciclohexano-1,3-diona], con la siguiente fórmula estructural



15 Compuesto II

es un herbicida inhibidor de la enzima p-hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD), que actúa predominantemente por absorción a través de las hojas, pero también a través de las raíces. La sulcotriona se utiliza generalmente para el control de malas hierbas de hoja ancha y gramíneas postemergentes en el maíz. Fue descrita por primera vez por Stauffer en 1984 (EP0137963).

25 Se dieron a conocer variantes polimórficas de la sulcotriona, como las descritas por Bayer Cropscience AG en EP 1314724 B1 (llamada modificación cristalina II) y por SAPEC-Agro S.A. en EP 2451778 A1 (denominada por los

autores modificación cristalina III). La formulación de esta invención utiliza el polimorfo cristalino de sulcotriona descrito por SAPEC-Agro en la EP 2451778 A1.

5 Es práctica común el desarrollo de formulaciones con varias sustancias activas para evitar sucesivas aplicaciones de productos fitofarmacéuticos. Las formulaciones líquidas son, por lo general, las preferidas por los usuarios, porque resultan fáciles de medir,
10 preparar, diluir y pulverizar. Entre ellas, las dispersiones en aceite (OD), definidas como suspensiones estables de sustancias activas en un fluido orgánico, son particularmente adecuadas cuando se desea formular sulfonilureas como, por ejemplo, el nicosulfurón, que es
15 susceptible de degradación en un medio acuoso.

Se conocen documentos de patentes que informan de dispersiones en aceite (OD) con sulfonilureas y otras sustancias activas, tales como la sulcotriona.

20

La patente EP 0554015 A1, cuyo titular es Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., informa de composiciones de dispersiones oleosas con nicosulfurón y mezclas de nicosulfurón con otras sustancias activas, una de las
25 cuales es la sulcotriona. De acuerdo con lo expresado en esta solicitud, la composición de la dispersión oleosa comprende, además de las sustancias activas, urea en una concentración del 1%, aceites vegetales y/o minerales, al menos un tensioactivo seleccionado de una larga lista que
30 incluye tensioactivos aniónicos y no iónicos y, opcionalmente, un espesante. El uso de urea pretende impedir la degradación del nicosulfurón. A pesar de que la

sulcotriona es una de las muchas sustancias activas que se señalan en la solicitud como susceptibles de ser incorporadas en la formulación mezcladas con el nicosulfurón, no se presenta ningún ejemplo concreto de esta mezcla, por lo que no es posible prever cuál sería la tasa de degradación del nicosulfurón y de la sulcotriona. Además, el tensioactivo no iónico utilizado en los ejemplos en los que el nicosulfurón se mezcla con otra sustancia activa incorpora nonilfenoles etoxilados, que han sido prohibidos por razones toxicológicas.

La solicitud de patente WO 2008/142391, cuyo responsable es Syngenta Limited, expresa una composición que contiene una sulfonilurea (por ejemplo, el nicosulfurón), un inhibidor de HPPD (por ejemplo, la mesotriona) y al menos un ácido graso saturado o insaturado con más de 10 átomos de carbono, pero también puede comprender aceites vegetales y sus derivados alquilados, por lo menos un tensioactivo seleccionado de una extensa lista que incluye copolímeros en bloque, tensioactivos no iónicos (preferiblemente, poliarilfenoles etoxilados) y tensioactivos aniónicos (como las sales de sulfonato de alquilbenceno), y un agente estructurante (por ejemplo, la sílice pirogénica). De acuerdo con la solicitud, el uso de un ácido graso como el ácido oleico permitió obtener tasas de degradación de entre el 2,5 y el 3% para el nicosulfurón tras una prueba de estabilidad de 47 días a 40 °C. El ejemplo 3 presenta los porcentajes de degradación de los ingredientes activos para una mezcla de nicosulfurón y sulcotriona en la que el ácido graso utilizado es el ácido oleico. Tras una prueba de estabilidad llevada a cabo en las condiciones antes señaladas, se observó que las tasas

de degradación de las sustancias activas, expresadas en porcentajes del contenido inicial, fueron del 0,1% para la sulcotriona y del 3% para el nicosulfurón. No se presenta, sin embargo, la composición detallada de esta formulación, y la duración de la prueba es inferior a las 8 semanas previstas en los métodos internacionalmente adoptados para el estudio de la estabilidad de las formulaciones. El documento solo analiza la degradación de las sustancias activas, pero no la de las propiedades físicas de la formulación, ya que solo presenta una evaluación visual de la separación de las fases a lo largo del tiempo.

La solicitud de patente WO 2008/155108, cuyo responsable es GATT Microencapsulation AG, expresa una suspensión oleosa que comprende como elementos esenciales al menos una sulfonilurea, al menos un aceite mineral parafínico (preferiblemente, sin ningún otro aceite vegetal o mineral), y al menos un silano modificado en una concentración de entre el 5 y el 40% (preferiblemente, del 10 al 25%), pero también puede comprender otras sustancias activas, entre las cuales se encuentra la sulcotriona, un agente dispersante (preferiblemente, un copolímero en bloque), un emulsionante no iónico (por ejemplo, un ácido graso etoxilado), un emulsionante aniónico (por ejemplo, un ácido alquilbencenosulfónico o una sal suya) y un agente estructurante (por ejemplo, la bentonita). De acuerdo con la patente, la combinación de un aceite mineral con un silano modificado mejora considerablemente la estabilidad de las sustancias activas. Tras una prueba de estabilidad de 2 semanas a 35 °C, se obtienen tasas de degradación del nicosulfurón de entre el 1 y el 3% del contenido inicial. Estas condiciones son, sin embargo, manifiestamente poco

exigentes si se las compara con las de las pruebas de estabilidad internacionalmente aceptadas: 8 semanas a 40 °C.

5 La solicitud de patente WO 2009/152827, cuyo responsable es GATT Microencapsulation AG, expresa una suspensión oleosa con al menos una sulfonilurea, un aceite o mezcla de aceites minerales y/o aceites vegetales, un agente dispersante (preferiblemente, un copolímero en
10 bloque), un agente humectante (como un alcohol etoxilado/propoxilado entre C₁₂ y C₂₀), un emulsionante no iónico (por ejemplo, un ácido graso etoxilado), un emulsionante aniónico (por ejemplo, un ácido alquilbencenosulfónico o una sal suya) y un agente
15 estructurante (por ejemplo, sílice coloidal o bentonita). El documento también señala la posibilidad de añadir a la OD obtenida anteriormente una segunda sustancia activa disuelta para obtener de este modo una suspoemulsión. En este contexto, se indica la posibilidad de obtener una
20 mezcla de nicosulfurón y sulcotriona en la que la sulcotriona se encuentra disuelta y no forma partículas sólidas, es decir, en realidad lo que este documento expresa es una suspoemulsión de nicosulfurón y sulcotriona en la que el nicosulfurón se presenta bajo la forma de
25 partículas suspendidas en una fase oleosa y la sulcotriona se encuentra disuelta en esa misma fase.

Ninguno de los documentos mencionados más arriba proporciona una composición integral de una dispersión en
30 aceite con nicosulfurón y sulcotriona que cumpla los requisitos de las pruebas de estabilidad internacionalmente aceptadas en términos de estabilidad química y estabilidad

física.

Por lo tanto, está claro que sigue siendo necesario desarrollar formulaciones presentadas bajo la forma de
 5 dispersiones en aceite con nicosulfurón combinado con sulcotriona que permanezcan estables a lo largo del tiempo, tanto desde el punto de vista de la degradación de las sustancias activas como desde el punto de vista de las propiedades físicas, ya que estas influyen enormemente en
 10 la facilidad de aplicación del producto e incluso en su eficacia.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS DE LA INVENCION

15

La invención se refiere a una formulación herbicida presentada bajo la forma de dispersión en aceite y que comprende:

- 20 - nicosulfurón en una concentración entre el 0,5 y el 5%;
- sulcotriona en una concentración entre el 10 y el 35%;
- un aceite vegetal en una concentración entre el 30 y el 70%;
- 25 - un éster de polietilenglicol de ácido graso en una concentración entre el 5 y el 25%;
- un ácido alquilarilsulfónico o una sal suya en una concentración entre el 0,1 y el 5%;
- 30 - al menos un antioxidante seleccionado del grupo formado por el butil hidroxitolueno, aceite de soja epoxidado y sus mezclas, en una concentración entre el 0,2 y el 5%;

- al menos un agente estructurante seleccionado del grupo formado por dióxido de silicio, filosilicato de magnesio y aluminio y sus mezclas, en una concentración entre el 1 y el 15%.

5

En un modo de realización de la invención, el aceite vegetal es el aceite de colza.

En otro modo de realización de la invención, el éster
10 de polietilenglicol de ácido graso es un aceite de ricino etoxilado.

Y en otro modo de realización de la invención, el ácido alquilarilsulfónico es el ácido
15 dodecilbencenosulfónico.

En su forma preferida, la composición de la formulación herbicida consiste en:

- 1,9% de nicosulfurón;
- 20 - 14,3% de sulcotriona;
- 62,6% de aceite de colza;
- 15% de aceite de ricino etoxilado con 16 moles de óxido de etileno;
- 0,3% de ácido alquilarilsulfónico;
- 25 - 0,8% de aceite de soja epoxidado;
- 0,5% de butil hidroxitolueno;
- 2,5% de dióxido de silicio;
- 2,1% de filosilicato de magnesio y aluminio.

30 La invención también se refiere a un procedimiento de producción de la formulación herbicida, que comprende las

siguientes etapas:

- a) Preparación de una dispersión de sulcotriona en aceite:
 - 5 i. Añadir bajo agitación a un aceite vegetal un éster de polietilenglicol de ácido graso y un ácido alquilarilsulfónico o una sal suya, para obtener una solución;
 - ii. Añadir manteniendo la agitación al menos un
10 agente antioxidante y, opcionalmente, un agente estructurante;
 - iii. Añadir sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$) y agitar para obtener una dispersión en aceite
15 homogénea;
 - iv. Bombear la dispersión en aceite resultante de iii) a través de un molino de bolas refrigerado para obtener una distribución granulométrica con $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$;
 - 20 b) En un tanque equipado con un mezclador de alto cizallamiento, añadir a la dispersión en aceite obtenida en a) el nicosulfurón (previamente micronizado en un molino de chorro de aire) seguido de al menos un agente estructurante, y mantener la
25 agitación hasta obtener una dispersión en aceite homogénea.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

30

El objetivo de la invención es obtener una formulación herbicida bajo la forma de dispersión en aceite (OD), que

comprende nicosulfurón y sulcotriona, que sea estable a lo largo del tiempo y que cumpla los requisitos del manual de la FAO sobre el desarrollo y uso de sus especificaciones para productos de protección de las plantas.

5

En concreto, se pretende obtener una formulación que presente las siguientes características:

a) reducida tasa de degradación de la(s) sustancia(s) activa(s) a lo largo del tiempo;

10

b) propiedades físicas estables a lo largo del tiempo y que permitan un uso adecuado, tales como:

15

b.1) elevada fluidez, para que la formulación se pueda vaciar fácilmente de su recipiente;

b.2) elevada suspensibilidad y estabilidad de la suspensión y reducido volumen de la espuma, para conseguir una pulverización eficaz tras su dilución en agua;

20

b.3) estabilidad a baja temperatura, para que no se formen cristales durante su almacenamiento;

25

c) eficacia y selectividad biológica adecuadas.

Sorprendentemente, se comprobó que el conjunto de formulantes utilizados en esta invención permitió desarrollar una dispersión en aceite con nicosulfurón y sulcotriona con una tasa de degradación de la(s)

30

sustancia(s) activa(s) a lo largo del tiempo de acuerdo con las especificaciones de la FAO, con excelentes propiedades físicas y estabilidad de almacenamiento, y con una elevada eficacia biológica.

5

La formulación herbicida de la invención comprende (salvo indicación en contra, todos los porcentajes señalados en esta solicitud son porcentajes de masa):

- 10 - nicosulfurón en una concentración entre el 0,5 y el 5%;
- sulcotriona en una concentración entre el 10 y el 35%;
- aceite vegetal en una concentración entre el 30 y
- 15 el 70%;
- un emulsionante no iónico (preferiblemente, un éster de polietilenglicol de ácido graso) en una concentración entre el 5 y el 25%;
- un emulsionante aniónico (preferiblemente, un ácido
- 20 alquilarilsulfónico o una sal suya) en una concentración entre el 0,1 y el 5%;
- al menos un antioxidante seleccionado del grupo formado por el butil hidroxitolueno, aceite de soja epoxidado y sus mezclas, en una concentración entre
- 25 el 0,2 y el 5%;
- al menos un agente estructurante seleccionado del grupo formado por dióxido de silicio, filosilicato de magnesio y aluminio y sus mezclas, en una concentración entre el 1 y el 15%.

30

Los aceites vegetales preferidos son el aceite de colza y el aceite de maíz, aunque prima el aceite de colza.

Los tensioactivos no iónicos preferidos son los aceites de ricino etoxilados, entre los que destaca el aceite de ricino etoxilado con 16 moles de óxido de etileno
5 disponible bajo la denominación comercial Alkamuls® VO/2003, comercializado por Rhodia.

El ácido alquilarilsulfónico preferido es el ácido dodecilbencenosulfónico disponible bajo la denominación
10 comercial Soitem® AS98, comercializado por Soitem S.p.A.

La formulación herbicida de la invención se obtuvo de acuerdo con un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

15

a) Preparar una dispersión de sulcotriona en aceite:

- i. Añadir bajo agitación a un aceite vegetal un emulsionante no iónico (éster de polietilenglicol de ácido graso) y un
20 emulsionante aniónico (ácido alquilarilsulfónico);
- ii. Añadir manteniendo la agitación al menos un agente antioxidante y, opcionalmente, un agente estructurante;
- 25 iii. Añadir sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$) y mantener la agitación para obtener una dispersión en aceite homogénea;
- iv. Bombear la dispersión en aceite resultante
30 de iii) a través de un molino de bolas refrigerado (por ejemplo, un Dyno®-Mill)

hasta obtener una distribución
granulométrica con $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$;

- 5 b) En un tanque equipado con un mezclador de alto
 cizallamiento, añadir a la dispersión en aceite
 obtenida en a) el nicosulfurón (previamente
 micronizado en un molino de chorro de aire)
 seguido de al menos un agente estructurante, y
 mantener la agitación hasta obtener una
10 dispersión en aceite homogénea.

 La formulación de acuerdo con la invención tiene
 utilidad para proteger los cultivos y controlar las malas
 hierbas.
15

EJEMPLOS

 Los siguientes ejemplos se deben entender como meras
20 ilustraciones que de ningún modo pretenden limitar la
 invención.

Ejemplo 1

25 Se preparó una dispersión en aceite con 150 g/l (o
 14,3% m/m) de sulcotriona y 20 g/l (o 1,9% m/m) de
 nicosulfurón, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

 a) Dispersión de sulcotriona en aceite:
30

- Se añadieron bajo agitación a 62,6 g de
 aceite de colza 15 g de aceite de ricino

etoxilado (Alkamuls® VO/2003, de Rhodia) y 0,3 g de ácido dodecilbencenosulfónico (Soitem® AS98, de Soitem S.p.A.);

- 5 - Manteniendo la agitación, se añadieron 0,8 g de aceite de soja epoxidado, 0,5 g de butil hidroxitolueno y 2,5 g de dióxido de silicio (Sipernat® 22S, de Evonik);
- 10 - Tras obtener una dispersión homogénea, se añadieron bajo agitación 14,3 g de sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$) hasta conseguir una dispersión en aceite homogénea;
- 15 - Se bombeó la dispersión en aceite resultante a través de un Dyno®-Mill hasta obtener una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$;

20 b) En un tanque equipado con un mezclador de alto cizallamiento, se añadieron a la dispersión en aceite obtenida en a) 1,9 g de nicosulfurón previamente micronizado en un molino de chorro de aire seguidos de 2,1 g de filosilicato de aluminio y magnesio (Attagel® 50, de BASF) hasta
25 obtener una dispersión en aceite homogénea.

Ejemplo 2

30 Se preparó una dispersión en aceite con 110 g/l (o 10% m/m) de sulcotriona y 26 g/l (o 2,5% m/m) de nicosulfurón, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

a) Dispersión de sulcotriona en aceite:

- 5 - Se añadieron bajo agitación a 65,8 g de aceite de colza 15 g de aceite de ricino etoxilado (Alkamuls® VO/2003, de Rhodia) y 0,3 g de ácido dodecilbencenosulfónico (Soitem® AS98, de Soitem S.p.A.);
- 10 - Manteniendo la agitación, se añadieron 0,8 g de aceite de soja epoxidado, 0,5 g de butil hidroxitolueno y 2,6 g de dióxido de silicio (Sipernat® 22S, de Evonik);
- 15 - Tras obtener una dispersión homogénea, se añadieron bajo agitación 10 g de sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$) hasta conseguir una dispersión en aceite homogénea;
- 20 - Se bombeó la dispersión en aceite resultante a través de un Dyno®-Mill hasta obtener una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$.

- b) En un tanque equipado con un mezclador de alto cizallamiento, se añadieron a la dispersión en
- 25 aceite obtenida en a) 2,5 g de nicosulfurón previamente micronizado en un molino de chorro de aire seguidos de 2,5 g de filosilicato de aluminio y magnesio (Attagel® 50, de BASF) hasta obtener una dispersión en aceite homogénea.

30

PRUEBAS DE ESTABILIDAD:

La formulación obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 se
5 sometió a las siguientes pruebas de estabilidad:

- Una prueba de envejecimiento acelerado en la que la
muestra de la formulación permaneció en una estufa durante
8 semanas a 40 ± 2 °C. La cantidad de sustancia activa y sus
10 propiedades se compararon con las de una muestra del mismo
lote que no se sometió a la prueba. Esta prueba pretende
simular el comportamiento de la formulación tras un periodo
de almacenamiento de 2 años. Por lo que respecta a la
degradación de las sustancias activas, se considera que la
15 formulación presenta una aceptable estabilidad durante su
almacenamiento si presenta una tasa de degradación de
cualesquiera de sus sustancias activas inferior al 5% de su
cantidad inicial.

20 - Una prueba de estabilidad a baja temperatura, por
incubación de la muestra de la formulación a 0 ± 2 °C durante
una semana, tras la cual sus propiedades fisicoquímicas se
comparan con las de una muestra del mismo lote que no ha
sido sometida a esta prueba.

25

El cuadro 1 muestra las propiedades fisicoquímicas de
la formulación preparada de acuerdo con la invención, antes
y después de la prueba de envejecimiento acelerado.

30 Cuadro 1: Resultados de la prueba de envejecimiento
acelerado.

			Antes de la prueba de envejecimiento acelerado	Después de la prueba de envejecimiento acelerado
Concentración (g/l)	Nicosulfurón		20,80	19,95
	Sulcotriona		156,3	151,02
Determinación del pH (1% en agua)			3,4	3,3
Suspensibilidad (%)	Nicosulfurón		98	100
	Sulcotriona		99	98
Espuma persistente (ml de espuma) al cabo de 1 minuto			0	0
Prueba de granulometría vía húmeda (% de producto > 75 µm)			0,01	0,08
Estabilidad de la dispersión (ml) (en agua estándar CIPAC A y agua estándar CIPAC D)	Determinación inicial (tras un periodo de permanencia de 0,5 h)	Volumen del sedimento	0	0
		Capa de crema (o aceite)	0	0
	Redispersabilidad (tras un periodo de permanencia de 24 h)	Volumen del sedimento	0	0
		Capa de crema (o aceite)	0	0
Fluidez (%)	Residuo en el envase		2,6	1,8

Estos resultados demuestran que tanto el nicosulfurón como la sulcotriona presentan, tras la prueba de envejecimiento acelerado, un porcentaje de degradación 5 relativa inferior al 5%, y que los valores de las

propiedades físicas son similares antes y después de la prueba, confirmando así la estabilidad de la formulación.

El cuadro 2 muestra las propiedades físicas y químicas de la formulación preparada de acuerdo con la invención, 5 antes y después de la prueba de estabilidad a baja temperatura.

Cuadro 2: Resultados de la prueba de estabilidad a baja temperatura.

			Antes de la prueba a baja temperatura	Después de la prueba a baja temperatura
Apreciación visual				Sin separación de fases ni precipitación de sólidos
Granulometría vía húmeda (% de producto > 75 µm)			0,01	0
Estabilidad de la dispersión (ml) (en agua estándar CIPAC A y agua estándar CIPAC D)	Determinación inicial (tras un periodo de permanencia de 0,5 h)	Volumen del sedimento	0	0
		Capa de crema (o aceite)	0	0
	Redispersabilidad (tras un periodo de permanencia de 24 h)	Volumen del sedimento	0	0
		Capa de crema (o aceite)	0	0

Suspensibilidad (%)	Nicosulfurón	98	98
	Sulcotriona	99	99

Queda, pues, demostrado que la formulación de acuerdo con la invención presenta una reducida tasa de degradación de las sustancias activas a lo largo del tiempo, y
5 excelentes características de fluidez, estabilidad de la dispersión, granulometría vía húmeda y espuma persistente, las cuales se mantienen constantes tras el almacenamiento a altas o bajas temperaturas.

10

EFICACIA Y SELECTIVIDAD

La formulación obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 se sometió a un ensayo de eficacia biológica y selectividad
15 para el cultivo del maíz, en el cual se utilizaron también una dispersión en aceite (OD) con 40 g/l de nicosulfurón (formulación A) y una suspensión acuosa (SC) con 300 g/l de sulcotriona (formulación B), para poder comparar.

20 La dosis de sustancia activa utilizada por hectárea fue de 40 g de nicosulfurón y 300 g de sulcotriona en todos los ensayos, lo que corresponde a 2 litros por hectárea de la formulación obtenida de acuerdo con el ejemplo 1, y 1 litro por hectárea de cada una de las demás formulaciones,
25 respectivamente.

Se evaluó la selectividad con respecto al cultivo del maíz, y se observó la total ausencia de fitotoxicidad. También se evaluó la eficacia contra diferentes especies de

malas hierbas del maíz, y se obtuvieron los siguientes resultados:

Especie: <i>Portulaca oleracea</i>			
(Eficacia, %)	Tras 28 días	Tras 46 días	Tras 60 días
Ejemplo 1	92	94	95
Formulación A	69	77	73
Formulación B	65	85	83

5

Especie: <i>Echinochloa crus-galli</i>			
(Eficacia, %)	Tras 28 días	Tras 46 días	Tras 60 días
Ejemplo 1	92	95	99
Formulación A	88	89	73
Formulación B	88	94	88

Especie: <i>Solanum nigrum</i>			
(Eficacia, %)	Tras 28 días	Tras 46 días	Tras 60 días
Ejemplo 1	97	99	99
Formulación A	100	100	91
Formulación B	68	90	86

Se puede observar que la formulación de acuerdo con la invención presenta una elevada eficacia y persistencia en el combate contra las malas hierbas, y una total selectividad con respecto al cultivo del maíz, ya que no se ha observado ninguna fitotoxicidad.

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n herbicida, presentada bajo la forma de
5 dispersi3n en aceite, que comprende:
- nicosulfur3n en una concentraci3n entre el 0,5 y el 5%;
 - sulcotriona en una concentraci3n entre el 10 y el 35%;
 - 10 - un aceite vegetal en una concentraci3n entre el 30 y el 70%;
 - un 3ster de polietilenglicol de 3cido graso en una concentraci3n entre el 5 y el 25%;
 - un 3cido alquilarilsulf3nico o una sal suya en
15 una concentraci3n entre el 0,1 y el 5%;
 - al menos un antioxidante seleccionado del grupo formado por el butil hidroxitolueno, aceite de soja epoxidado y sus mezclas, en una concentraci3n entre el 0,2 y el 5%;
 - 20 - al menos un agente estructurante seleccionado del grupo formado por di3xido de silicio, filosilicato de magnesio y aluminio y sus mezclas, en una concentraci3n entre el 1 y el 15%.
- 25 2. Formulaci3n seg3n reivindicaci3n 1 en la que el aceite vegetal es el aceite de colza.
3. Formulaci3n seg3n reivindicaci3n 1 en la que el 3ster de polietilenglicol de 3cido graso es el aceite de
30 ricino etoxilado.

4. Formulación según reivindicación 1 en la que el ácido alquilarilsulfónico es el ácido dodecilbencenosulfónico.

5

5. Formulación según reivindicación 1 que consiste en:

- 1,9% de nicosulfurón;
- 14,3% de sulcotriona;
- 62,6% de aceite de colza;
- 15% de aceite de ricino etoxilado con 16 moles de óxido de etileno;
- 0,3% de ácido alquilarilsulfónico;
- 0,8% de aceite de soja epoxidado;
- 0,5% de butil hidroxitolueno;
- 2,5% de dióxido de silicio;
- 2,1% de filosilicato de magnesio y aluminio.

10

15

6. Un procedimiento para la producción de una formulación según reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas:

20

a) Preparación de una dispersión de sulcotriona en aceite:

25

- i. Añadir bajo agitación a un aceite vegetal un éster de polietilenglicol de ácido graso y un ácido alquilarilsulfónico o una sal suya, para obtener una solución;

- 5 ii. Añadir manteniendo la agitación al menos un agente antioxidante y, opcionalmente, un agente estructurante;
- iii. Añadir sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$) y agitar para obtener una dispersión en aceite homogénea;
- 10 iv. Bombear la dispersión en aceite resultante de iii) a través de un molino de bolas refrigerado para obtener una distribución granulométrica con $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$;
- 15 b) En un tanque equipado con un mezclador de alto cizallamiento, añadir a la dispersión en aceite obtenida en a) el nicosulfurón (previamente micronizado en un molino de chorro de aire) seguido de al menos un agente estructurante, y mantener la
- 20 agitación hasta obtener una dispersión en aceite homogénea.
7. Um procedimiento según la reivindicación 6, que comprende las siguientes etapas:
- 25 a) Preparación de una dispersión de sulcotriona en aceite:
- Añadir bajo agitación a 62,6 partes de
- 30 aceite de colza 15 partes de aceite de ricino

etoxilado y 0,3 partes de ácido dodecilbencenosulfónico;

- Manteniendo la agitación, añadir 0,8 partes de aceite de soja epoxidado, 0,5 partes de butil hidroxitolueno y 2,5 partes de dióxido de silicio;

- Tras obtener una dispersión homogénea, añadir bajo agitación 14,3 partes de sulcotriona (con una distribución granulométrica tal que $d_{95} \leq 60 \mu\text{m}$);

- Bombear la dispersión en aceite resultante del paso anterior a través de un molino de bolas refrigerado hasta obtener una distribución granulométrica con $d_{95} \leq 8 \mu\text{m}$;

b) En un tanque equipado con un mezclador de alto cizallamiento, añadir a la dispersión en aceite obtenida en a) 1,9 partes de nicosulfurón previamente micronizado en un molino de chorro de aire seguidas de 2,1 partes de filosilicato de aluminio y magnesio hasta obtener una dispersión en aceite homogénea.



- ②① N.º solicitud: 201400735
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.09.2014
③② Fecha de prioridad: **23-09-2013**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **A01N43/54** (2006.01)
A01N41/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2008142391 A1 (SYNGENTA LTD et al.) 27.11.2008, resumen; ejemplos 1-7; reivindicaciones 1-4.	1-7
A	Base de datos WPI, semana 201073, Thomson Scientific, Londres GB, [Recuperado el 10.12.2015] Recuperado de EPOQUE, N° de acceso: 2010-K65798 & CN 101785455 A (SHEN-N) 28.07.2010	1-7
A	Base de datos WPI, semana 201220, Thomson Scientific, Londres GB, [Recuperado el 03.12.2015] Recuperado de EPOQUE, N° de acceso: 2012-Q86263 & CN 102265881 A (SHEN-N) 07.12.2011	1-7
A	US 2010273655 A1 (MANGO VINCENT) 28.10.2010	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.12.2015

Examinador
M. Ojanguren Fernández

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-7	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008142391 A1 (SYNGENTA LTD et al.)	27.11.2008
D02	Base de datos WPI, semana 201073, Thomson Scientific, Londres GB, [Recuperado el 10.12.2015] Recuperado de EPOQUE, Nº de acceso: 2010-K65798 & CN 101785455 A (SHEN-N) 28.07.2010	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es una formulación herbicida que comprende nicosulfurón, sulcotriona, un aceite vegetal, un ester de polietilenglicol de ácido graso, un ácido alquilarilsulfónico, al menos un antioxidante seleccionado entre butil hidroxitolueno, aceite de soja epoxizado o sus mezclas y al menos un agente estructurante seleccionado entre dióxido de silicio, filosilicato de magnesio y aluminio y sus mezclas y su procedimiento de obtención.

El documento D1 divulga una composición herbicida líquida en forma de dispersión oleosa formada por mezclas de herbicidas de la familia de las sulfonilureas (en concreto en los ejemplos se utiliza el nicosulfurón) y herbicidas inhibidores de la p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa (HPPD) (se cita como uno de los compuestos preferidos la sulcotriona) junto con un aceite vegetal seleccionado entre aceite de girasol, de maíz, de soja o de colza. Además la composición contiene tensioactivos aniónicos y no iónicos y un agente estructurante. En concreto en el ejemplo 1 se utiliza una sal de dodecylbencenosulfonato de calcio, un aceite de ricino etoxilado y aerosil como agente estructurante.

La única diferencia entre el objeto de la presente invención y el documento D1 es la utilización de un antioxidante como componente de la formulación herbicida. Sin embargo ya es conocido en el estado de la técnica el uso de antioxidantes en composiciones herbicidas. En concreto el documento D2 divulga una suspensión agroquímica que contiene un principio activo como por ejemplo herbicidas del tipo de nicosulfurón o sulcotrionas junto con un aceite vegetal tal como aceite de colza, tensioactivos, un agente estructurante como por ejemplo dióxido de silicio y dimetil dihidroxitolueno como antioxidante. Resultaría por tanto obvio para un experto en la materia a la vista del estado de la técnica incluir un compuesto antioxidante como componente de la formulación herbicida y por tanto las reivindicaciones 1 a 7 de la presente solicitud carecen de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).