

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 414**

51 Int. Cl.:

A01N 47/38	(2006.01) A01N 25/02	(2006.01)
A01N 25/04	(2006.01)	
A01N 47/38	(2006.01)	
A01N 43/80	(2006.01)	
A01N 43/56	(2006.01)	
A01N 41/06	(2006.01)	
A01N 25/32	(2006.01)	
A01N 25/30	(2006.01)	
A01N 25/08	(2006.01)	
A01N 25/04	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2004 PCT/EP2004/013154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2005 WO05051082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2004 E 04819206 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 1689236**

54 Título: **Concentrado para suspender en aceites**

30 Prioridad:

28.11.2003 EP 03013389
22.05.2004 DE 102004025220

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.08.2018

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Straße 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

SCHNABEL, GERHARD;
HAASE, DETLEV y
DECKWER, ROLAND

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 678 414 T3

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

DESCRIPCIÓN

Concentrado para suspender en aceites

El presente invento se refiere al sector de las formulaciones de agentes protectores de las plantas (fitoprotectores). En particular, el invento se refiere a formulaciones líquidas en forma de concentrados para suspender en aceites, que contienen sustancias activas herbicidas del conjunto de las tienil-sulfonamidas.

Las sustancias activas destinadas a la protección de las plantas no se emplean por lo general en su forma pura. Dependiendo del sector de aplicación y del tipo de la aplicación, así como de parámetros físicos, químicos y biológicos, la sustancia activa se emplea, en mezcla con usuales sustancias coadyuvantes y aditivas, como formulación de sustancia activa. También, se conocen las combinaciones con otras sustancias activas para la ampliación del espectro de efectos y/o para la protección de las plantas cultivadas (p.ej. mediante aseguradores o antidotos).

Las formulaciones de sustancias activas destinadas a la protección de las plantas deberían tener por lo general unas altas estabildades químicas y físicas, una buena aplicabilidad y un carácter favorable para los usuarios, así como un amplio efecto biológico con una alta selectividad.

Las sustancias activas herbicidas seleccionadas entre el conjunto de las sulfonamidas presentan por lo general un alto grado de reactividad química y tienden a la descomposición química, p.ej. por hidrólisis.

Una posibilidad de formular sustancias activas químicamente inestables, es la preparación de formulaciones sólidas. así, se conocen formulaciones de sustancias activas seleccionadas entre el conjunto de las sulfonamidas, en forma de polvos, granulados y tabletas (p.ej. en los documentos de solicitud de patente europea EP 764404, y de solicitudes de patentes internacionales WO 9834482, WO 9313658). Los procedimientos para la preparación de formulaciones sólidas, p.ej. en forma de granulados y tabletas, son sin embargo por lo general costosos, en particular cuando se incorporan sustancias activas de bajo punto de ebullición o sustancias coadyuvantes y aditivas. además de esto, las formulaciones sólidas son por lo general más difíciles de aplicar y menos favorables para los usuarios.

Se describen formulaciones líquidas de sulfonamidas p.ej. en los documentos de patente de los EE.UU. US 4599412, US 4683000, US 4671817, así como los documentos EP 0245058, WO 01/82693, EP 0313317, EP 0514768, EP 0163598 y EP 0514769. Se describen tienilsulfonamidas p.ej. en los documentos WO 01/05788, WO 03/026426 y WO 03/026427.

La misión del presente invento consistió en poner a disposición una mejorada formulación de agente protector de las plantas, que presente una alta estabilidad química y física.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el especial concentrado para suspender en aceites del presente invento.

El presente invento se refiere por consiguiente a un concentrado para suspender en aceites, tal como se describe en las reivindicaciones.

Además de esto el concentrado para suspender en aceites conforme al invento puede contener como otros componentes eventualmente además:

- c) uno o varios antidotos,
- d) uno o varios sulfosuccinatos,
- e) una o varias sustancias activas agroquímicas diferentes de a) y c),
- f) una o varias sales inorgánicas, y
- g) usuales sustancias coadyuvantes y aditivas.

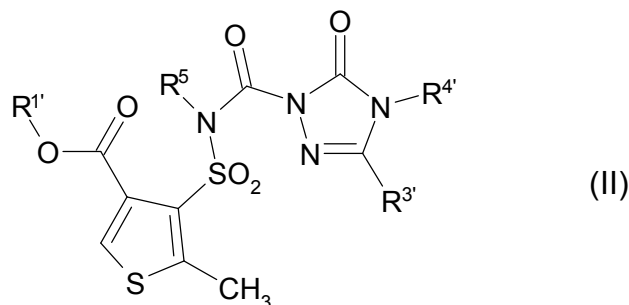
Por el concepto de concentrado para suspender en aceites (OD) se entiende un concentrado para suspender sobre la base de disolventes orgánicos. En este contexto una o varias sustancias activas están suspendidas en el disolvente orgánico, otras sustancias activas pueden estar disueltas en el disolvente orgánico.

En el concentrado para suspender en aceites conforme al invento la tienil-sulfonamida a) se presenta en forma suspendida en el disolvente orgánico. Esto significa, que la proporción principal (en % en peso) de tienil-sulfonamida a) se presenta sin disolver en forma finamente dividida, una menor parte de la tienil-sulfonamida a) puede presentarse en estado disuelto. De modo preferido, la tienil-sulfonamida a) está suspendida en el disolvente orgánico en más de 50 % en peso, de modo especialmente preferido en más de 80 % en peso, de modo muy especialmente preferido en más de 90 % en peso, en cada caso referido a la cantidad total de tienil-sulfonamida a) en el concentrado para suspender en aceites conforme al invento.

Las tienil-sulfonamidas a) son tienil-sulfonilamino(tio)carbonil-triazolin(onas).

En el caso de las tienilsulfonilaminocarboniltriazolinonas se trata de los compuestos de la fórmula (II) seguidamente

mencionados, que son conocidos p.ej. a partir del documento WO 03/026427



5 en los que

R^{1'} representa CH₃,
 R^{3'} representa OCH₃,
 R^{4'} representa CH₃ y
 R⁵ H (compuesto A2, 1) o sodio (compuesto A2.2).

10 Por las tienil-sulfonamidas contenidas como componente a) en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento se entienden en el sentido conforme al invento siempre las formas de utilización ácido, sal de sodio e isómeros tales como estereoisómeros e isómeros ópticos. Así, junto al compuesto neutro, han de entenderse siempre su sal de sodio. Así las sulfonamidas pueden formar p.ej. sales, en las que el hidrógeno del grupo -SO₂-NH está reemplazado por un catión apropiado para la agricultura. Esta sal es la sal de sodio.

15 Las sustancias activas herbicidas a) están contenidas en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, por lo general, en unas proporciones de 0,01 a 50 % en peso, de modo preferido de 0,1 a 30 % en peso, en este contexto el dato "% en peso" se refiere aquí y en toda la memoria descriptiva, cuando no se define otra cosa distinta, al peso relativo del respectivo componente, referido al peso total de la formulación.

El disolvente aprótico polar b) es carbonato de propileno

20 Como disolventes orgánicos entran en cuestión p.ej.:

1) Hidrocarburos, que pueden estar sin sustituir o sustituidos, p.ej.

1a) hidrocarburos aromáticos, p.ej.

- bencenos sustituidos una o varias veces tales como tolueno, xilenos, mesitileno, etilbenceno, o
- 25 • naftalenos sustituidos una o varias veces, tales como 1-metil-naftaleno, 2-metil-naftaleno o dimetil-naftaleno,
- otros hidrocarburos aromáticos derivados del benceno, tales como indano o Tetralin®,
- mezclas de ellos,

30 1b) hidrocarburos alifáticos, p.ej.

- compuestos alifáticos lineales o ramificados, p.ej. de la fórmula general C_nH_{2n+2}, tales como pentano, hexano, octano, 2-metil-butano o 2,2,4-trimetil-pentano, o
- compuestos alifáticos cíclicos, eventualmente sustituidos con alquilo, tales como ciclohexano o metil-ciclopentano, o
- 35 • mezclas de ellos, tales como disolventes de la serie de Exxsol®D, de la serie de Isopar® o de la serie de Bayol® p.ej. Bayol®82 (ExxonMobil Chemicals) o de la serie de Isane®IP o de la serie de Hydroseal®G (TotalFinaElf),

1c) Mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como disolventes de la serie de Solvesso® p.ej. Solvesso®100, Solvesso®150 o Solvesso®200 (Exxon Mobil Chemicals), de las series de Solvarex®/Solvar® (TotalFinaElf) o de la serie de Caromax® p.ej. Caromax®28 (Petrochem Carless), o

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

2) Disolventes polares, p.ej. polares apróticos tales como éteres completos y ésteres completos de ácidos alcanóicos C_1-C_9 , que pueden ser mono-, di- o poli-funcionales, tales como los éteres y ésteres con alcoholes alquílicos C_1-C_{18} , cetonas con menor tendencia a la tautomería, ésteres de ácido fosfórico, amidas, nitrilos o sulfonas, p.ej. adipato de diisobutilo, Rhodiasolv® RPDE (Rhodia), ciclohexanona, Jeffsol®PC (Huntsman), γ -butirolactona, N-metil-pirrolidona, dimetil-sulfóxido, acetonitrilo, tributil-fosfatama o de la serie de Hostarex®PO (Clariant). Los alcoholes, las aminas o los ácidos carboxílicos tienen de modo preferido de 1 a 18 átomos de C y pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, contener eventualmente heteroátomos y estar funcionalizados una vez o múltiples veces. Ejemplos de alcoholes son alcoholes C_1-C_{10} monofuncionales tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, heptanol, octanol, isooctanol o fenol, o polioles tales como glicerol o poliglicoles, obtenibles comercialmente p.ej. como la serie de Exxal® (ExxonMobil), Agrisynth® PA (ISP), la serie de Arcosolv® (Lyondell Chemical) o Nacol® 6-98 (DEA). Ejemplos de aminas son dietilamina, hexilamina o anilina. Ejemplos de ácidos carboxílicos son ácido adípico y monoésteres de ácido adípico.

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

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, son ésteres de glicerol y de glicol con ácidos grasos, tales como ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, o sus productos de transesterificación, p.ej. ésteres alquílicos de ácidos grasos, tales como ésteres alquílicos C_1-C_{20} de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, tal como los que se pueden obtener p.ej. por transesterificación de los ésteres de glicerol o de glicol con ácidos grasos antes mencionados, tales como ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, con alcoholes C_1-C_{20} (p.ej. metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describen p.ej. en el diccionario Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme Stuttgart.

Como ésteres alquílicos de ácidos grasos, tales como los ésteres alquílicos C_1-C_{20} de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, son preferidos los ésteres metílicos, ésteres etílicos, ésteres propílicos, ésteres butílicos, ésteres 2-etil-hexílicos y ésteres dodecílicos. Como ésteres de glicol y glicerol con ácidos grasos, tales como ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, son preferidos los ésteres de glicol y ésteres de glicerol como unidad o mezclados de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, en particular tales ácidos grasos con un número par de átomos de carbono, p.ej. ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico, y en particular ácidos grasos C_{18} , tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Los aceites animales son conocidos en términos generales y obtenibles a escala comercial. Dentro del concepto de aceites animales se entienden en el sentido del presente invento p.ej. aceites de origen animal, tales como aceite de ballena, aceite de hígado de bacalao, aceite de almizcle o aceite de visón.

Los aceites vegetales son conocidos en términos generales y obtenibles a escala comercial. Dentro del concepto de aceites vegetales se entienden en el sentido del presente invento p.ej. aceites procedentes de especies de plantas suministradoras de aceite, tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de grano de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular aceite de colza, realizándose que dentro del concepto de aceites vegetales se entienden también sus productos de transesterificación, p.ej. ésteres alquílicos tales como ésteres metílicos de aceite de colza o ésteres etílicos de aceite de colza.

Los aceites vegetales son de modo preferido ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, preferiblemente $C_{12}-C_{20}$. Los ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, son por ejemplo ésteres de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, saturados o insaturados, en particular con un número par de átomos de carbono, p.ej. ácido erúico, ácido láurico, ácido palmítico, y en particular ácidos grasos C_{18} , tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico.

Ejemplos de aceites vegetales son ésteres con ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, de glicerol o glicol con los ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, o ésteres alquílicos C_1-C_{20} de ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, tal como los que se pueden obtener p.ej. por transesterificación de los ésteres de glicerol o de glicol con ácidos grasos $C_{10}-C_{22}$, antes mencionados, con alcoholes C_1-C_{20} (p.ej. metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación se puede efectuar de acuerdo con métodos conocidos, tal como se describen p.ej. en el diccionario Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1.343, editorial Thieme Stuttgart.

Los aceites vegetales pueden estar contenidos en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento p.ej. en forma de aceites vegetales obtenibles a escala comercial, en particular aceites de colza tales como ésteres metílicos de aceite de colza, p.ej. Phytrob®B (Novance, Francia), Edenor® MESU y la serie de Agnique®ME (Cognis, Alemania), la serie de Radia® (ICI), la serie de Prilube® (Petrofina) o un biodiesel, o en forma de materiales aditivos para formulaciones con un cierto contenido de aceites vegetales obtenibles a escala comercial, en particular los obtenidos sobre la base de aceites de colza tales como ésteres metílicos de aceite de colza, p.ej. Hasten® (Victorian Chemical Company, Australia, seguidamente denominado Hasten, componente principal: un éster etílico de aceite de colza), Actirob®B (Novance, Francia, seguidamente denominado ActirobB, componente principal: un éster metílico de aceite de colza), Rako-Binol® (Bayer AG, Alemania, seguidamente denominado Rako-Binol, componente principal: aceite de colza), Renol® (Stefes, Alemania, seguidamente denominado Renol, componente principal: aceite vegetal: un éster metílico de aceite de colza) o Stefes Mero® (Stefes, Alemania, seguidamente denominado mero, componente principal: un éster metílico de aceite de colza).

Ejemplos de ésteres de ácidos grasos sintéticos son p.ej. los que se derivan de ácidos grasos con un número impar de átomos de carbono, tales como ésteres de ácidos grasos C₁₁-C₂₁.

Los disolventes orgánicos preferidos son hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y ésteres de ácidos grasos tales como aceites vegetales, tales como triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 22 átomos de C, que pueden ser tanto saturados como también insaturados, lineales o ramificados y que llevan eventualmente otros grupos funcionales, tales como aceite de grano de maíz, aceite de colza, aceite de pepita de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo o aceite de ricino, y sus productos de transesterificación tales como ésteres alquílicos de ácidos grasos, así como mezclas de ellos.

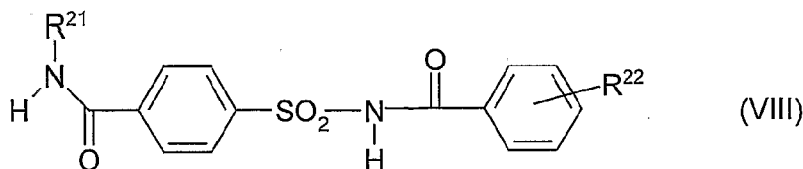
Los disolventes pueden estar contenidos a solas o en mezcla. El disolvente o la mezcla de disolventes, que se utiliza, presenta de modo preferido una pequeña capacidad de disolución para la o las tienil-sulfonamida(s) (componente a), que se utiliza(n).

La proporción total de disolventes en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, está situada por lo general entre 5 y 95 % en peso, de modo preferido en el intervalo comprendido entre 20 y 80 % en peso. La proporción de disolventes polares, tales como los polares, apróticos, está situada por lo general por debajo de 20 % en peso, de modo preferido en el intervalo comprendido entre 0 y 10 % en peso.

Como componente c) opcional están contenidos en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento antídotos, que son apropiados, para reducir o evitar daños en la planta cultivada. antídotos apropiados son conocidos p.ej. a partir del documento WO-A-96/14747 y la bibliografía allí citada. Los antídotos pueden presentarse en forma suspendida y/o disuelta, de modo preferido en forma disuelta, en el disolvente orgánico.

Los siguientes conjuntos de compuestos son apropiados por ejemplo como antídotos:

1)
el éster etílico de ácido 1-(2,4-dicloro-fenil)-5-(etoxicarbonil)-5-metil-2-pirazolina-3-carboxílico (S1-1, mefenpir-dietilo, PM páginas 781 - 782), el éster etílico de ácido 5,5-difenil-2-isoxazolina-carboxílico (S1-9, isoxadifeno-etilo) o el compuesto del tipo de las amidas de ácidos acilsulfamoilbenzoico de la siguiente fórmula (VIII), que son conocidos p.ej. a partir del documento WO 99/16744.



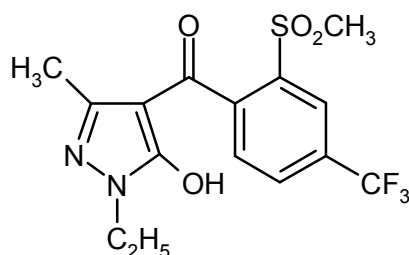
En la que R²¹ se refiere a ciclopropil y R²² se refiere a 2-OCH₃ (compuesto S3-1). Los antídotos son mefenpir-dietilo (S1-1), isoxadifeno-etilo (S1-9), y (S3-1).

Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidos antídotos c), su proporción en peso es por lo general de 0,1 a 60 % en peso, en particular de 1 a 40 % en peso, de modo especialmente preferido de 2 a 40 % en peso, de modo muy especialmente preferido de 2 a 30 % en peso.

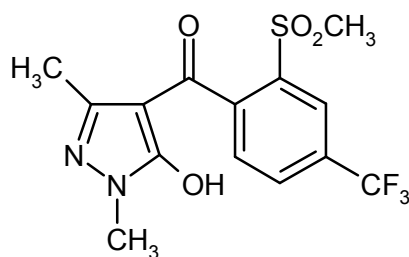
La relación en peso del componente a) al componente c) puede variar dentro de un amplio intervalo, y por lo general está situada entre 1:100 y 100:1, de modo preferido entre 1:10 y 10:1.

Como sustancias activas agroquímicas e) opcionales pueden estar contenidas por ejemplo sustancias activas agroquímicas diferentes de los componentes a) y c) tales como herbicidas, fungicidas, insecticidas, agentes reguladores del crecimiento de las plantas y otras similares. Las sustancias activas agroquímicas e) pueden presentarse en una forma suspendida y/o disuelta en el disolvente orgánico.

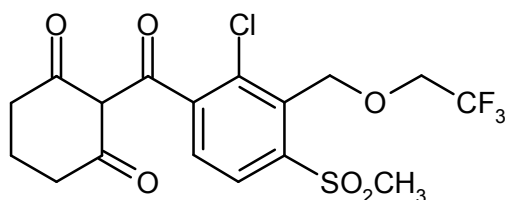
Como sustancias activas agroquímicas (e) diferentes de los componentes (a) y (c) entran en cuestión para los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, por ejemplo las sustancias activas seguidamente mencionadas, tal como se describen p.ej. en Weed Research 26, 441-445 (1986), o en "The Pesticide Manual", 12ª edición, The British Crop Protection Council, 2000, y la bibliografía allí citada, p.ej. en formulaciones de mezclas o como constituyentes de mezclas de depósito. Los compuestos son denominados ya sea por el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) [Organización Internacional para Normalización] o por los nombres químicos, eventualmente con un número de código usual: y comprenden siempre todas las formas de utilización tales como ácidos, sales, ésteres e isómeros tales como estereoisómeros e isómeros ópticos: acetocloro, aclonifeno, alacloro, amicarbazona, amidosulfurón, amitrol, anilofos, asulam y asulam-sodio, atrazina, benazolina y benazolina-etilo, benfluralina, benfuresato, bispiribaco-sodio, bromoxinilo, bromoxinil-heptanoato, bromoxinil-octanoato, bromoxinil-potasio, carfentrazona-etilo, clorosulfurón, clodinafop-propargilo, 2,4-D y sus sales, aminos y ésteres, desmedifam, dicamba y sus sales, dicamba-diolamina, dicloroprop-P, diclofop-metilo, difenzoquat, difenzoquat metilsulfato, diflufenicán, dimetenamida, dimetenamida-P, etofumesato, etoxisulfurón y su sal de sodio, fenoxaprop-P-etilo, fentrazamida, florasulam, fluazofop-P-etilo, fluazifop-P-butilo, flucarbazona-sodio, fluzolato, flufenacet, flupirsulfurón-metilo y su sal de sodio, fluroxipir y sus ésteres tales como fluroxipir-meptilo, flurtamona, foramsulfurón, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato-isopropilamonio, glifosato-sodio, glifosato-trimesio, imazamox, imazapic, yodosulfurón-metil-sodio, ioxinilo, ioxinil-octanoato, ioxinil-sodio, isoproturón, isoxaclorotol ([4-cloro-2-(metilsulfonil)fenil]-(5-ciclopropil-4-isoxazolilo)-metanona conocido a partir del documento EP 470.856), isoxaflutol, lactofeno, linurón, MCPA, mecoprop-P, mefenacet, mesosulfurón-metilo y su sal de sodio, mesotriona, metamitrón, metabenzotiazurón, metobromurón, metolacoloro, S-metolacoloro, metosulam, metribuzina, metsulfurón, metsulfurón-metilo, neburón, nicosulfurón, oxadiargilo, oxadiazona, oxaziclomefona, pendimetalina, fenmedifam, picolinafeno, propoxicarbazona-sodio, prosulfurón, piracilonilo (1-(3-cloro-4,5,6,7-tetrahidropirazolo[1,5-a]piridin-2-il)-5-(metil-2-propinilamino)-1H-pirazol-4-carbonitrilo conocido a partir del documento WO 94/08999), piraflufeno-etilo, rimsulfurón, sulcotriona, sulfosato, sulfosulfurón, terbutilozina, tifensulfurón-metilo, tralcoxidima, triasulfurón, tribenurón-metilo, tritosulfurón (N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-triazin-2-ilo]amino]carbonil]-2-(trifluorometil)-bencenosulfonamida (B. 264) conocida a partir del documento DE 4038430), 4-(4,5-dihidro-4-metil-5-oxo-3-trifluorometil-1H-1,2,4-triazol-1-ilo)-2-(etilsulfonilamino)-5-fluoro-bencenocarbotioamida (HWH4991, compárese el documento WO-A-95/30661), 2-cloro-N-[1-(2,6-dicloro-4-difluorometil-fenil)-4-nitro-1H-pirazol-5-il]-amida de ácido propanocarboxílico (SLA5599, compárese el documento EP-A-303153), y los compuestos



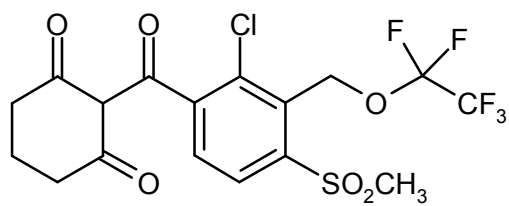
Compuesto (E1),



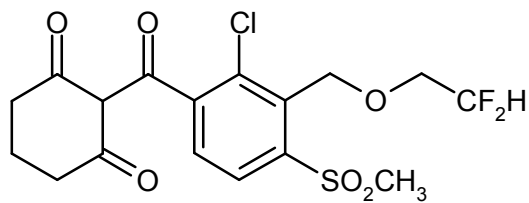
Compuesto (E2),



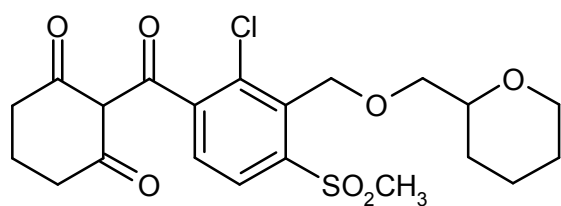
Compuesto (E3),



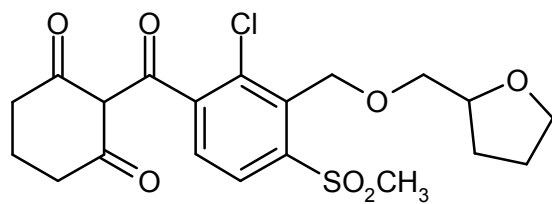
Compuesto (E4),



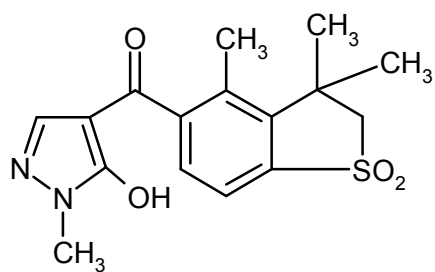
Compuesto (E5),



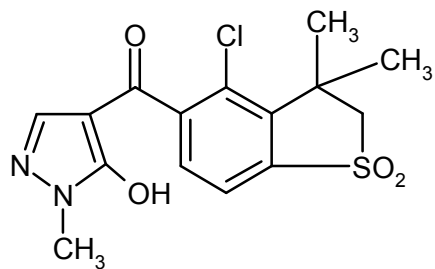
Compuesto (E6),



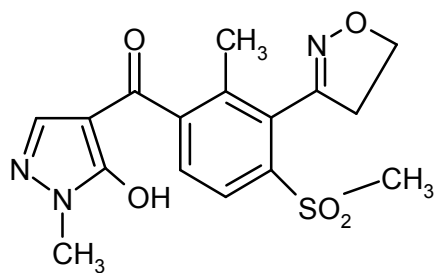
Compuesto (E7),



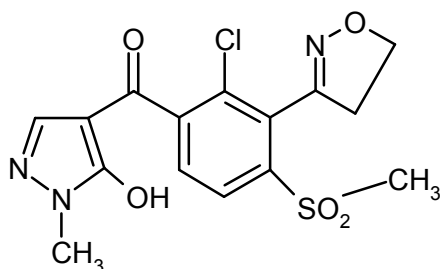
Compuesto (E8),



Compuesto (E9),



Compuesto (E10) y



Compuesto (E11).

Los compuestos (E1) y (E2) son conocidos a partir del documento WO 01/74785, las sustancias activas (E3) hasta (E7) son conocidas a partir del documento WO 00/21924 y las otras sustancias activas (E8) hasta (E11) son conocidas a partir de los documentos WO 96/26206, WO 96/25412 y del documento US 20020016262.

Componentes e) preferidos son los (E1), (E2), (E3), (E4), (E5), (E6), (E7), (E8), (E9), (E10) y (E11) en todas sus formas de utilización inclusive las sales, en particular las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio o potasio, así como bromoxinilo (E12), mesosulfurón (E13), diflufenicán (E14), sulcotriona (E15), mesotriona (E16), rimsulfurón (E17), foramsulfurón (E18), nicosulfurón (E19), flufenacet (E20), isoxaflutol (E21), yodosulfurón (E22), flupirsulfurón (E23), glifosato (E24), atrazina (E25), fenoxaprop (E26), propoxycarbazona (E27), amidosulfurón (E28) y etoxisulfurón (E29), en todas sus formas de utilización inclusive las sales y ésteres, en particular en particular las sales de metales alcalinos tales como las sales de sodio o potasio y los ésteres de alquilo C₁-C₁₀ tales como los ésteres de metilo, etilo, butilo, heptilo u octilo.

Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidas sustancias activas agroquímicas e) su proporción en peso es por lo general de 0,5 a 50 % en peso, en particular de 3 a 20 % en peso.

El contenido total de sustancias activas presentes en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento (suma de los componentes a) + c) + e)) es por lo general de 1 a 80 % en peso, en particular de 2 a 60 % en peso.

Los sulfosuccinatos (componente d) contenidos opcionalmente en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, pueden ser p.ej. mono- o di-ésteres del ácido sulfosuccínico, de modo preferido los de la fórmula general (III)



, en la que

- R^1 significa H o un radical hidrocarbilo C₁-C₃₀ sin sustituir o sustituido, tal como alquilo C₁-C₃₀ o alquilarilo C₇-C₃₀,
 R_2 significa H o un radical hidrocarbilo C₁-C₃₀ sin sustituir o sustituido, tal como alquilo C₁-C₃₀ o alquilarilo C₇-C₃₀, o es un catión, p.ej. un catión de metal, tal como un catión de metal alcalino o alcalino-térreo, o un catión de amonio, tal como un catión de NH₄, alquil-, alquilaril- o poli(arilalquil)-fenil-amonio,
 X_1, X_2 independientemente uno de otro, significan, iguales o diferentes, una unidad espaciadora tal como una unidad de poliéter o una unidad de poliéster,
 n, m independientemente uno de otro, son, iguales o diferentes, cero o 1, de modo preferido son cero, y
 M es un catión, p.ej. un catión de metal, tal como un catión de metal alcalino o alcalino-térreo, o un catión de amonio, tal como un catión de NH₄, alquil-, alquilaril- o poli(arilalquil)-fenil-amonio.

Se prefieren los sulfosuccinatos de la fórmula (III), en los que R^1 y R^2 independientemente uno de otro, son radicales alquilo C₁-C₂₀, de modo preferido C₄-C₁₈, saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos, iguales o diferentes, tales como radicales metilo, etilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, octilo tal como 2-etil-hexilo, decilo, tridecilo u octadecilo, o R^1 y R^2 son radicales alquilarilo C₇-C₂₀, tales como nonil-fenilo, 2,4,6-tri-sec.-butil-fenilo, 2,4,6-tris-(1-fenil-etil)-fenilo, alquil-bencilo o un radical hidrocinámico, X_1 y X_2 independientemente uno de otro, iguales o diferentes, son unidades de poliéteres, tales como poli(etilenglicoles) $-(C_2H_4O)_p-$ o poli(propilenglicoles) $-(C_3H_6O)_p-$ con $p = 1$ hasta $p = 20$, en particular $p = 1$ hasta $p = 12$, o unidades de poliésteres, tales como poli(ácido hidroxibutírico) $-(CH[CH_3]-CH_2-COO)_q-$ o poli(ácido láctico) $-(CH[CH_3]-COO)_q-$ con $q = 1$ hasta $q = 15$, en particular $q = 1$ hasta $q = 8$, n, m independientemente uno de otro, son, iguales o diferentes, cero o 1, de modo preferido cero, y M es un catión, p.ej. un catión de metal, tal como un catión de metal alcalino o alcalino-térreo, o un catión de amonio, que puede estar sustituido con alquilo.

Los sulfosuccinatos contenidos opcionalmente son, por ejemplo

a1) un sulfosuccinato esterificado una vez o dos veces con alcoholes alifáticos lineales, cíclicos o ramificados, cicloalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo, de modo preferido un sulfosuccinato de mono- o di-(metal alcalino), en particular un sulfosuccinato de mono- o di-sodio, esterificado una vez o dos veces con metanol, etanol, (iso)propanol, (iso)butanol, (iso)pentanol, (iso)hexanol, ciclohexanol, (iso)heptanol, (iso)octanol (en particular: etil-hexanol), (iso)nonanol, (iso)decanol, (iso)undecanol, (iso)dodecanol o (iso)tridecanol,

a2) un sulfosuccinato esterificado una vez o dos veces con aductos con (poli)(óxido(s) de alquileo) de alcoholes, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, de modo preferido 2 a 200 unidades de óxido(s) de alquileo en la porción de (poli)(óxido(s) de alquileo), de modo preferido un sulfosuccinato de mono- o di-(metal alcalino), en particular un sulfosuccinato de mono- o di-sodio, de modo preferido esterificado una vez o dos veces con alcohol dodecílico / tetradecílico + 2-5 moles de óxido de etileno o con alcohol iso-tridecílico + 3 moles de óxido de etileno,

a3) la sal de di(metal alcalino), de modo preferido la sal de disodio, de anhídrido de ácido maleico que se ha hecho reaccionar una vez con aminas o con aductos con (poli)(óxido(s) de alquileo), terminados en amino, de alcoholes, aminas, ácidos grasos, ésteres o amidas, y a continuación se ha sulfonado, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, de modo preferido con 2 a 200 unidades de óxido(s) de alquileo en la porción de (poli)(óxido(s) de alquileo), de modo preferido la sal de disodio de anhídrido de ácido maleico que se ha hecho reaccionar una vez con una amina de grasa de coco y a continuación se ha sulfonado,

a4) la sal de di(metal alcalino), de modo preferido la sal de disodio, de anhídrido de ácido maleico que se ha hecho reaccionar una vez con amidas o con aductos con (poli)(óxido(s) de alquileo) de amidas, y a continuación se ha sulfonado, por ejemplo con 1 a 22 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 200, de modo preferido con 2 a 200 unidades de óxido(s) de alquileo en la porción de (poli)(óxido(s) de alquileo), de modo preferido la sal de disodio de anhídrido de ácido maleico que se ha hecho reaccionar una vez con oleil-amida + 2 moles de óxido de etileno y a continuación se ha sulfonado, y/o

a5) la sal de tetra(metal alcalino), de modo preferido la sal de tetrasodio, de N-(1,2-dicarboxi-etil)-N-octadecilsulfo-succinamato.

Se exponen a continuación ejemplos de sulfosuccinatos de los conjuntos a1) hasta a5), obtenibles a escala comercial y preferidos en el marco del presente invento:

a1) un dialquil-sulfosuccinato de sodio, p.ej. un di-(alquil (C₄-C₁₈))-sulfosuccinato de sodio tal como diisooctil-sulfosuccinato de sodio, de modo preferido di-(2-etil-hexil)-sulfosuccinato de sodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (Cytec), de las marcas Agrilan® o Lankropol® (Akzo Nobel), de las marcas Empimin® (Albright&Wilson), de las marcas Cropol® (Croda), de las marcas Lutensit® (BASF), de las marcas Triton® (Union Carbide), de las marcas Geroon® (Rhodia) o de las marcas Imbirol®, Madeol® o Polirol® (Cesalpinia),

a2) un alcohol-poli(etilenglicol)-éter-sulfosuccinato de sodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Geroon® ACR (Rhodia),

a3) un alcohol-poli(etilenglicol)-éter-semisulfosuccinato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (Cytec), de las marcas Marlinat® o Sermul® (Condea), de las marcas Empicol® (Albright & Wilson), de las marcas Secosol® (Stepan), de las marcas Geroon® (Rhodia), de las marcas Disponil® o Texapon® (Cognis) o de las marcas Rolpon® (Cesalpinia),

a4) un N-alquil-sulfosuccinamato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Aerosol® (Cytec), de las marcas Rewopol® o Rewoderm® (Rewo), de las marcas Empimin® (Albright&Wilson), de las marcas Geroon® (Rhodia) o de las marcas Polirol® (Cesalpinia),

a5) un (amido de ácido graso)-poli(etilenglicol)-éter-semisulfosuccinato de disodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de las marcas Elfanol® o Lankropol® (Akzo Nobel), de las marcas Rewoderm®, Rewocid® o Rewopol® (Rewo), de las marcas Emcol® (Witco), de las marcas Standapol® (Cognis) o de las marcas Rolpon® (Cesalpinia), y

a6) N-(1,2-dicarboxi-etil)-N-octadecil-sulfosuccinamato de tetrasodio, obtenible comercialmente por ejemplo en forma de Aerosol 22® (Cytec).

Comercialmente, los sulfosuccinatos son obtenibles, por ejemplo, como las series de Aerosol® (Cytec), Agrilan® o Lankropol® (Akzo Nobel), Empimin® (Huntsman), Cropol® (Croda), Lutensit® (BASF), Triton®GR (Union Carbide), como las series de Imbirol® / Madeol® / Polirol® (Cesalpinia); o como las series de Geroon®AR o Geroon®SDS (Rhodia).

Sulfosuccinatos preferidos son p.ej. las sales de sodio, potasio y amonio de di(alquil)-sulfosuccinatos, realizándose que los radicales alquilo, iguales o diferentes, contienen de 4 a 16 átomos de carbono y pueden ser lineales o ramificados, p.ej. radicales butilo, hexilo, octilo tal como 2-etil-hexilo, o decilo.

Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, estén contenidos sulfosuccinatos d), su proporción en peso está situada por lo general en 0,5 a 60 % en peso, en particular en 1 a 30 % en peso.

En el caso de las sales inorgánicas f) opcionalmente conocidas en los concentrados para suspender en aceites

- conformes al invento, se trata de modo preferido de sales inorgánicas de carácter básico. Dentro de este concepto se entienden las sales, que en una solución acuosa al 1% tienen un valor del pH > 7, de modo preferido sales de carácter débilmente básico con un valor del pH comprendido entre 7 y 11. Ejemplos de tales sales son carbonatos, hidrogenocarbonatos, hidróxidos, óxidos, hipocloritos y sulfitos, de modo preferido carbonatos e hidrogenocarbonatos. Como cationes, las sales inorgánicas contienen de modo preferido iones de metales, en particular iones de metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición, de modo preferido iones de metales alcalinos y alcalino-térreos, tales como los de sodio, potasio, magnesio o calcio. Sales especialmente preferidas son sales de metales alcalinos, en particular carbonatos de metales alcalinos e hidrógenocarbonatos de metales alcalinos tales como Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 y KHCO_3 . Las sales inorgánicas pueden estar contenidas a solas o en mezcla.
- Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidas sales inorgánicas f), su proporción en peso es por lo general de 0,01 a 20 % en peso, de modo preferido de 0,01 a 10 % en peso, de modo especialmente preferido de 0,05 a 5 % en peso.
- Como usuales sustancias coadyuvantes y aditivas (componente g) pueden estar contenidos en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, p.ej. todavía: agentes tensioactivos tales como agentes emulsionantes y dispersantes, agentes de espesamiento y tixotropía, agentes humectantes, anti-amontonamiento o -deriva, adhesivos, penetrantes, conservantes y protectores frente a las heladas, antioxidantes, solubilizantes, materiales de relleno, carga, soporte, vehículo y colorantes, antiespumantes, fertilizantes, inhibidores de la evaporación, así como agentes que influyen sobre el valor del pH y la viscosidad.
- Como agentes emulsionantes y dispersantes entran en cuestión p.ej. agentes emulsionantes y dispersantes no iónicos, p.ej.:
- 1) alcoholes alifáticos saturados e insaturados, polialcoxilados, de modo preferido polietoxilados,
 - con 8 a 24 átomos de C en el radical alquilo, que se deriva de los correspondientes ácidos grasos o de productos petroquímicos, y
 - con 1 a 100, de modo preferido 2 o 50, unidades de óxido de etileno (EO), realizándose que el grupo hidroxilo libre está eventualmente alcoxilado,
 - que son obtenibles p.ej. comercialmente como las series de Genapol®X y Genapol®O (Clariant), la serie de Crovol®M (Croda) o la serie de Lutensol® (BASF), p.ej. la serie A, la serie AT, la serie AO, la serie ON, la serie TO o la serie XL de Lutensol®.
 - 2) arilalquil-fenoles polialcoxilados, de modo preferido polietoxilados, tales como p.ej. 2,4,6-tris-(1-fenil-etil)-fenol (triestiril-fenol) con un grado medio de etoxilación comprendido entre 10 y 80, de modo preferido entre 16 y 40, tales como p.ej. Soprophor®BSU (Rhodia) o HOE S 3474 (Clariant),
 - 3) alquil-fenoles polialcoxilados, de modo preferido polietoxilados, con uno o varios radicales alquilo, tales como p.ej. nonil-fenol o tri-sec-butil-fenol, y con un grado medio de etoxilación comprendido entre 2 y 40, de modo preferido entre 4 y 15, tales como p.ej. de la serie de Arkopal®N o de la serie de Sapogenat®T (Clariant),
 - 4) hidroxí-ácidos grasos o glicéridos que contienen hidroxí-ácidos grasos, polialcoxilados, de modo preferido polietoxilados, tales como p.ej. ricinina o aceite de ricino, con un grado de etoxilación comprendido entre 10 y 80, de modo preferido entre 25 y 40, tales como p.ej. de la serie de Emulsogen®EL (Clariant) o de la serie Agnique®CSO (Cognis),
 - 5) ésteres de sorbitán polialcoxilados, de modo preferido polietoxilados, tales como p.ej. Atplus®309 F (Uniqema) o Alkamuls® (Rhodia)
 - 6) aminas polialcoxiladas, de modo preferido polietoxiladas, tales como p.ej. de la serie de Genamin® (Clariant), p.ej. de la serie C, la serie O, la serie S o la serie T de Genamin®, de la serie Imbentin® CAM (Kolb) o de la serie Lutensol® F,
 - 7) copolímeros de di- y tri-bloques, p.ej. a base de óxidos de alquilenos, p.ej. a base de óxidos de etileno y de propileno con unas masas molares medias comprendidas entre 200 y 10.000, de modo preferido entre 1.000 y 4.000 g/mol, realizándose que la proporción en masa del bloque polietoxilado varía entre 10 y 80 %, tales como p.ej. la serie de Genapol®PF (Clariant), la serie de Pluronic® (BASF), o la serie de Synperonic®PE (Uniqema),
- Preferidos agentes emulsionantes y dispersantes no iónicos son p.ej. alcoholes polietoxilados, aminas polietoxiladas, triglicéridos polietoxilados, que contienen hidroxí-ácidos grasos, y copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno).

Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidos emulsionantes y dispersantes, su proporción en peso es por lo general de 0,1 a 20 % en peso.

Entran en cuestión también emulsionantes y dispersantes iónicos, p.ej.:

- 5 1) Emulsionantes/dispersantes polialcoilados, preferentemente polietoxilados (cf. componente e) que están modificados iónicamente, por ejemplo mediante la reacción de la función hidroxilo libre terminal del bloque de óxido de polietileno hasta dar un éster-sulfato o fosfato (por ejemplo como sales de metal alcalino y alcalino-térreo) como por ejemplo Genapol®LRO o agentes dispersantes 3618 (Clariant), Emulphor® (BASF) o Crafol®AP (Cognis),
- 2) Sales de metal alcalino y alcalinotérreo de ácidos alquilaril sulfónicos con cadena alquilo lineal o ramificada como sulfonato de fenilo CA o sulfonato de fenilo CAL (Clariant), Atlox® 33377BM (ICI), serie EMPiphos®TM (Huntsman)
- 10 3) Polielectrolitos, como sulfonatos de lignino, productos de condensación de sulfonato de naftalina y formaldehído, sulfonato de poliestireno o polímeros sulfonados insaturados o aromáticos (poliestirols, polibutadienos o politerpenos), como la serie de Tamol® (BASF), Morwet®D425 (Witco), serie de Kraftspers® (westvaco), serie de Borresperse® (Borregard).

15 Emulsionantes/dispersantes iónicos preferidos son por ejemplo sales de ácidos alquilaril sulfónicos y polielectrolitos a partir de la policondensación de sulfonato de naftaleno y formaldehído.

Siempre y cuando en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidos emulsionantes y dispersantes iónicos, su proporción en peso es por lo general de 0,1 a 20 % en peso, en particular de 0,5 a 8 % en peso.

20 Si se emplean emulsionantes y dispersantes no iónicos, además de sus propiedades emulsionantes/dispersantes también para aumentar la efectividad biológica, por ejemplo como agentes de penetración o de adhesión, su proporción en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento puede aumentar hasta el 60%.

Como agentes de espesamiento y tixotropía entran en cuestión p.ej.:

- 25 1) silicatos naturales modificados, tales como bentonitas, hectoritas, atapulgitas, montmorillonitas, esmectitas u otros minerales de silicatos, que se han modificado químicamente, tales como Bentone® (Elementis), Attagel® (Engelhard), Agsorb® (Oil-Dri Corporation) o Hectorite® (Akzo Nobel)
- 2) silicatos sintéticos, tales como silicatos de las series de Sipernat®, Aerosil® o Durosil® (Degussa), de la serie de CAB-O-SIL® (CABOT) o de la serie de Van Gel (R.T. Vanderbilt),
- 3) espesantes sobre la base de polímeros sintéticos, tales como espesantes de las series de Thixin® o Thixatrol® (Elementis).
- 30 4) 4) espesantes sobre la base de polímeros naturales y aceites naturales, p.ej. de las series de Thixin® o Thixatrol® (Elementis).

Preferidos agentes de espesamiento y tixotropía son p.ej. silicatos estratificados modificados y espesantes sobre la base de polímeros sintéticos.

35 Siempre y cuando que en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento estén contenidos agentes de espesamiento y tixotropía, su proporción en peso es por lo general de 0,1 a 5 % en peso, en particular de 0,2 y 3 % en peso.

Se describen concentrados para suspender en aceites conformes al invento, que contienen:

- 40 a) de 0,1 a 30 % en peso de una o varias sustancias activas seleccionadas entre el conjunto de las tienil-sulfonamidas,
- b) de 20 a 80 % en peso de uno o varios disolventes,
- c) de 0 a 40 % en peso de uno o varios antidotos,
- d) de 0 a 30 % en peso de uno o varios sulfosuccinatos,
- e) de 0 a 20 % en peso de una o varias sustancias activas agroquímicas diferentes de a) y c),
- 45 f) de 0 a 20 % en peso de una o varias sales inorgánicas,
- g) de 0 a 20 % en peso de emulsionantes y dispersantes no iónicos,
- h) de 0 a 8 % en peso de uno o varios emulsionantes y dispersantes iónicos,
- i) de 0 a 3 % en peso de uno o varios agentes de espesamiento y tixotropía.

50 Los concentrados para suspender en aceites conformes al invento se pueden preparar por procedimientos conocidos, p.ej. por mezclamiento de los componentes. Así se puede preparar p.ej. una mezcla previa, añadiendo al disolvente orgánico b) un sulfosuccinato d) eventualmente contenido y eventualmente otras sustancias coadyuvantes y aditivas g). Luego, las sustancias activas agroquímicas c) y e) solubles, eventualmente utilizadas, se disuelven en la mezcla previa. Después de terminarse el proceso de disolución, la tienil-sulfonamida a) sólida y las sustancias activas c) y e) insolubles, eventualmente utilizadas, se suspenden en la mezcla. La suspensión gruesa,

eventualmente de una molienda previa, se somete a una molienda fina.

En otra variante de realización, la tienil-sulfonamida a) sólida, así como los componentes c), e) y g), eventualmente utilizados, se suspenden en el disolvente orgánico b), que contiene opcionalmente un sulfosuccinato d), y se someten a una molienda. Las sustancias activas c) y e) solubles, eventualmente utilizadas, así como sustancias coadyuvantes y aditivas de g), que no necesitan ninguna molienda o que no son necesarias para el proceso de molienda, se añaden después de la molienda.

Para la preparación de las mezclas se pueden utilizar aparatos mezcladores corrientes, que eventualmente son atemperados. Para la molienda previa se pueden utilizar p.ej. homogeneizadores a alta presión o molinos que trabajan según el principio de rotor y estator, tales como homogeneizadores Ultraturrax, p.ej. de la entidad IKA, o molinos de coloides dentados, p.ej. de la entidad Puck. Para la molienda fina, se pueden utilizar p.ej. molinos discontinuos de perlas, p.ej. de la entidad Drais o molinos continuos de perlas, p.ej. de la entidad Bachofen. Dependiendo de las propiedades de los componentes empleados, así como de los requisitos técnicos de procedimiento y de seguridad y por razones económicas, se puede adaptar el procedimiento de preparación, y eventualmente se puede prescindir de una molienda previa o también de una molienda fina.

Los componentes a) hasta f), empleados para la preparación, pueden contener agua como ingrediente secundario, que se vuelve a encontrar en los concentrados para suspender en aceites conformes al invento. Los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, pueden contener por lo tanto pequeñas cantidades de agua, por lo general de 0 a 5 % en peso. De modo preferido, los concentrados para suspender en aceites conformes al invento no se someten a ningún proceso de desecación.

Para la aplicación, los concentrados para suspender en aceites conformes al invento, se pueden diluir eventualmente de un modo usual (p.ej. mediante agua) para formar p.ej. emulsiones, suspensiones, suspoemulsiones o soluciones. Puede ser ventajoso añadir, a los caldos para proyectar obtenidos, otras sustancias activas agroquímicas (p.ej. partículas en mezclas de depósito en forma de formulaciones correspondientes) y/o sustancias coadyuvantes y aditivas usuales para la aplicación, p.ej. aceites autoemulsionables tales como aceites vegetales o aceites de parafinas y/o agentes fertilizantes. Son objeto del presente invento, por lo tanto, también los agentes herbicidas líquidos, que son obtenibles por dilución de los concentrados para suspender en aceites conformes al invento.

Los agentes herbicidas conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida contra un amplio espectro de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas económicamente importantes. También son perfectamente abarcadas las malezas perennes difícilmente combatibles, que brotan a partir de rizomas, cepellones de raíces u otros órganos permanentes. En tal caso, los agentes se pueden esparcir p.ej. según los procedimientos de antes de la siembra, antes del brote o después del brote. En particular, se han de mencionar a modo de ejemplo algunos representantes de la flora de malezas mono- y di-cotiledóneas, que se pueden reprimir por medio de los agentes herbicidas conformes al invento, sin que por esta mención tenga que efectuarse ninguna limitación a determinadas especies.

Por el lado de las especies de malezas monocotiledóneas se abarcan bien p.ej. *Apera spica venti*, *Avena* spp., *Alopecurus* spp., *Brachiaria* spp., *Digitaria* spp., *Lolium* spp., *Echinochloa* spp., *Panicum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Setaria* spp., así como *Bromus* spp. tales como *Bromus catharticus*, *Bromus secalinus*, *Bromus erectus*, *Bromus tectorum* y *Bromus japonicus* y especies de *Cyperus* del grupo de las anuales y por el lado de las especies perennes *Agropyron*, *Cynodon*, *Imperata* así como *Sorghum* y también especies de *Cyperus* persistentes.

En el caso de especies de malezas dicotiledóneas, el espectro de efectos se extiende a especies tales como p.ej. *Abutilon* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Chrysanthemum* spp., *Galium* spp. tales como *Galium aparine*, *Ipomoea* spp., *Kochia* spp., *Lamium* spp., *Matricaria* spp., *Pharbitis* spp., *Polygonum* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Veronica* spp. y *Viola* spp., *Xanthium* spp., por el lado de las anuales, así como *Convolvulus*, *Cirsium*, *Rumex* y *Artemisia* en el caso de las malezas perennes.

Las plantas dañinas que se presentan en el arroz en las condiciones específicas de cultivo, tales como p.ej. *Echinochloa*, *Sagittaria*, *Alisma*, *Eleocharis*, *Scirpus* y *Cyperus*, se combaten asimismo de una manera sobresaliente por los agentes conformes al invento.

Si los agentes herbicidas conformes al invento se aplican antes de la germinación sobre la superficie del terreno, o bien se impide totalmente el brote de las plántulas de malezas o las malezas crecen hasta llegar el estadio de cotiledones, pero entonces cesan en su crecimiento y mueren finalmente de modo total tras haber transcurrido de tres a cuatro semanas.

En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas conformes al invento sobre las partes verdes de las plantas según el procedimiento de después del brote, aparece también con mucha rapidez después del tratamiento una drástica detención del crecimiento y las plantas de malezas permanecen en el estadio de crecimiento que existía en el momento de la aplicación o mueren totalmente después de un cierto período de tiempo, por lo que de esta manera se elimina muy temprana y persistentemente una competencia por malezas que son perjudiciales para las plantas cultivadas.

Los agentes herbicidas conformes al invento se distinguen por un efecto herbicida que se inicia rápidamente y es largamente persistente. La resistencia a la lluvia de las sustancias activas en las combinaciones conformes al invento es por regla general favorable. Como ventaja especial pasa a ponderarse el hecho de que las dosificaciones utilizadas y eficaces de compuestos herbicidas se pueden ajustar tan pequeñas, que su efecto sobre el suelo es óptimamente bajo. Por consiguiente, su empleo no solo es posible por primera vez en cultivos sensibles, sino que se evitan prácticamente contaminaciones de las aguas subterráneas. Por medio de la combinación conforme al invento de sustancias activas, se hace posible una reducción considerable de la necesaria cantidad a consumir de las sustancias activas.

Las mencionadas propiedades y ventajas son útiles en la represión práctica de malezas, a fin de mantener a los cultivos agrícolas libres de plantas competitivas indeseadas, y con ello asegurar y/o aumentar cualitativa y cuantitativamente los rendimientos de las cosechas. El patrón técnico es superado manifiestamente por estos nuevos agentes en lo que se refiere a las propiedades descritas.

Aun cuando los agentes herbicidas conformes al invento presentan una excelente actividad herbicida frente a malezas mono- y di-cotiledóneas, las plantas cultivadas de cultivos económicamente importantes, p.ej. cultivos dicotiledóneos tales como los de soja, algodón, colza, remolacha azucarera, o cultivos de gramíneas tales como los de trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz o maíz, son dañadas solo insignificadamente o incluso no son dañadas. Los presentes compuestos son muy bien apropiados por estas razones para la represión selectiva de la vegetación indeseada de plantas en plantaciones útiles agrícolas o en plantas ornamentales.

Además de ello, los agentes herbicidas conformes al invento presentan sobresalientes reguladoras del crecimiento en el caso de plantas cultivadas. Éstos intervienen en el metabolismo propio de las plantas en el sentido de regularlo, y por consiguiente se pueden emplear para la influencia deliberada sobre las sustancias constitutivas de las plantas y para el facilitamiento de las cosechas, tal como p.ej. por provocación de una desecación y un sofocamiento del crecimiento. Además, son apropiados también para el control y la inhibición generales de un crecimiento vegetativo indeseado, sin aniquilar en tal caso a las plantas. Una inhibición del crecimiento vegetativo desempeña un gran cometido en muchos cultivos de plantas mono- y di-cotiledóneas, puesto que con ello se puede disminuir o impedir totalmente el tumbamiento.

En virtud de sus propiedades herbicidas y reguladoras del crecimiento de las plantas, los agentes herbicidas conformes al invento se pueden emplear también para la represión de plantas dañinas en cultivos de plantas modificadas por tecnología genética, conocidas o que todavía se hayan de desarrollar. Las plantas transgénicas se distinguen por regla general por especiales propiedades ventajosas, por ejemplo por resistencias frente a determinados plaguicidas, sobre todo a determinados herbicidas, resistencias frente a enfermedades de plantas o agentes patógenos de enfermedades de plantas, tales como determinados insectos o microorganismos tales como hongos, bacterias o virus. Otras propiedades especiales conciernen p.ej. al material cosechado en lo referente a la cantidad, la calidad, la aptitud para almacenamiento, la composición y las sustancias constitutivas especiales. Así, se conocen plantas transgénicas con un contenido aumentado de almidón o una calidad modificada del almidón o las que tienen una distinta composición de ácidos grasos del material cosechado.

Se prefiere la aplicación de los agentes conformes al invento en cultivos transgénicos económicamente importantes de plantas útiles y ornamentales, p.ej. cultivos de gramíneas tales como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz y maíz o también cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otras especies de hortalizas y legumbres. De modo preferido, los agentes conformes al invento se pueden emplear como herbicidas en cultivos de plantas útiles, que son resistentes o han sido hechos resistentes por vía de la tecnología genética frente a los efectos fitotóxicos de los herbicidas.

En el caso de la aplicación de los agentes herbicidas conformes al invento en cultivos transgénicos, aparecen junto a los efectos contra plantas dañinas, que se pueden observar en otros cultivos, con frecuencia unos efectos que son específicos para la aplicación en el respectivo cultivo transgénico, por ejemplo un espectro modificado o especialmente ampliado de malezas que se pueden combatir, cantidades modificadas a consumir, que se pueden emplear para la aplicación, de modo preferido una buena aptitud de combinación con los herbicidas, frente a los que es resistente el cultivo transgénico, así como una influencia sobre el crecimiento, la vegetación y el rendimiento de cosecha de las plantas cultivadas transgénicas.

Es objeto del presente invento, además, también un procedimiento para la represión de una vegetación indeseada de plantas (p.ej. plantas dañinas tales como malezas monocotiledóneas o dicotiledóneas o plantas cultivadas indeseadas), de modo preferido en cultivos de plantas tales como cereales (p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón y soja, de modo especialmente preferido en cultivos de plantas monocotiledóneas tales como cereales, p.ej. trigo, cebada, centeno, avena, cruces de éstos tales como triticales, arroz, maíz y mijo, realizándose que se aplican uno o varios agentes herbicidas conformes al invento sobre las plantas dañinas, las partes de estas plantas, las semillas de estas plantas o la superficie en la que crecen las plantas, p.ej. la superficie de cultivación.

Los cultivos de plantas pueden también haber sido modificados por tecnología genética o haberse obtenido mediante selección por mutación y son de modo preferido tolerantes frente a agentes inhibidores de acetolactato

sintasa (ALS).

El concentrado para suspender en aceites del presente invento presenta una excelente estabilidad química durante la preparación y el almacenamiento, y es apropiado en particular también para combinaciones de sustancias activas con diferentes propiedades físicas y químicas, p.ej. de una tienil-sulfonamida herbicida difícilmente soluble en disolventes orgánicos con un antídoto soluble y eventualmente otras sustancias activas agroquímicas solubles. Además de esto, el concentrado para suspender en aceites presenta una excelente estabilidad física, una buena aplicabilidad y un carácter favorable para los usuarios, así como una alta efectividad biológica y una alta compatibilidad con las plantas útiles (selectividad).

Los concentrados para suspender en aceites, descritos en los siguientes Ejemplos, se prepararon de la siguiente manera: Se preparó una mezcla previa, siendo distribuidos todos los componentes solubles de d), f) y g), así como eventualmente el espesante, homogéneamente en el disolvente o bien en la mezcla de disolventes. Luego, las sustancias activas c) y e) solubles se disolvieron en la mezcla previa. Después de terminarse el proceso de disolución, la tienil-sulfonamida a) sólida y otros componentes insolubles de c) hasta g) se suspendieron en la mezcla. La suspensión gruesa, eventualmente de una molienda previa, se sometió a una molienda fina.

Las abreviaturas utilizadas en los siguientes Ejemplos tienen, cuando no se hayan definido ya, los siguientes significados:

Bayol® 82	=	aceite mineral alifático (intervalo de ebullición ~170°C), Exxon
Bentone® 34	=	silicato estratificado modificado, Elementis
Bentone® 38	=	silicato estratificado modificado, Elementis
Edenor® MESU	=	éster metílico de aceite de colza, Cognis
Emulsogen® EL-400	=	aceite de ricino polietoxilado con 40 unidades de óxido de etileno, Clariant
Genapol® PF10	=	copolímero de bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con 10 % de unidades de óxido de etileno, Clariant
Genapol® X060	=	iso-tridecanol polietoxilado con 6 unidades de óxido de etileno, Clariant
Genapol® V4739	=	iso-tridecanol polietoxilado con 6 unidades de óxido de etileno, rematado con metoxi, Clariant
Jeffsol® PC	=	carbonato de propileno, Huntsman
Morwet® D425	=	condensado de Na - naftaleno y formaldehído, Akzo Nobel
Phenylsulfonat® CA100	=	dodecil-benceno-sulfonato de Ca ramificado, Clariant
Solvesso® 200	=	aceite mineral aromático (intervalo de ebullición 219-281°C), Exxon
Triton® GR-7M E	=	sulfosuccinato de di(2-etil-hexilo) sal de sodio en un disolvente aromático, DOW

Ejemplos

Preparación y almacenamiento de un concentrado para suspender en aceites (todos los datos en % en peso)

Tabla 1:

Ejemplo	1	2	3	4	5
Compuesto A2.1		1,02	2,00	8,85	1,02
Compuesto A2.2	1,09				
Compuesto S1-1				26,55	
Compuesto S1-9	2,02	2,06			2,06
Compuesto S3-1			4,00		
Bayol® 82		55,72			50,72
Solvesso® 200	51,89		47,00	45,2	
Edenor® MESU		8,00			8,00
Jeffsol® PC	1,00	0,20	1,00	0,20	0,20
Triton® gR-7M E	25,00		25,00		5,00
Genapol® X060					25,00
Genapol® V4739	10,00	25,00	10,00		

(continuación)

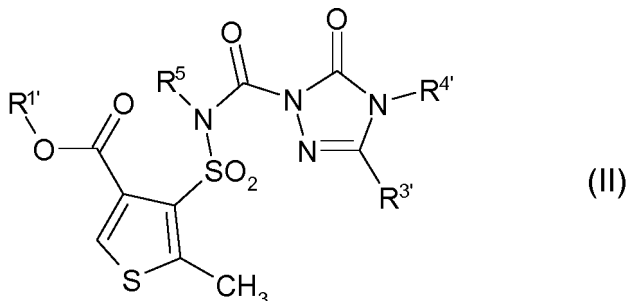
Ejemplo	1	2	3	4	5
Genapol® PF10	2,00	7,00	2,00		7,00
Emulsogen® EL-400	4,00		4,00	8,00	
Phenylsulfonate® CA100				10,00	
Morwet® D425	2,00		2,00		
Bentone® 34	1,00		1,00	1,20	
Bentone® 38		1,00			1,00
Na ₂ CO ₃			2,00		

Las formulaciones de los Ejemplos 1 a 5 se almacenaron durante 8 semanas a 40°C y eran en este caso estables en almacenamiento (determinado mediante HPLC = cromatografía en fase líquida de alto rendimiento).

REIVINDICACIONES

1. Concentrado en suspensión en aceite, que comprende

a) una sustancia activa herbicida de fórmula (II)



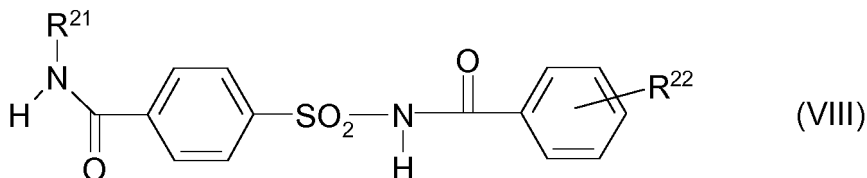
5 donde
 R^1 representa CH_3
 R^3 representa OCH_3
 R^4 representa CH_3 y
 R^5 representa H o Na

10 y
 b) carbonato de propileno como disolvente polar aprótico.

2. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la proporción de carbonato de propileno se sitúa por debajo del 20 % en peso.

15 3. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la proporción de carbonato de propileno se sitúa entre el 0,2 y el 1,0 % en peso.

4. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende adicionalmente un antidoto o protector selectivo, seleccionado del grupo que se compone de (a) mefenpir-dietil, (b) isoxadifen-etil y (c) un compuesto de la fórmula (VIII)



20 5. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 4, que adicionalmente comprende di-(2-etil-hexil)-sulfosuccinato.

6. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende adicionalmente iso-tridecanol polietoxilado con 6 unidades de óxido de etileno.

25 7. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende adicionalmente un polímero de bloque de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con el 10 % de unidades de óxido de etileno.

8. Concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende adicionalmente aceite de ricino polietoxilado con 40 unidades de óxido de etileno.

30 9. Un procedimiento para la preparación de un concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los componentes se mezclan y dado el caso se muelen.

10. Un procedimiento para combatir plantas dañinas, en el que se aplica una cantidad eficaz de un concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 8 sobre las plantas dañinas, partes de las plantas, semillas de planta o la superficie sobre la cual crecen plantas.

35 11. Uso de un concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 8 para combatir plantas dañinas.

12. Uso de un concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 8

para la preparación de un agente herbicida.

13. Uso como se reivindica en la reivindicación 12, en el que el agente herbicida es una suspensión, una emulsión, una suspoemulsión o una solución.

5 14. Agente herbicida que puede obtenerse a partir de un concentrado en suspensión en aceite como se reivindica en una o más de las reivindicaciones 1 a 8.

15. Procedimiento para combatir plantas dañinas en el que se aplica una cantidad eficaz de un agente herbicida como se reivindica en la reivindicación 14 sobre las plantas dañinas, partes de las plantas, semillas de planta o la superficie sobre la cual crecen plantas.

16. Uso de un agente herbicida como se reivindica en la reivindicación 14 para combatir plantas dañinas.