



Organización,
Digitalización CSA Ltda

QP

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION



09-10560

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

CONCENTRADOS NO ACUOSOS DE PRINCIPIOS ACTIVOS CON

EFECTO HERBICIDA

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

BASF SE

DOMICILIO

LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-010560- -00000-0000

Fecha: 2009-02-04 16:47:04 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL 4 Agosto 2009

SOLICITUD DE:

- 1 ☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. ☐ Capítulo II.

2 SOLICITANTE (71)	Nombre: BASF SE sociedad constituida y existente bajo las leyes de Alemania. Dirección: 67056 Ludwigshafen, Alemania Domicilio: Ludwigshafen, Alemania	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
---------------------------------	---	--

3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: EMILIO FERRERO Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>
---	---	--

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Michael KRAPP Ahornweg 4, 67122 Altrip, Alemania 3. Mathias BRATZ Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf, Alemania 5. Herve R. VANTIEGHEM Mörkestr. 5, 76297 Stutensee Alemania	2. Rainer BERGHAUS Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer, Alemania 4. Elmar KIBLER Im Wachtelschlag 13, 67454 Hassloch, Alemania
-----------------------------------	--	---

5 PCT (86)	Solicitud Internacional No. <u>PCT/EP2007/058091</u>	Fecha: <u>3 de agosto de 2007</u>
	Publicación Internacional No. <u>WO 2008/015279 A3</u>	Fecha: <u>7 de febrero de 2008</u>

6 Título (54)	<u>CONCETRADOS NO ACUOSOS DE PRINCIPIOS ACTIVOS CON EFECTO</u> <u>HERBICIDA</u>
-------------------------	--

7 Clasificación Internacional (51)	<u>A01N 025/032</u>
--	---------------------

8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>EP</u>	<u>4 de agosto de 2006</u>	<u>06118445.3</u>

9

Comprobante de pago No.: 09-6,384Fecha: 26 de enero de 2009Comprobante de pago No.: 09-6,419Fecha: 26 de enero de 2009

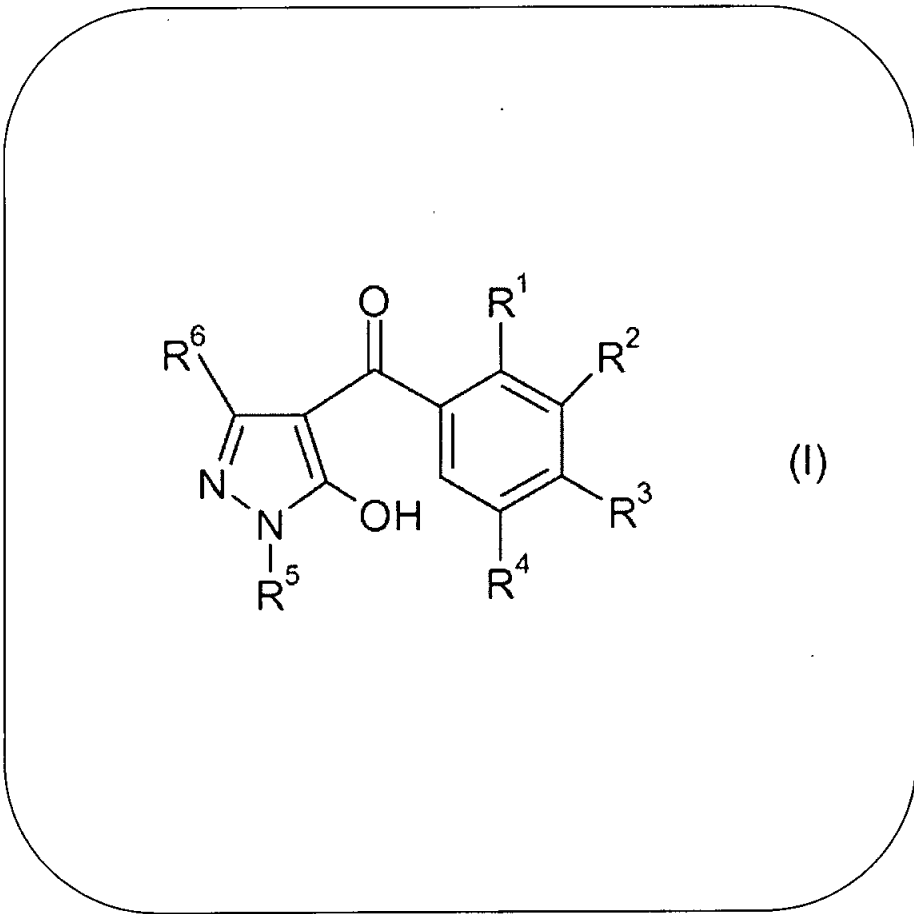
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 1 reivindicación adicional después de la decimoquinta reivindicación por \$25.000.00
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

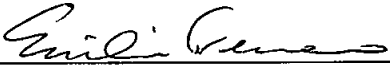
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/015279 A3

Descripción:

Páginas 23 en el idioma original

Páginas 24 en español

Reivindicaciones: Número (s) 16

Figuras: Número (s) 1

2. ☒ **Forma PCT/ISA/210**. Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ Documento que acredita el cambio de nombre de la sociedad solicitante **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** por **BASF SE**.
3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**

Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of- Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

BASF SE

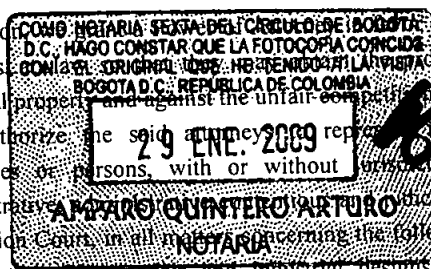
domiciliado (s) en/of 67056 Ludwigshafen, Germany

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciliados en la Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y no obrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se presentare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando por la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad, diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and DANIEL PEÑA, tpa. 65620, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time.

In addition, I (we) confer (confer) power to the above-named attorneys to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal,



protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

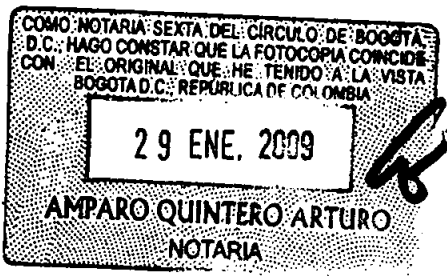
Dado y firmado hoy/Given and signed this 3rd day of April 2008
en/in Ludwigshafen am Rhein
por/by _____

Firma BASF SE

Signatura

[Handwritten signatures of Dr. Thomas Cimniak and Dr. Alexander Wallon]

Dr. Thomas Cimniak Dr. Alexander Wallon
directors



U.R.Nr. 819 /2008

I, Ludwig Draxel-Fischer, notary public at Ludwigshafen/Rhine, Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm that the foregoing twice mentioned signatures of

1. graduate chemist Dr. Thomas **Cimniak**, chemist, at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,
2. graduate chemist Dr. Alexander **Wallon**, chemist at Ludwigshafen/Rhine, personally known to me,

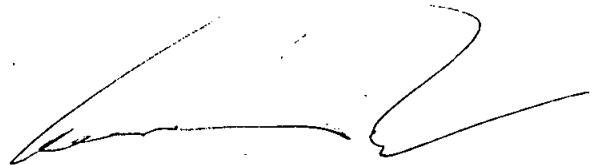
are true and valid.

Graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon are acting on behalf of BASF SE at Ludwigshafen/Rhine.

After having checked today the competent register of commerce, I herewith confirm that **graduate chemist Dr. Cimniak and graduate chemist Dr. Wallon** are directors who are authorized to jointly represent

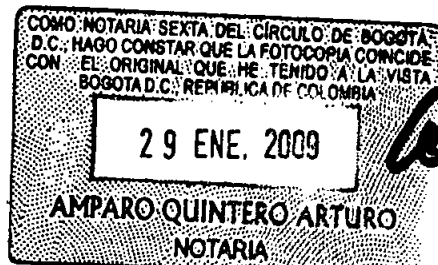
BASF SE (Societas Europaea = European Company), Ludwigshafen/Rhine. I certify that this firm is a legal person duly organized under the laws of the Federal Republic of Germany and under the laws of the EUROPEAN UNION and that it is registered at the District Court of Ludwigshafen/Germany (**HR B 6000**).

Ludwigshafen/Rhine, this 3rd day of April, 2008



notary public

Wert: 5.112,92 Euro



1337

8

APOSTILLE

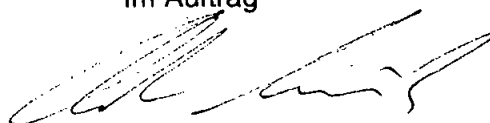
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

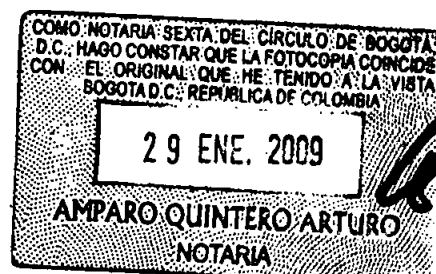
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 511/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,-- €



Beglaubigte Abschrift
Bescheinigung gemäß § 21 BNotO
über die Rechtsnachfolge der
BASF Aktiengesellschaft

1. BASF Aktiengesellschaft

Die BASF Aktiengesellschaft mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland, war in der Rechtsform der Aktiengesellschaft deutschen Rechts bis zum 14.01.2008 im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 3000 eingetragen.

2. BASF SE

Die BASF Aktiengesellschaft wurde mit Beschluss der Hauptversammlung vom 26.04.2007 im Wege des Formwechsels nach Maßgabe des Umwandlungsplanes vom 27.02.2007 in die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland umgewandelt.

Die BASF SE mit dem Sitz in Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland ist seit dem 14.01.2008 in der Rechtsform der Societas Europaea im Handelsregister des Amtsgerichts -Registergericht- Ludwigshafen am Rhein, Bundesrepublik Deutschland unter HRB 6000 eingetragen.

Die BASF SE ist deshalb Rechtsnachfolgerin der BASF Aktiengesellschaft.

Ausweislich des Artikel 37 Abs. 2 der VERORDNUNG (EG) Nr. 2157/2001 DES RATES vom 08. Oktober 2001 über das Statut der Europäischen Gesellschaft (SE) hatte diese Umwandlung weder die Auflösung der Gesellschaft noch die Gründung einer neuen juristischen Person zur Folge.

3. Nachweis

Die vorbeschriebene Rechtsnachfolge stelle ich, Notar, hiermit fest aufgrund meiner heutigen Einsicht in die zwei genannten Handelsregister.

Ludwigshafen am Rhein (Bundesrepublik Deutschland), den 14. Januar 2008



Notar/Notary Public

certified copy

Certificate
in conformity with Sec. 21 of the Federal German
Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the legal succession of
BASF Aktiengesellschaft

1. BASF Aktiengesellschaft

BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.

2. BASF SE

As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.

BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court - court of registry - of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

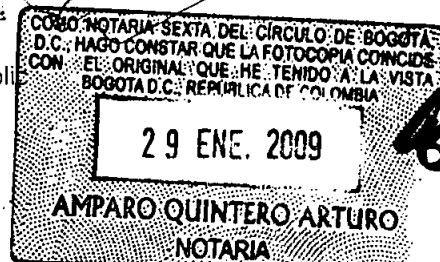
Therefore, BASF SE is the legal successor of BASF Aktiengesellschaft.

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. Confirmation

Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforescribed legal succession.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany),
January 14, 2008



Die Übereinstimmung vor-
stehender Abschrift mit
der Urschrift wird hiermit
beglaubigt.

Ludwigshafen am Rhein
(Bundesrepublik Deutschland)
den, 22. Januar 2008

I hereby certify the copy
reproduced above to be a
true and correct copy of
the original record.

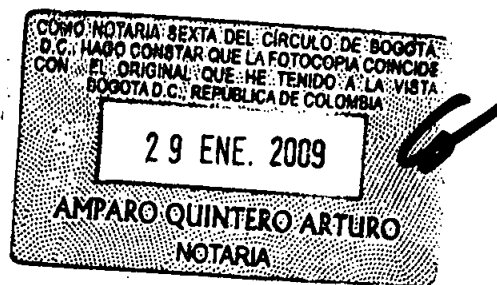
Ludwigshafen/Rhine
(Federal Republic of Germany),
January 22, 2008



Notar/Notary Public

Gebührenwert: 2.000,--EUR

Value of fee: 2.000,--EUR



APOSTILLE

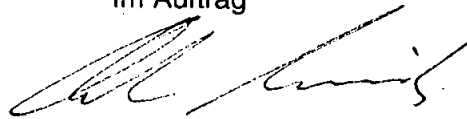
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

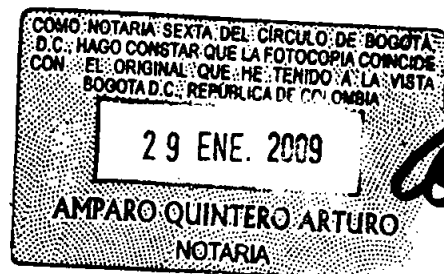
5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 7. April 2008
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 512/08

9. Siegel/Stempel:
10. Unterschrift
Im Auftrag



.....
(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 10,-- €



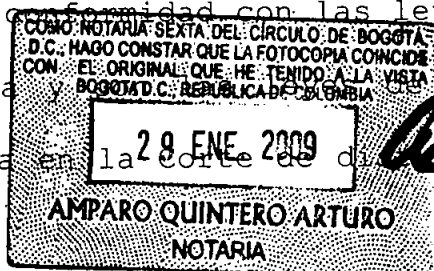
TRADUCCIÓN OFICIAL 111/2008 DE UN DOCUMENTO ESCRITO EN INGLÉS Y EN ESPAÑOL DE ACUERDO CON EL CUAL **BASF SE.**, EMPRESA DOMICILIADA EN 67056 LUDWIGSHAFEN, ALEMANIA, OTORGA PODER A EMILIO FERRERO, TPA 31929, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, TPA 23555 Y A DANIEL PEÑA, TPA 65620.

EXPEDIDO Y FIRMADO HOY 3 DE ABRIL DE 2008 EN LUDWIGSHAFEN AM RHEIN, POR DR. THOMAS CIMNIAK Y ALEXANDER WALLON, DIRECTORES U.R.NR. 819/2008

Yo, Ludwig Draxel-Fischer, notario público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente certifico y confirmo que las dos firmas arriba mencionadas de 1- El químico graduado Dr. Thomas Cimniak, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío 2- El químico graduado Dr. Alexander Wallon, químico de Ludwigshafen/Rhine, personalmente conocido mío son verídicas y válidas.

Los químicos graduados, doctores Cimniak y Wallon actúan a nombre de BASF SE en Ludwigshafen/Rhine.

Después de haber verificado hoy el registro de comercio pertinente, confirmo que los químicos graduados Dr. Cimniak y Dr. Wallon son directores autorizados para representar conjuntamente a BASF SE (Empresa Europea), Ludwigshafen/Rhine. Certifico que dicha firma es una persona jurídica debidamente constituida de conformidad con las leyes de la República Federal de Alemania y la UNION EUROPEA y que está registrada en la Corte de distrito de Ludwigshafen/Alemania (HR B 6000)



Ludwigshafen/Rhine, 3 de abril de 2008.

Firma ilegible, notario público

Valor pagado: 5112,92 Euros

Apostilla número 91 Eb-511/08

Bogotá, 9 de mayo de 2008.

COLO-16452-841-001-6

ECN\ECN\ID-125389\WPCL002G

Eduardo Calado R.

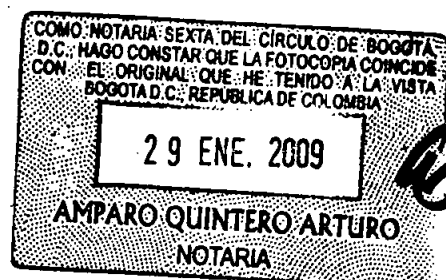
Eduardo Calado R.
"TRADUCCION JURADA"
INGLES - ESPANOL Y VICEVERSA
Hes. 544 febrero de 1999

1000 MAY 12 A 11:06
JEF. DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

769675
Eduardo Calado
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
LA FOTOCOPIA INDICADAS

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

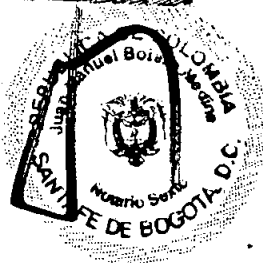


COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Gerardo Celis
Doquiera

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA, 12 MAY 2008

 BOGOTÁ, D.C. CIVIL



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

29 ENE. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

TRADUCCION OFICIAL No. 14939
de un documento escrito en Alemán, efectuada por Luz Arriaga de Herber, resolución
del Ministerio de Justicia 599 del 6 de marzo 1978.-

Traducción de los sellos y autenticaciones en alemán que aparecen en el
documento de representación y poder, escrito en español e inglés, por medio del
cual BASF SE, domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania, nombra como sus
representantes a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa
23555 y DANIEL PEÑA tpa. 65.620, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35,
Bogotá, Colombia. Dado y firmado el 3 de abril de 2008 en Ludwigshafen am
Rhein. Hay dos firmas ilegibles de los señores Dr. Thomas Cimniak y Dr.
Alexander Wallon.

Sigue certificación en inglés de las firmas antecedentes por el notario de
Ludwigshafen am Rhein, Ludwig Draxel-Fischer, el 3 de abril de 2008 bajo UR
819 / 2008.

Fdo.: firma ilegible. (hilo y oblea notarial). Valor: 5.112,92 Euros.

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- 1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
- 2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
- 3. Actuando en calidad de notario público
- 4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

- 5. en Frankenthal (Pfalz)
- 6. el 7 de abril de 2008
- 7. por el Presidente del Tribunal Regional
- 8. bajo el No. 91 Eb - 511/08
- 9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

- 10. Firma
p.e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 12,00 €

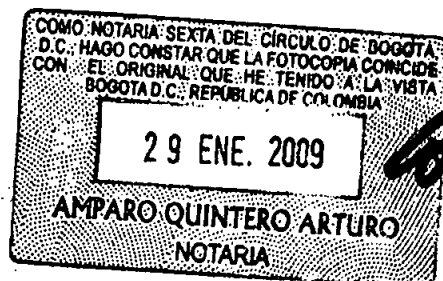
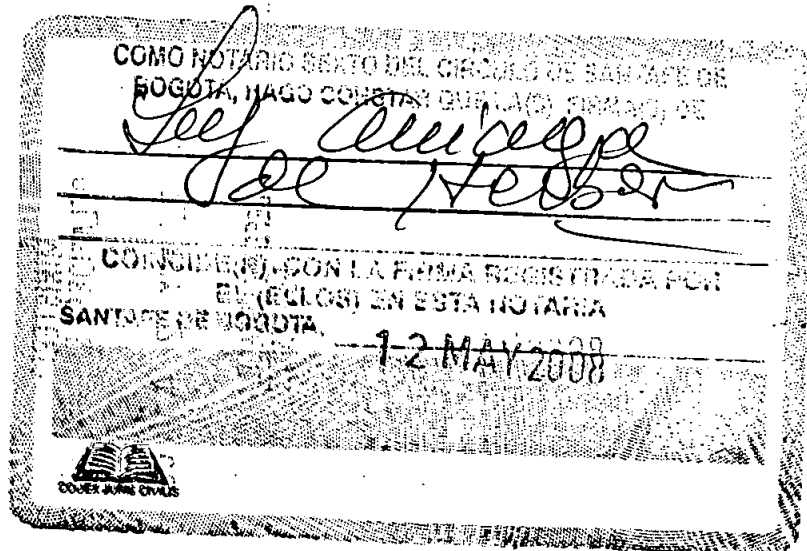
MINISTERIO DE JUSTICIA
SECRETARÍA DE ASISTENCIA JURÍDICA
BOGOTÁ D.C.
12 A 11: 06

160676
LUZ Arriaga
BOGOTÁ D.C.

BOGOTÁ D.C.
REPUBLICA DE COLOMBIA
DEL TRIBUNAL REGIONAL

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA INTERPRETE OFICIAL

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTÁ
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTÁ D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
29 ENE. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA



Copia certificada

Certificación según § 21 Reglamento federal notarial (BnotO) sobre la sucesión legal de BASF Aktiengesellschaft.

1. BASF Aktiengesellschaft

La BASF Aktiengesellschaft domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, estuvo registrada hasta el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio– en la forma jurídica del derecho alemán como Sociedad Anónima bajo HRB 3000.

2 BASF SE

Por resolución de la Asamblea General del 26.04.2007 la BASF Aktiengesellschaft por vía del cambio de forma según el plan de transformación del 27.02.2007 se transformó en la BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania.

La BASF SE domiciliada en Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania, está inscrita desde el 14.01.2008 en el Registro de Comercio del Juzgado Municipal de Ludwigshafen am Rhein, República Federal de Alemania –Registro de Comercio– en la forma jurídica de Societas Europaea bajo HRB 6000.

Por consiguiente, la BASF SE es la sucesora legal de la BASF Aktiengesellschaft.

Según lo estipulado en el Art. 37 Inc. 2 del Reglamento (CE) Nr. 2157/2001 del Consejo del 08 de octubre de 2001 sobre los estatutos de la Sociedad Europea (SE) esta transformación no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni la constitución de una nueva persona jurídica.

3. Certificación

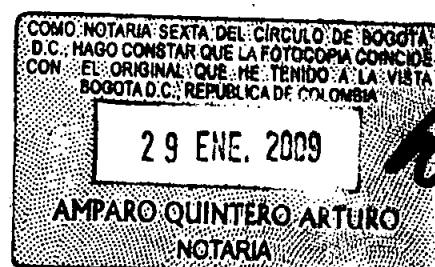
Yo, el notario, certifico la sucesión antes descrita por haber tenido hoy a la vista los dos Registros Mercantiles antes mencionados.

Ludwigshafen am Rhein (República Federal de Alemania), 14. de enero de 2008

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer

EDU ARRIAGA DE MENDOZA
EX DUCOR ET EXERCE POTESTATE NOTARIAL
BOGOTÁ D.C. - COLOMBIA



(dorso)

Se certifica que la copia antecedente coincide con su original.

Ludwigshafen am Rhein

(República Federal de Alemania)

22 de enero de 2008.

Fdo.: firma ilegible
Notario

(sello redondo en tinta)
Ludwig Draxel-Fischer

Derechos: 2.000,-- Euros

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
Este documento público
2. Ha sido firmado por el notario Draxel-Fischer
3. Actuando en calidad de notario público
4. Lleva el sello oficial del notario Draxel-Fischer,
notario de Ludwigshafen am Rhein

Certificado

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 7 de abril de 2008
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb - 512/08
9. Sello
(Hilo y oblea del Tribunal Regional)

10. Firma
p. e. Fdo.: firma ilegible
(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

Costas:
Derechos 10,00 €

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA, de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Bogotá, 9 de mayo de 2008
C. 3545

Arriaga de Mises
Traductora e interprete oficial
Resolución No. 539

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA
29 ENE. 2009
AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

2008 MAY 12 11:06
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

760677
JUZ 2 Amparo
JUEZ DEL TRIBUNAL REGIONAL
FRANKENTHAL

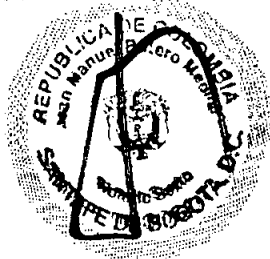
BOGOTA
RESPONSABILIDAD
DELITO

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

[Handwritten signatures]

COINCIDE(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL (ELLOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA: 12 MAY 2008



COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

29 ENE. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

certified copy

Conversion

**Certificate in conformity with Sec. 21 of the
Federal German Ordinance for Notaries (BNotO)
concerning the conversion of
BASF Aktiengesellschaft**

1. **BASF Aktiengesellschaft**
BASF Aktiengesellschaft with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, was registered in the form of a stock corporation [Aktiengesellschaft] in the commercial register of the district court -court of registry- in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 3000 until January 14, 2008.
2. **BASF SE**
As resolved by the Annual Meeting of Shareholders on April 26, 2007, BASF Aktiengesellschaft has been converted by way of change of legal form pursuant to the Conversion Plan of February 27, 2007 into BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany.
BASF SE with registered office in Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, is registered as from January 14, 2008 in the legal form of a Societas Europaea in the commercial register of the district court – court of registry – of Ludwigshafen am Rhein, Federal Republic of Germany, under the entry number HRB 6000.

Therefore, through such conversion BASF SE is the same legal person as BASF Aktiengesellschaft.

As set forth in Art. 37 para. 2 of Council Regulation (EC) No. 2157/2001 of October 8, 2001 on the Statute for a European Company (SE) this conversion neither resulted in the dissolution of the company nor in the establishment of a new legal person.

3. **Confirmation**
Based on today's inspection of the commercial register, I, Notary public, certify the aforescribed conversion.

Ludwigshafen/Rhine (Federal Republic of Germany),
March 17, 2008



Notary Public/El Notario

Copia Legalizada

Conversión

**Certificación conforme al artículo 21 del
Reglamento Notarial Federal (BNotO)
sobre la conversión de la BASF
Aktiengesellschaft***

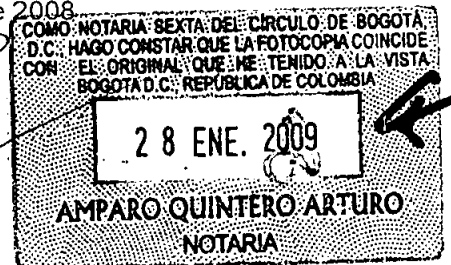
1. **BASF Aktiengesellschaft**
La BASF Sociedad Anónima con domicilio social en Ludwigshafen/Rín, República Federal Alemana, estuvo inscrita en el Registro Mercantil del Juzgado de Primera Instancia – Juzgado Registral – de Ludwigshafen/Rín, República Federal Alemana hasta el día 14/01/2008 con la forma jurídica de Sociedad Anónima (Aktiengesellschaft) de acuerdo con la ley alemana, bajo el número HRB 3000.
2. **BASF SE**
A raíz de un acuerdo tomado en la junta general del 26/04/2007 a título de un cambio de forma según la norma del plan de conversión del 27/02/2007, la BASF Aktiengesellschaft fue convertida a la BASF SE con domicilio social en Ludwigshafen/Rín, República Federal Alemana.
LA BASF SE con domicilio social en Ludwigshafen/Rín, República Federal Alemana está inscrita en el Registro Mercantil del Juzgado de Primera Instancia – Juzgado Registral – de Ludwigshafen/Rín, República Federal Alemana desde el 14/01/2008 con la forma jurídica de Societas Europaea, bajo el número HRB 6000.

Por lo tanto, por esta conversión, la BASF SE es la misma persona jurídica como la BASF Aktiengesellschaft.

Como lo demuestra el artículo 37 sección 2 del REGLAMENTO (CE) Núm. 2157/2001 DEL CONSEJO [EUROPEO] del 08/10/2001 sobre el estatuto de la Societas Europaea (SE), esta conversión no tuvo como consecuencia ni la disolución de la sociedad ni el establecimiento de una nueva persona jurídica.

3. **Comprobación**
A raíz de mi examen de hoy de los dos Registros Mercantiles mencionados, yo, el Notario, hago constar la conversión antes descrita.

Ludwigshafen/Rín (República Federal Alemana), el
día 17 de marzo de 2008



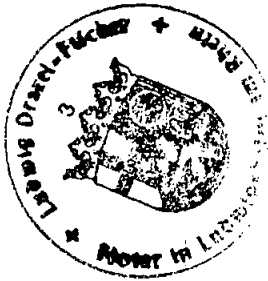
de acuerdo con la ley alemana

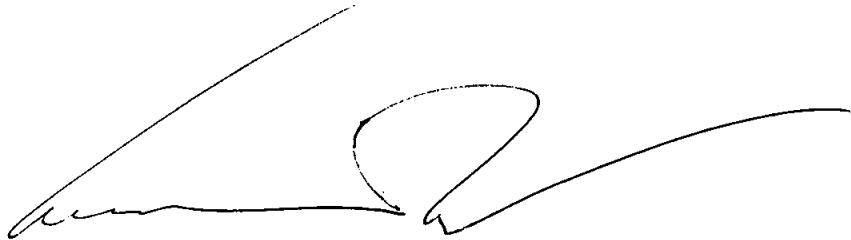
I hereby certify the copy reproduced above to be a true and correct copy of the original record.

Ludwigshafen/Rhine,
Federal Republic of Germany,
this 8th day of April, 2008.

Certificamos que esta copia es conforme con el escrito original.

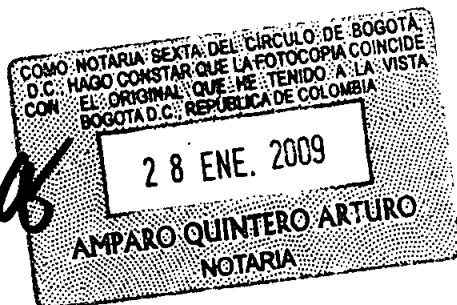
Ludwigshafen del Rin,
República Federal Alemana,
el día 8 de Abril de 2008.




Notary public/El Notario.

Value of fee: 2.000,-- EUR

Valor para calcular las
tasas: 2.000,-- EUR



17

APOSTILLE

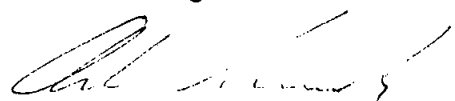
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

- 1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
- 2. ist unterschrieben von Notar
D r a x e l - F i s c h e r
- 3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
- 4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Ludwig Draxel-Fischer
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

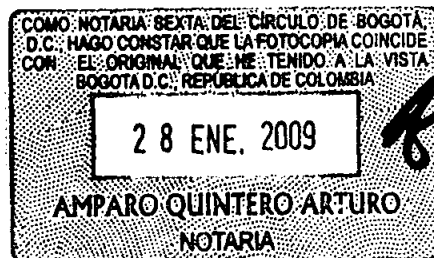
- 5. in Frankenthal (Pfalz)
- 6. am 8. Dezember 2008
- 7. durch die Präsidentin des Landgerichts
- 8. unter Nr. 91 Eb - 1656/08

- 9. Siegel/Stempel:
- 10. Unterschrift
Im Auftrag



(Christian Köneke)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 10,00 €



18

[illegible]

(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
2. Este documento público
3. está firmado por el Notario
4. Draxel – Fischer
5. en su calidad de Notario Público
6. lleva el sello del Notario Ludwig Draxel-Fischer
7. en Ludwigshafen am Rhein

11792

5. en Frankenthal (Pfalz)
6. el 8 de diciembre de 2008
7. por la Presidenta del Tribunal Regional
8. bajo el No. 91 Eb – 1656/08
9. Sello/timbre - 10. F

10. Firma
En representación:

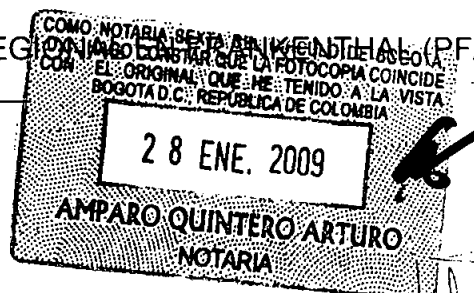
Ch. Smith

(Christian Köneke)
Juez del Tribunal Regional

11792

SELO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL DE BOCHUM (Pfalz)

Bogotá, D.C., 23 de diciembre de 2008



HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

A 19

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a No. 72-35
BOGOTA, 8 - COLOMBIA

CESION

Yo, (nosotros), abajo firmado(s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s)
inventor(es) de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y
transfiero(erimos), sin limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la
citada Compañía queda facultada para solicitar en su
nombre la patente correspondiente en la República de
Colombia

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

Michael Krapp
Ahornweg 4, 67122 Altrip
Germany
Citizen of Germany

Rainer Berghaus
Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer
Germany
Citizen of Germany

Matthias Bratz
Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf
Germany
Citizen of Germany

Elmar Kibler
Im Wachtelschlag 13, 67454 Haßloch
Germany
Citizen of Germany

Herve R. Vantieghem
Mörkestr. 5, 76297 Stutensee
Germany
Citizen of Belgium

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the
invention:

Non-aqueous active compound concentrates having
herbicidal action

state as well, that assign, without reservations or limitations
in favour of

BASF Aktiengesellschaft

a corporation constituted and existing in conformity with
the laws of
Germany

domiciled in
67056 Ludwigshafen, Germany

all rights inherent to said invention and that the above
mentioned company hereby is enabled to apply, in its name,
for the corresponding patent in the Republic of Colombia.

20

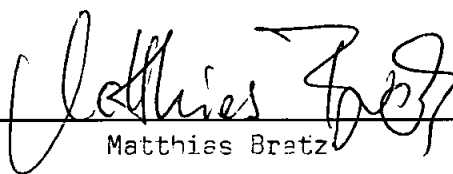
Dado y firmado hoy Given and signed this **19. Juli 2007**

Firma

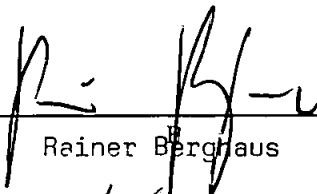
Signature



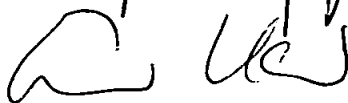
Michael Krapp



Matthias Bratz



Rainer Berghaus



Elmar Kibler



Herve R. Vantieghem

otarization and legalized by means of Apostille

CAVELIER ABOGADOS
PPODERE-343

Assignment Form 01 11/98

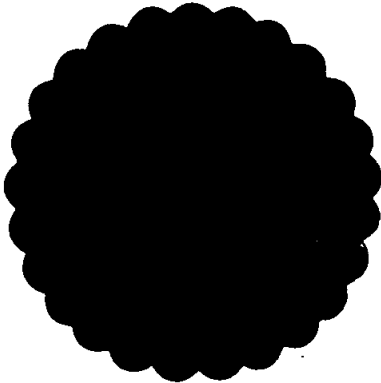
21

I, Alfred Kluge, notary public at Ludwigshafen/Rhine,
Federal Republic of Germany, hereby testify and confirm
that the foregoing signatures of

1. Mr. Michael **Krapp**, residing at Ahornweg 4, 67122
Altrip, Germany, personally known to me,
2. Mr. Rainer **Berghaus**, residing at Rotkehlchenweg 25,
67346 Speyer, Germany, personally known to me,
3. Mr. Matthias **Bratz**, residing at Kurpfalzstr. 41,
67133 Maxdorf, Germany, personally known to me,
4. Mr. Elmar **Kibler**, residing at Im Wachtelschlag 13,
67454 Haßloch, Germany, personally known to me,
5. Mr. Herve R. **Vantieghem**, residing at Mörikestr. 5,
76297 Stutensee, Germany, Citizen of Belgium,
personally known to me,

are true and valid.

Ludwigshafen/Rhine, this 19th day of July, 2007



notary public

Wert 5.112,92 €

A
22

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

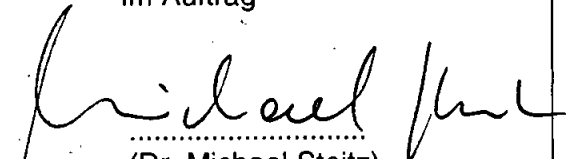
1. Land : Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Notar
K l u g e
3. in seiner Eigenschaft als
öffentlicher Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel/Stempel
des Notars Alfred Kluge
in Ludwigshafen am Rhein

Bestätigt

5. in Frankenthal (Pfalz)
6. am 23. Juli 2007
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. 91 Eb - 1013/07

9. Siegel/Stempel:

10. Unterschrift
Im Auftrag


.....
(Dr. Michael Steitz)
Richter am Landgericht

Kostenvermerk:
Gebühr 12,00 €

23

La presente traducción oficial No. 0011/09 fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

A continuación se traduce una apostilla en alemán, que acompaña al Protocolo Notarial No. 2116/2007 en idioma inglés, en un DOCUMENTO DE CESIÓN.

APOSTILLA
(Convention de la Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
2. Este documento público
3. está firmado por el Notario Kluge
4. en su calidad de Notario Público
5. lleva el sello del Notario Alfred Kluge
6. en Ludwigshafen am Rhein

Certificado

7. en Frankenthal (Pfalz)
8. el 23 de julio de 2007
9. por el Presidente del Tribunal Regional
10. bajo el No. 91 Eb - 1013/07

9. Sello/timbre

10. Firma
En representación:

Michael Steitz
(Dr. Michael Steitz)
Juez del Tribunal Regional

RECIBO LEGALIZACION
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

2009 ENE 29 11:00
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES
BOGOTÁ D.C.

COSE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

Anotación de Gastos Notariales:
Tasa 12,00 €

SELLO: PRESIDENTE DEL TRIBUNAL REGIONAL EN FRANKENTHAL (PFALZ) *

Bogotá, D.C., 28 de enero de 2009

Hernando Torres Barrera
HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

24

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 01.29/09 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia, registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

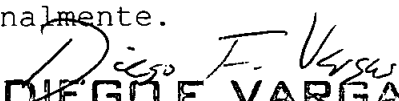
A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de cesión marcado con el número 0000058204 por medio del cual se transfiere la invención titulada "Concentrados no acuosos de principios activos con efecto herbicida" a favor de **BASF Aktiengesellschaft**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes de Alemania y domiciliada en 67056 Ludwigshafen, Alemania.

Dado y firmado el 19 de julio de 2007 por todos los inventores mencionados en el documento de cesión.

Urk.R. Nr. 2116/2007

Yo, Alfred Kluge, Notario Público de Ludwigshafen/Rhine, República Federal de Alemania, por el presente testifico y confirmo que las firmas anteriores de

1. El señor Michael **Krapp**, domiciliado en Ahornweg 4, 67122 Altrip, Alemania, a quién conozco personalmente,
2. El señor Rainer **Berghaus**, domiciliado en Rotkehlchenweg 25, 67346 Speyer, Alemania, a quién conozco personalmente,
3. El señor Matthias **Bratz**, domiciliado en Kurpfalzstr. 41, 67133 Maxdorf, Alemania, a quién conozco personalmente.
4. El señor Elmar **Kibler**, domiciliado en Im Wachtelschlag 13, 67454 Haßloch, Alemania, a quién conozco personalmente.


DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

28

5. El señor Herve R. **Vantieghem**, domiciliado en Mörikestr. 5, 76297 Stutensee, Alemania, ciudadano de Bélgica, a quién conozco personalmente.

son auténticas y válidas.

Ludwigshafen/Rhine, hoy 19 de julio de 2007.

Sello de
Oblea

Firma Ilegible
Notario Público

(Anexo)

Sello de Apostille expedido en la República Federal de Alemania y certificado el 23 de julio de 2007 con el Nr. **91 Eb - 1013/07** firmado por Michael Steitz.

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta oficina para su confrontación.

DVZ\DVZ\ID-143138\WPCL002H\COLO 16452-841-024-8

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO

869013

Diego Vargas
DOCUMENTO DESEMPENA
AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2009 ENE 29 A 11:00

Jefe de Legalización
BOGOTÁ D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES	
RECIBO LEGALIZACION	
No. 40139	4/6

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2008 (07.02.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/015279 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 25/32 (2006.01) A01N 43/78 (2006.01)
A01N 43/10 (2006.01) A01N 43/80 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/058091

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. August 2007 (03.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06118445.3 4. August 2006 (04.08.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAPP, Michael
[DE/DE]; Ahornweg 4, 67122 Altrip (DE). BERGHAUS,
Rainer [DE/DE]; Rotkohlchenweg 25, 67346 Speyer (DE).

BRATZ, Matthias [DE/DE]; Kurpfalzstr. 41, 67133 Max-
dorf (DE). KIBLER, Elmar [DE/DE]; Im Wachtelschlag
13, 67454 Hassloch (DE). VANTIEGHEM, Herve R.
[BE/DE]; Mörikestr. 5, 76297 Stutensee (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

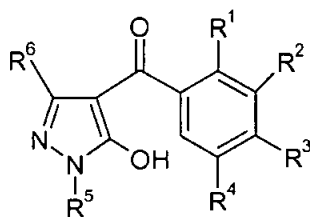
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NON-AQUEOUS ACTIVE INGREDIENT CONCENTRATES HAVING AN HERBICIDAL EFFECT

(54) Bezeichnung: NICHT-WÄSSRIGE WIRKSTOFFKONZENTRATE MIT HERBIZIDER WIRKUNG



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to active ingredient concentrates
having an herbicidal effect, comprising: a) 10 to 100 g/L of at least one 4-ben-
zoyl-substituted pyrazol compound of the formula (I), wherein R¹, R³ inde-
pendently of each other stand for hydrogen, halogen, hethyl, halogen methyl,
methoxy, halogen methoxy, methylthio, methyl sulfinyl, or methyl sulfonyl;
R² stands for a 5-membered heterocyclic residue, which is unsubstituted, or
carries 1, 2, 3, or 4 substituents, which are selected from halogen, C₁-C₆-alkyl,
C₁-C₄-akoxy, C₁-C₄-halogen alkyl, C₁-C₄-halogenalkoxy, and C₁-C₄-alkylthio;
R⁴ stands for hydrogen, halogen, or methyl; R⁵ stands for C₁-C₆-alkyl, C₃-C₆-

cycloalkyl, or C₃-C₆-cycloalkylmethyl; and R⁶ stands for hydrogen, or C₁-C₄-Alkyl; or one of its salts used in agriculture, b) 200 to
700 g/L 2-chlorine-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamide, and 25 c) 10 to 200 g/L of at least a sur-
face-active substance S, which is selected from a mixture of at least one anionic surface-active compound, and at least one non-ionic
surface-active compound, wherein the components a), b), and c) are dissolved in an organic solvent mixture, which comprises at
least 95 wt.-%, based on the solvent mixture, of d1) at least one aprotic polar organic solvent, which has a miscibility with water at
25°C and 1 bar of at least 50 g/l, and d2) at least one organic solvent, which has a solubility in water at 25°C and 1 bar of less than 5
g/l.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Wirkstoffkonzentrate mit herbizider Wirkung, enthaltend: a) 10 bis
100 g/L mindestens einer 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung der Formel (I), worin R¹, R³ unabhängig voneinander für Was-
serstoff, Halogen, Methyl, Halogenmethyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl stehen; R²
für einen 5-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der unsubstituiert ist oder 1, 2, 3 oder 4 Substituenten trägt, die unter Halogen,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Akoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio ausgewählt sind; R⁴ Wasserstoff, Ha-
logen oder Methyl bedeutet; R⁵ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkylmethyl bedeutet; und R⁶ für Wasserstoff oder
C₁-C₄-Alkyl steht; oder eines seiner landwirtschaftlich verwendbaren Salze, b) 200 bis 700 g/L 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thie-
nyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid, und 25 c) 10 bis 200 g/L mindestens einer oberflächenaktiven Substanz S, die aus-
gewählt ist unter einem Gemisch wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung und wenigstens einer nichtionischen
oberflächenaktiven Verbindung, wobei die Bestandteile a), b) und c) in einem organischen Lösungsmittelgemisch gelöst vorliegen,
das zu wenigstens 95 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, aus d1) wenigstens einem aprotisch polaren organischen
Lösungsmittel, das eine Mischbarkeit mit Wasser bei 25°C und 1 bar von wenigstens 50 g/l aufweist, und d2) wenigstens einem
organischen Lösungsmittel, das in Wasser bei 25°C und 1 bar eine Löslichkeit von weniger als 5 g/l aufweist, besteht.

WO 2008/015279 A3

25



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 7. August 2008

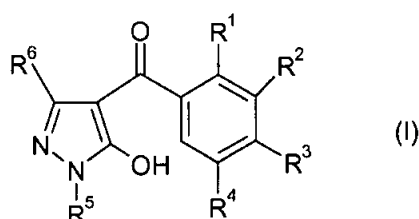
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Nicht-wässrige Wirkstoffkonzentrate mit herbizider Wirkung

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Wirkstoffkonzentrate mit herbizider Wirkung, enthaltend

a) mindestens eine 4-Benzoyl-substituierte Pyrazolverbindung der Formel I



10

worin

R¹, R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Halogenmethyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl stehen;

15

R² für einen 5-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der unsubstituiert ist oder 1, 2, 3 oder 4 Substituenten trägt, die unter Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio ausgewählt sind;

R⁴ Wasserstoff, Halogen oder Methyl bedeutet;

20

R⁵ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkylmethyl bedeutet; und

R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;

oder eines seiner landwirtschaftlich verwendbaren Salze; und

25

b) 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid (Dimethenamid).

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung derartiger Wirkstoffkonzentrate zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, insbesondere zur Bekämpfung von grasartigen Schädipflanzen.

30

Zur effizienten und rentablen Durchführung einer technisierten Landwirtschaft und zur Sicherung einer gleichbleibenden Produktqualität sind Reinkulturen der landwirtschaftlich interessanten Nutzpflanzen erforderlich. Die selektive Empfindlichkeit unterschiedlicher Pflanzengruppen gegenüber bestimmten Stoffwechsellinhibitoren oder anderen Zellgiften kann zur gezielten Bekämpfung von unerwünschtem Fremdpflanzenwuchs

35

29

(Schadpflanzenbewuchs) auf den landwirtschaftlichen Nutzflächen genutzt werden. Hierbei ist es grundsätzlich wünschenswert, sowohl die absolute Wirksamkeit als auch die Spezifität der eingesetzten Wirkstoffe (Herbizide) gegen Schadpflanzen zu steigern.

5

Eine Erhöhung der Spezifität sowie in gewissen Grenzen der absoluten Wirksamkeit kann durch Verwendung von Kombinationen mehrerer spezifischer Wirkstoffe, die an unterschiedlichen Punkten des Stoffwechsels der Zielpflanzen angreifen, erreicht werden. Man spricht hierbei von Synergismus (gelegentlich auch von überadditiven Effekten), wenn die Wirkung der Kombination deutlich über der Summe der Einzelwirkungen liegt.

10

Die herbizide Wirkung von 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindungen der Formel I ist aus WO 96/26206 und WO 98/31681 bekannt.

15

Die herbizide Wirkung von 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid, das auch als Dimethenamid bezeichnet wird, ist aus GB 2,114,566 bekannt. Bei Dimethenamid handelt es sich aufgrund des Vorliegens zweier chiraler Elemente (chirale Achse entlang der Bindung zwischen der 3-Position des Thiofenrings und dem N-Atom der Amidgruppe sowie ein Asymmetriezentrum am Kohlenstoff 1 der 2-Methoxy-1-methylethyl-Gruppe) um ein Gemisch von vier Stereoisomeren. Die Stereoisomere von Dimethenamid, die bezüglich des asymmetrischen Kohlenstoffatoms der 2-Methoxy-1-methylethyl-Gruppe S-Konfiguration aufweisen, werden auch als S-Isomer bzw. als Dimethenamid-P bezeichnet.

20

25

Aus der WO 99/65314 ist bekannt, dass die gemeinsame Applikation von 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindungen der Formel I mit Dimethenamid zu einer im Vergleich zur Applikation der Einzelverbindungen erhöhten herbiziden Wirkung führt. Formulierungen, die beide Wirkstoffe enthalten, werden dort nicht beschrieben.

30

Nicht zuletzt aus Praktikabilitätsgründen sind Formulierungen wünschenswert, die sowohl eine 4-Benzoyl-substituierte Pyrazolverbindung der Formel I als auch Dimethenamid in möglichst konzentrierter Form enthalten. Hierbei ist eine Reihe von Problemen zu lösen, insbesondere wenn die Formulierung die Wirkstoffe in konzentrierter Form enthält. Da derartige Wirkstoffkonzentrate vor ihrer Applikation in der Regel mit Wasser verdünnt werden, muss gewährleistet sein, dass sich die Konzentrate problemlos mit Wasser verdünnen lassen und in der erhaltenen wässrigen Verdünnung die Wirkstoffe in möglichst gleichmäßig verteilter Form vorliegen. Häufig neigen jedoch gerade konzentrierte Wirkstoffformulierungen (Wirkstoffkonzentrate) bei längerer Lagerung zur

35

80

Phasenseparation und/oder zur Abscheidung von Feststoffen. Hierdurch kommt es dann beim Verdünnen mit Wasser zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Wirkstoffe in der wässrigen Verdünnung und/oder zu Ungenauigkeiten bei der Dosierung der Wirkstoffe, wodurch häufig der gewünschte überadditive Effekt verloren geht.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zu Grunde, eine Formulierung für ein Gemisch von 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindungen der Formel I, wie eingangs definiert, mit Dimethenamid bereitzustellen, das die beiden Wirkstoffe in möglichst konzentrierter Form enthält.

10

Gemäß einem ersten Gegenstand der vorliegenden Erfindung werden diese und weitere Aufgaben durch ein nicht-wässriges Wirkstoffkonzentrat gelöst, welches

- 15 a) 10 bis 100 g/L insbesondere 20 bis 50 g/L mindestens einer 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung der Formel I wie zuvor definiert oder eines seiner landwirtschaftlich verwendbaren Salze,
- b) 200 bis 700 g/L insbesondere 400 bis 600 g/L 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid, und
- 20 c) 10 bis 200 g/L insbesondere 20 bis 100 g/L mindestens einer oberflächenaktiven Substanz S, die ausgewählt ist unter einem Gemisch wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Substanz bzw. Verbindung und wenigstens einer nicht-ionischen oberflächenaktiven Substanz bzw. Verbindung,
- 25 wobei die Bestandteile a), b) und c) in einem organischen Lösungsmittelgemisch gelöst vorliegen, das zu wenigstens 95 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, aus
- 30 d1) wenigstens einem aprotisch polaren organischen Lösungsmittel, das eine Mischbarkeit mit Wasser bei 25 °C und 1 bar von wenigstens 50 g/l aufweist, und
- d2) wenigstens einem organischen Lösungsmittel, das bei 25 °C und 1 bar in Wasser eine Löslichkeit von weniger als 5 g/l, insbesondere weniger als 1 g/l aufweist,
- 35 besteht.

Derartige nicht-wässrige Wirkstoffkonzentrate sind besonders lagerstabil und lassen sich problemlos mit Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnen. Die unter Verwendung der nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate hergestellten wässe-

rigen Wirkstoffaufbereitungen weisen zudem eine geringe Schaumbildung (bestimmt nach Ross-Miles) auf. Die erhaltenen wässrigen Wirkstoffaufbereitungen sind zudem besonders stabil gegenüber Entmischung (bestimmt nach CIPAC MT). Zudem beobachtet man überraschenderweise bei Applikation der nicht-wässrigen, erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate eine erhöhte herbizide Wirkung im Vergleich zur gemeinsamen Applikation getrennter Wirkstoffformulierungen von Wirkstoffen der Formel I und Dimethenamid.

Gemäß einem zweiten Gegenstand der vorliegenden Erfindung werden die vorgenannten Aufgaben auch durch ein wässriges Wirkstoffkonzentrat gelöst, das

- a) 10 bis 100g/L, insbesondere 20 bis 50 g/L mindestens einer 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung der Formel I, wie zuvor definiert,
- 15 b) 200 bis 700 g/L, insbesondere 400 bis 600 g/L 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid, und
- c) 10 bis 200 g/L, insbesondere 20 bis 100 g/L mindestens einer oberflächenaktiven Substanz S, die ausgewählt ist unter nicht-ionischen, oberflächenaktiven Substanzen und deren Mischungen mit anionischen oberflächenaktiven Substanzen,

enthält, wobei die Bestandteile a) und b) in einem wässrigen Verdünnungsmittel in disperser Form vorliegen.

Auch die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffzusammensetzungen sind über einen langen Zeitraum auch bei erhöhter Temperatur lagerstabil und lassen sich problemlos mit Wasser auf die gewünschte Anwendungskonzentration verdünnen. Sie zeichnen sich zudem durch einen geringen Gehalt an flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen aus.

Hier und im Folgenden bedeuten Alkyl und die Alkylteile in Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkylthio und Alkylphenyl, lineare oder verzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffreste. Alkenyl steht dementsprechend für lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste, die einfach ungesättigt sind. Halogenalkyl sowie die Halogenalkylteile in Halogenalkoxy stehen für lineare oder verzweigte Alkylreste, worin 1 oder mehrere, z. B. 1, 2, 3, 4, 5 oder auch alle Wasserstoffatome durch Halogen, insbesondere durch Chlor oder Fluor ersetzt sind. Phenylalkyl steht für einen Phenylrest, der mit dem Rest des Moleküls über eine Alkylgruppe verbunden ist. Cycloalkyl steht für cyclische, gesättigte Kohlen-

wasserstoffreste. Das Präfix C_n-C_m gibt jeweils die Anzahl möglicher Kohlenstoffatome an.

- Beispiele sind Alkyl sind C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl, weiterhin C₁-C₆-Alkyl, das neben den für C₁-C₄-Alkyl genannten Resten auch Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl zählen, sowie länger-kettige Alkylreste wie n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, Isononyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, Isodecyl, 2-Propylheptyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Pentadecyl, Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Behenyl und dergleichen.

- Alkylcarbonyl steht für einen über eine Carbonylgruppe gebundenen Alkylrest, wie zuvor genannt.

- Alkoxy steht für einen über Sauerstoff gebunden Alkylrest, wie zuvor definiert, insbesondere für C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy.

- Haloalkyl steht für einen Alkylrest, wie vorstehend definiert, worin ein oder mehrere, z. B. 1, 2, 3, 4 oder 5 oder alle Wasserstoffatome durch Halogen, insbesondere durch Fluor oder Chlor ersetzt sind. Beispiele sind Fluormethyl, Chlormethyl, Trifluormethyl, Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluor-1-methylethyl, 2,2,2-Trifluor-1-methylethyl, etc.

- Cycloalkyl steht für einen cyclischen, gesättigten Kohlenwasserstoff-Rest wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl.

Phenylalkyl steht für einen über eine Alkylgruppe gebundenen Phenylrest, wie beispielsweise Benzyl, 1- oder 2-Phenylethyl.

- 5-gliedrige heterocyclische Reste sind gesättigte, teilgesättigte oder aromatische Cyc-len, die 5-Ringatome (Ringglieder) aufweisen und die neben den Kohlenstoffatomen als Ringglieder ein oder mehrere, z. B. 1, 2, 3 oder 4 Heteroatome, insbesondere 1 oder 2 Heteroatome als Ringglieder aufweisen, wobei die Heteroatome vorzugsweise unter O, S und N ausgewählt sind. Beispiele hierfür sind 2-Tetrahydrofuranyl,

33

- 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl,
 3-Pyrrolidinyl, 3-Isloxazolidinyl, 4-Isloxazolidinyl, 5-Isloxazolidinyl, 3-Issothiazolidinyl,
 4-Issothiazolidinyl, 5-Issothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl,
 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl,
 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl,
 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl,
 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl,
 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl,
 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl,
 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl,
 2-Isloxazolin-3-yl, 3-Isloxazolin-3-yl, 4-Isloxazolin-3-yl, 2-Isloxazolin-4-yl,
 3-Isloxazolin-4-yl, 4-Isloxazolin-4-yl, 2-Isloxazolin-5-yl, 3-Isloxazolin-5-yl,
 4-Isloxazolin-5-yl, 2-Issothiazolin-3-yl, 3-Issothiazolin-3-yl, 4-Issothiazolin-3-yl,
 2-Issothiazolin-4-yl, 3-Issothiazolin-4-yl, 4-Issothiazolin-4-yl, 2-Issothiazolin-5-yl,
 3-Issothiazolin-5-yl, 4-Issothiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl,
 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl,
 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl,
 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl,
 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl,
 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl,
 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl,
 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl,
 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl,
 3-Isloxazolyl, 4-Isloxazolyl, 5-Isloxazolyl, 3-Issothiazolyl, 4-Issothiazolyl, 5-Issothiazolyl,
 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl,
 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl,
 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl,
 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl, Pyrrol-1-yl, Pyrazol-1-yl,
 Imidazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-1-yl und 1,2,4-Triazol-1-yl.

30

- Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere Wirkstoffkonzentrate von Verbindungen
 der Formel I, worin R¹ und R³ unabhängig voneinander vorzugsweise für Halogen, Me-
 thyl, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl stehen. R² steht insbesondere für
 einen unter Thiazol-2-yl, Thiazol-4-yl, Thiazol-5-yl, Isloxazol-3-yl, Isloxazol-4-yl, Islox-
 azol-5-yl, 4,5-Dihydroisloxazol-3-yl, 4,5-Dihydroisloxazol-4-yl und 4,5-Dihydroisloxazol-5-
 yl ausgewählten Rest, wobei die vorgenannten Reste unsubstituiert sind oder in der
 oben genannten Weise substituiert sein können und insbesondere unsubstituiert sind
 oder 1 oder 2 Methylgruppen als Substituenten tragen können. Insbesondere ist R²
 ausgewählt unter Isloxazol-5-yl, 3-Methylisloxazol-5-yl, 4,5-Dihydroisloxazol-3-yl,

35

5-Methyl-4,5-dihydroisoxazol-3-yl, 5-Ethyl-4,5-dihydroisoxazol-3-yl oder 4,5-Dimethyl-4,5-dihydroisoxazol-3-yl. R⁴ steht insbesondere für Wasserstoff. R⁵ für steht insbesondere für Methyl. R⁶ steht insbesondere für Wasserstoff oder Methyl. Speziell steht R¹ für Chlor, Methyl oder Methylsulfonyl, R² für Wasserstoff oder 4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl, R³ für Chlor oder Methylsulfonyl, R⁴ für Wasserstoff, R⁵ für Methyl und R⁶ für Wasserstoff oder Methyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Wirkstoffkonzentrate eine Verbindung der Formel I, worin R¹ Methyl, R² 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl, R³ Methylsulfonyl, R⁴ Wasserstoff, R⁵ Methyl und R⁶ Wasserstoff bedeuten, d. h. die Komponente a) ist 4-[2-Methyl-3-(4,5-dihydroisoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoyl]-1-methyl-5-hydroxy-1H-pyrazol (Common name: Topramezone).

Die Komponente b) der erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate kann als racemisches Diastereomeregemisch eingesetzt werden oder in Form eines Gemisches, das eines, zwei oder drei der vier Diastereomere in angereicherter Form enthält. Insbesondere werden als Komponente das sogenannte "S-Isomer" von Dimethenamid, d. h. Dimethenamid P, sowie Gemische der Stereoisomere dieser Verbindung bevorzugt, welche überwiegend aus 1S-2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid bestehen. Hierunter wird als Komponente b) insbesondere reines Dimethenamid-P oder Gemische der Stereoisomere dieser Verbindung bevorzugt, in denen das Verhältnis von "S-Isomer" (Dimethenamid P, d. h. Stereoisomere des Dimethenamids mit S-Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom der 2-Methoxy-1-methylethyl-Gruppe) zu "R-Isomer" (Stereoisomere mit R-Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom dieser Gruppe) wenigstens 8 : 2 und insbesondere wenigstens 9 : 1 beträgt.

Die erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate enthalten neben den Wirkstoffen der Formel I und Dimethenamid bzw. Dimethenamid P wenigstens eine oberflächenaktive Substanz, die zur Stabilisierung der beim Verdünnen mit Wasser entstehenden Wirkstoff-Lösungsmittel-Tröpfchen in dem wässrigen Verdünnungsmittel geeignet sind. Erfindungsgemäß handelt es sich hierbei um ein Gemisch aus wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Substanz und wenigstens einer nichtionischen oberflächenaktiven Substanz. Das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen anionischen oberflächenaktiven Substanz zu der wenigstens einen nichtionischen oberflächenaktiven Substanz liegt typischerweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1.

Als anionische oberflächenaktive Substanzen sind grundsätzlich alle anionischen oberflächenaktiven Substanzen geeignet, wie sie typischerweise zur Stabilisierung von

wässrigen o/w-Emulsionen eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich in der Regel um organische Verbindungen, die einen hydrophoben Rest, typischerweise einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40, häufig mit 6 bis 30 und insbesondere mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, und wenigstens eine funktionelle Gruppe, die im Wässrigen in anionischer Form vorliegt, beispielsweise eine Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat-, Phosphonat-, Phosphat-, Hydrogenphosphat-, oder Dihydrogenphosphat-Gruppe, aufweisen. Gegebenenfalls weisen die anionischen oberflächenaktiven Substanzen zusätzlich eine Poly-C₂-C₃-Alkylenether-Gruppe, insbesondere eine Polyethylenoxid-Gruppe mit 1 bis 50, insbesondere 2 bis 30 C₂-C₃-Alkylenoxid-Wiederholungseinheiten, insbesondere Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten auf.

Bevorzugte anionische oberflächenaktive Substanzen sind solche, die wenigstens eine SO₃-Gruppe (Sulfat und/oder Sulfonat) oder eine PO₄-Gruppe (Phosphat-Gruppe) aufweisen. Hierunter bevorzugt sind solche anionischen oberflächenaktiven Substanzen, die wenigstens einen und insbesondere einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 26 C-Atomen aufweisen. Derartige anionische oberflächenaktive Substanzen werden typischerweise in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze, insbesondere in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Kalzium- oder Ammoniumsalze verwendet. Der Begriff aliphatisch soll hier und im Folgenden Alkyl, Alkenyl und Alkadienyl umfassen und steht vorzugsweise für Alkyl. Der Begriff Aralkyl steht für einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest wie Phenyl oder Naphthyl, und vorzugsweise für Phenyl, der ein oder mehrere, insbesondere eine Alkylgruppe aufweist.

Beispiele hierfür sind:

- c.1. C₈-C₂₂-Alkylsulfonate wie Laurylsulfonat und Isotridecylsulfonat;
- c.2. C₈-C₂₂-Alkylsulfate wie Laurylsulfat, Isotridecylsulfat, Cetylsulfat und Stearylsulfat;
- c.3. Aryl und C₄-C₂₀-Alkylarylsulfonate wie Naphthalinsulfonat, Dibutyl-naphthalinsulfonat, Dodecyldiphenylethersulfonat, Cumolsulfonat, Nonylbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Isotridecylbenzolsulfonat;
- c.4. Sulfate und Sulfonate von Fettsäuren mit vorzugsweise 8 bis 22 C-Atomen und von Fettsäureestern, z.B. Sulfate und Sulfonate von Mono-, Di- und Triglyceriden und von C₁-C₁₈-Alkyl C₈-C₂₂-alkanoaten;
- c.5. Sulfate ethoxylierter C₈-C₂₂-Alkanole, beispielsweise die Sulfate von ethoxyliertem Laurylalkohol, von ethoxyliertem Isotridecanol, von ethoxyliertem C₁₆-C₁₈-Alkanolgemischen, von ethoxyliertem Stearylalkohol, etc.;
- c.6. Sulfate ethoxylierter Hydroxyaromaten, insbesondere Sulfate ethoxylierter Phenole, z. B. Sulfate ethoxylierter C₄-C₂₂-Alkylphenole, beispielsweise die Sulfate

3b

von ethoxyliertem Octylphenol, von ethoxyliertem Nonylphenol, von ethoxyliertem Dodecylphenol und von ethoxyliertem Tridecylphenol sowie die Sulfate ethoxylierter Mono-, Di- oder Tristyrylphenole;

- 5 c.7. Mono- und Diester der Phosphorsäure, einschließlich deren Mischungen mit Triestern der Phosphorsäure, insbesondere die Ester mit C₈-C₂₂-Alkanolen, ethoxylierten C₈-C₂₂-Alkanolen, mit C₄-C₂₂-Alkylphenolen, mit ethoxylierten C₄-C₂₂-Alkylphenolen, mit Mono-, Di- oder Tristyrylphenolen sowie mit ethoxylierten Mono-, Di- oder Tristyrylphenolen sowie Gemische davon;
- 10 c.8. Mono- und Di-C₄-C₂₂-Alkylester der Sulfobernsteinsäure wie Dihexylsulfosuccinat, Dioctylsulfosuccinat, und Bis-2-ethylhexylsulfosuccinat; sowie
- c.9. Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure oder Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd und gegebenenfalls Harnstoff.

- 15 Bevorzugte anionische oberflächenaktive Substanzen für die erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate sind solche der Gruppen c.1., c.2., c.3., c.5., c.6. und c.7., insbesondere solche, die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, d. h. einen Alkyl-, Alkenyl- oder Alkadienyl-Rest, mit 8 bis 22 C-Atomen und/oder einen C₄-C₂₂-Alkylphenyl-Rest aufweisen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die anionische oberflächenaktive Substanz wenigstens eine oberflächenaktive Substanz aus den Gruppen c.2. oder c.3. und wenigstens eine weitere oberflächenaktive Substanz aus der Gruppe c.7.
- 20

- Geeignete nichtionische oberflächenaktive Substanzen sind solche mit einer Poly-C₂-C₃-alkylenglykoether-Gruppe, die im Folgenden auch als Poly-C₂-C₃-alkoxylate oder
- 25 als Poly-C₂-C₃-alkylenglykoether bezeichnet werden, sowie Polyethylenoxid-Polypropylenoxid-Copolymere, insbesondere Blockcopolymere. Die Begriffe Poly(ethylenglykol-co-propylenglykol) und Poly(ethoxylat-co-propoxylat) werden im Folgenden synonym verwendet und stehen für Verbindungen mit einer Poly-C₂-C₃-alkylenglykoether-Gruppe, die aus Ethylenoxid und Propylenoxid-Wiederholungseinheiten
- 30 aufgebaut sind.

Beispiele für bevorzugte oberflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der Poly-C₂-C₃-alkoxylate sind insbesondere

- 35 c.10. Poly-C₂-C₃-alkylenglykolalkylether, insbesondere Polyethylenglykolalkylether und Poly(ethylenglykol-co-propylenglykol)-Alkylether von linearen oder verzweigten C₈-C₂₂-Alkanolen, insbesondere Polyethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) von Fettalkoholen und von Oxoalkoholen, beispielsweise Polyethoxylate des Laurylalkohols, Poly(ethoxylat-co-propoxylate) des Laurylalkohols, Polyethoxylate

- des Isotridecanols, Poly(ethoxylat-co-propoxylate) des Isotridecanols, Polyethoxylate des Cetylalkohols, Poly(ethoxylat-co-propoxylate) des Cetylalkohols, Polyethoxylate des Stearylalkohols und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) des Stearylalkohols sowie die entsprechenden C₁-C₄-Alkylether, insbesondere die Methylether und die C₁-C₄-Alkanoate dieser Verbindungen;
- 5 c.11. Poly-C₂-C₃-alkylenglykolyäther, insbesondere Polyethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) von Hydroxyaromaten, z. B. von C₁-C₂₂-Alkylphenolen wie beispielsweise die Polyethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) von Nonylphenol, Decylphenol, Isodecylphenol, Dodecylphenol, Isotridecylphenol, von Mono-, Di- oder Tristyrylphenol und deren Mischungen sowie die C₁-C₄-Alkylether, insbesondere die Methylether, und die C₁-C₄-Alkanoate der vorgenannten Ethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate);
- 10 c.12. Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere Polyethoxylate von C₈-C₂₂-Alkylglucosiden und Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere Polyethoxylate von C₈-C₂₂-Alkylpolyglucosiden;
- 15 c.13. Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere Polyethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) von Fettaminen, insbesondere Polyethoxylate und Poly(ethoxylat-co-propoxylate) von Stearylamin, Talgfettamin, Oleylamin und Kokosfettamin;
- c.14. Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere Polyethoxylate von Fettsäuren, beispielsweise Polyethoxylate der Stearinsäure, der Laurinsäure, der Ölsäure, der Myristinsäure, von Gemischen der vorgenannten Fettsäuren;
- 20 c.15. Polyethoxylierte Fette und Öle, beispielsweise Polyethoxylate von Kokosöl, Palmkernöl, Talgfettöl, Palmöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, oder Rizinusöl; sowie
- c.16. Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere Polyethoxylate von Sorbitanfettsäureestern, beispielsweise Polyethoxylate von Sorbitanmono-, di- oder trioleat und deren Gemische.
- 25

In den vorgenannten Polyethoxylaten liegt der Ethoxylierungsgrad (mittlere Anzahl der von Ethylenoxid abgeleiteten Wiederholungseinheiten im Molekül) typischerweise im Bereich von 2 bis 100, insbesondere im Bereich von 3 bis 50 und speziell im Bereich von 5 bis 40. In den (Poly)Ethoxylat-co-propoxylaten beträgt die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten, die von Ethylenoxid abgeleitet sind, in der Regel 1 bis 50, insbesondere 2 bis 40 und speziell 3 bis 30 und die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten, die von Propylenoxid abgeleitet sind, 1 bis 50, insbesondere 2 bis 40 und speziell 2 bis 30.

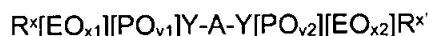
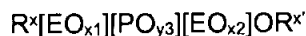
30

35

Zu den bevorzugten nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen zählen auch Copolymere, insbesondere Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid (nachfolgend EO/PO-Copolymere genannt). Hierunter versteht man oligomere oder polymere

58

- Polyetherverbindungen, die überwiegend, d.h. zu wenigstens 90 Gew.-% aus Wiederholungseinheiten EO (CH₂-CH₂-O) und PO (= CH₂-CH(CH₃)-O) aufgebaut sind. Hierunter sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere bevorzugt, wobei die Anzahl der PO-Blöcke und der EO-Blöcke vorzugsweise 2 oder insbesondere 3 beträgt. Insbesondere bevorzugt sind Triblockcopolymere der folgenden Formeln



- Hierbei wird die Einheit [PO_{y1}]A[PO_{y2}] als ein PO-Block betrachtet. In den Formeln stehen R^x und R^{x'} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkyl und EO, PO haben die zuvor genannten Bedeutungen. Die Indices x₁ und x₂ weisen unabhängig voneinander einen Wert im Bereich von 2 bis 100, insbesondere 4 bis 50 auf. Die Indices y₁ und y₂ weisen unabhängig voneinander einen Wert im Bereich von 2 bis 100, insbesondere 4 bis 50 auf. Der Index y₃ steht typischerweise für einen Wert von 2 bis 160, insbesondere für einen Wert von 4 bis 100 und speziell für 10 bis 80. Der Index x₃ steht typischerweise für einen Wert von 4 bis 200, insbesondere für einen Wert von 10 bis 100 und speziell für 10 bis 80. A steht für C₄-C₁₀-Alkandiyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkandiyl. Y steht für Sauerstoff oder für einen Rest NR, worin R für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel R^x[EO_{x1}][PO_{y1}] steht. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der EO/PO-Copolymere liegt vorzugsweise im Bereich von 300 bis 10000 Dalton, insbesondere im Bereich von 500 bis 5000 Dalton. Der Anteil der EO-Wiederholungseinheiten liegt typischerweise im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 20 bis 80 Gew.-% und der Anteil der PO-Wiederholungseinheiten im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtgewicht des EO/PO-Copolymers.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die nichtionische oberflächenaktive Substanz wenigstens ein oberflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der Poly-C₂-C₃-alkoxylate, insbesondere aus den Gruppen c.10, c.11 und/oder c.15.und/oder ein Gemisch eines oder mehrerer, z. B. 1 oder 2, Poly-C₂-C₃-alkoxylate mit einem EO/PO-Copolymer, und speziell einem EO/PO-Blockcopolymer.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate enthalten weiterhin als Komponente D1 wenigstens ein aprotisch polares organisches Lösungsmittel, das eine Mischbarkeit mit

Wasser bei 25 °C und 1 bar von wenigstens 50 g/L, insbesondere wenigstens 100 g/L aufweist und insbesondere mit Wasser vollständig mischbar ist. Hierzu zählen:

- 5 - Amide, N-C₁-C₄-Alkylamide und N,N-C₁-C₄-Dialkylamide aliphatischer Carbonsäuren mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere die Amide, N-C₁-C₂-Alkylamide und N,N-C₁-C₂-Dialkylamide der Ameisensäure, der Essigsäure, der Propionsäure, der Valeriansäure und der Capronsäure wie Formamid, Dimethylformamid, Acetamid, Propionamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylpropionamid und Dimethylvaleramid;
- 10 - Sulfone und Sulfoxide wie Sulfolan und Dimethylsulfoxid,
- C₁-C₃-Alkylnitrile wie Acetonitril und Propionitril;
- 5-, 6- und 7-gliedrige Lactame, die am Stickstoffatom eine N-C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe aufweisen können, beispielsweise Pyrrolidon, N-C₁-C₄-Alkylpyrrolidone wie N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, N-C₁-C₄-
- 15 Alkylvalerolactame wie N-Methylvalerolactam; sowie
- 5- oder 6-gliedrige Lactone wie γ -Butyrolacton.

Bevorzugte aprotisch polare Lösungsmittel sind die vorgenannten Amide und die N,N-C₁-C₄-Dialkylamide aliphatischer C₁-C₆-Carbonsäuren, insbesondere die Amide

20 und Dimethylamide dieser Carbonsäuren, speziell der Ameisensäure, der Essigsäure, der Propionsäure und der Valeriansäure, weiterhin N-C₁-C₄-Alkylpyrrolidone, speziell N-Methylpyrrolidon, N-C₁-C₄-Alkylvalerolactame, speziell N-Methylvalerolactam, sowie Dimethylsulfoxid und Gemische davon.

25 Insbesondere umfasst das aprotisch polare organische Lösungsmittel zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an aprotisch polarem organischen Lösungsmittel in der Formulierung, eines der vorgenannten bevorzugten aprotisch polaren Lösungsmittel, insbesondere Dimethylsulfoxid und/oder N-Methylpyrrolidon.

30 Weiterhin umfasst das erfindungsgemäße, nicht-wässrige Wirkstoffkonzentrat wenigstens ein organisches Lösungsmittel, das bei 25 °C und 1 bar eine Löslichkeit in Wasser von weniger als 5 g/l, insbesondere weniger als 1 g/l aufweist. Hierzu zählen insbesondere Kohlenwasserstofflösungsmittel und C₁-C₁₀-Alkylester von Fettsäuren. Bei den Kohlenwasserstofflösungsmitteln handelt es sich um einen bei Raumtemperatur flüssigen Kohlenwasserstoff oder ein flüssiges Kohlenwasserstoffgemisch, wie es typischerweise zur Herstellung von emulgierbaren Wirkstoffkonzentraten eingesetzt wird.

35 Geeignete Kohlenwasserstoffe sind Alkane mit vorzugsweise 6 bis 14 C-Atomen, Cycloalkane, die gegebenenfalls 1, 2, 3 oder 4 C₁-C₄-Alkylgruppen aufweisen und die vorzugsweise insgesamt 6 bis 14 C-Atome haben, aromatische Kohlenwasserstoffe wie

40

- Benzol, Naphthalin, Mono-, Di- und Tri-C₁-C₄-alkyl substituiertes Benzol, insbesondere Toluol, Xylole, Mesitylen, Cumol, sowie C₁-C₄-Alkyl substituiertes Naphthalin sowie Gemische der vorgenannten Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt sind insbesondere Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische mit einem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen von wenigstens 50 Gew.-% und insbesondere wenigstens 80 Gew.-%. Bevorzugt sind weiterhin Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, deren Siedepunkt bzw. deren minimale Siedetemperatur nach ASTM D86 wenigstens 150 °C, insbesondere 180 °C und speziell wenigstens 200 °C beträgt. Derartige Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sind dem Fachmann geläufig und im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Bezeichnungen Shellsol® A der Shell AG und unter der Bezeichnung Solvesso®, beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvesso® 100, Solvesso®150, Solvesso®150 ND, Solvesso®200, Solvesso®200 ND und Solvesso®200 S.
- 15 Zu den Alkylestern von Fettsäuren zählen insbesondere die C₁-C₆-Alkylester und speziell die Methylester aliphatischer gesättigter oder ungesättigter C₆-C₂₀-Monocarbonsäuren, insbesondere die Ester der Capronsäure, der Önanthsäure, der Caprylsäure, der Pelargonsäure, der Caprinsäure, der Undecansäure, der Laurinsäure, der Myristinsäure, der Palmitinsäure, der Stearinsäure, der Ölsäure oder der Palmitoleinsäure,
- 20 sowie Gemische von Fettsäure-C₁-C₆-alkylestern, insbesondere -methylestern, wie sie durch Umesterung nativer Triglyceride mit C₁-C₆-Alkanolen, speziell Methanol, erhalten werden, z. B. Sojaölmethylester, Rapsölmethylester, Palmitinsäuremethylester, Stearinsäuremethylester und Ölsäuremethylester und Gemischen davon.
- 25 Bevorzugt sind Kohlenwasserstofflösungsmittel.
- In den erfindungsgemäßen, nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentraten beträgt das Gewichtsverhältnis von aprotisch polarem organischem Lösungsmittel zu Kohlenwasserstofflösungsmittel vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 5 bis 5 : 1.
- 30 Die Gesamtmenge an organischem Lösungsmittel, d. h. aprotisch polarem organischen Lösungsmittel und Kohlenwasserstofflösungsmittel liegt typischerweise im Bereich von 200 bis 800 g/L und insbesondere im Bereich von 300 bis 600 g/L.
- 35 Weiterhin können die erfindungsgemäßen, nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate übliche Bestandteile enthalten, wie sie typischerweise in Emulsionskonzentraten herbizider Wirkstoffe verwendet werden. Hierzu zählen beispielsweise Antischaummittel und Konservierungsmittel. Vorzugsweise wird der Anteil dieser Bestandteile 5 Gew.-% und

insbesondere 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrats nicht überschreiten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate kann in
5 Analogie zur Herstellung konventioneller emulgierbarer Konzentrate erfolgen. Vorzugsweise wird man zunächst eine Lösung der wenigstens einen, 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung I in wenigstens einem Teil des aprotisch polaren Lösungsmittels herstellen. Gegebenenfalls erfolgt die Herstellung dieser Lösung unter Erwärmen, wobei man jedoch vorzugsweise Temperaturen von 80 °C nicht überschreitet.
10 In der Regel erfolgt die Herstellung der Lösung bei Umgebungstemperatur oder im Bereich von 10 bis 50 °C. Zu der so erhaltenen Lösung gibt man dann die weiteren Bestandteile der Formulierung, wobei man Dimethenamid bzw. Dimethenamid P in gelöster Form oder als Feststoff zugeben kann. Häufig wird man so vorgehen, dass man nacheinander das Kohlenwasserstofflösungsmittel, Dimethenamid bzw. Dimethenamid P,
15 die oberflächenaktiven Substanzen und gegebenenfalls weitere Bestandteile nacheinander zu der Lösung der Verbindung der Formel I in dem aprotisch polaren organischen Lösungsmittel gibt und die so erhaltene Mischung mit geeigneten Vorrichtungen homogenisiert, beispielsweise mittels geeigneter Rührer, Dissolver und dergleichen, bis eine klare homogene Mischung erhalten wird. Die Zugabe von Kohlenwasserstofflösungsmittel, Dimethenamid bzw. Dimethenamid P, der oberflächenaktiven Substanzen und gegebenenfalls weiterer Bestandteile sowie das Homogenisieren erfolgt typischerweise bei Umgebungstemperatur oder im Bereich von 10 bis 50 °C. Das
20 so erhaltene Wirkstoffkonzentrat kann dann in üblicher Weise konfektioniert und verpackt werden.

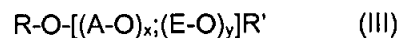
25 Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein wässriges Wirkstoffkonzentrat gemäß obiger Definition.

In den erfindungsgemäßen, wässrigen Wirkstoffkonzentraten liegen die Wirkstoffe der
30 Formel I und Dimethenamid in disperser Form, d. h. in Form fein verteilter Partikel vor. Der Begriff Partikel umfasst hier sowohl feste Wirkstoffpartikel als auch flüssige Wirkstofftröpfchen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass der überwiegende Anteil des wenigstens einen Wirkstoffs der Formel I in Form fester Wirkstoffpartikel vorliegt, wohingegen der überwiegende Anteil des Dimethenamids vermutlich in Form öliger Tröpfchen vorliegt. Die Teilchengröße der Wirkstoffpartikel (feste
35 Wirkstoffpartikel sowie Tröpfchen) wird typischerweise 50 µm, insbesondere 20 µm und speziell 10 µm nicht überschreiten (sog. d_{90} -Wert, d. h. derjenige Wert, den höchstens 10 Gew.-% der im Konzentrat enthaltenen Wirkstoffteilchen überschreiten). Die gewichtsmittlere Teilchengröße (sog. d_{50} -Wert) liegt typischerweise im Bereich von 0,1 bis

10 µm und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 5 µm. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf die mittels quasi elastische Lichtstreuung an verdünnten wässrigen Proben der Wirkstoffkonzentration bestimmten Werte (Verdünnungsrate 1 : 20 bis 1 : 200).

- 5 Erfindungsgemäß enthalten die wässrigen Wirkstoffkonzentrationen wenigstens eine nicht-ionische oberflächenaktive Substanz oder ein Gemisch davon mit wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Substanz. Die Gesamtkonzentration an oberflächenaktiven Substanzen, d. h. die Konzentration an nichtionischer oberflächenaktiver Substanz plus der gegebenenfalls vorhandenen anionischen oberflächenaktiven Substanzen, liegt erfindungsgemäß im Bereich von 10 bis 200 g/L, insbesondere im Bereich von 15 bis 150 g/L und speziell im Bereich von 20 bis 100 g/L. Sofern die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrationen ein Gemisch aus wenigstens einer nichtionischen oberflächenaktiven Verbindung mit wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von nichtionischer oberflächenaktiver Substanz zu anionischer oberflächenaktiver Substanz vorzugsweise 100 : 1 bis 10 : 1, insbesondere 50 : 1 bis 5 : 1.

- 20 Geeignete nichtionische oberflächenaktive Substanzen sind grundsätzlich alle zuvor bei den nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrationen genannten nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen, vorzugsweise nichtionische oberflächenaktive Substanzen aus der Gruppe der Poly(C₂-C₃-alkoxylate), beispielsweise Substanzen der Gruppen c.10. bis c.16, insbesondere nichtionische oberflächenaktive Substanzen der Gruppen c.10, c.11 und c.12. Hierunter besonders bevorzugt sind die Poly(ethoxylat-co-propoxylate) der Gruppen c.10. und c.11. Derartige Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben



- 30 worin
 R für C₁₀-C₂₂-Alkyl, C₈-C₂₂-Alkylphenyl, Mono-, Di- oder Tristyryl steht,
 R' für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Benzyl, Formyl oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl, insbesondere Wasserstoff, steht,
 A für CH(CH₃)CH₂ steht,
 35 E für CH₂CH₂ steht,
 x für eine Zahl im Bereich von 1 bis 30 insbesondere 1 bis 10 und
 y für eine Zahl im Bereich von 2 bis 50 insbesondere 2 bis 30 stehen.

Als nichtionische oberflächenaktive Substanzen sind insbesondere auch Ethylenoxid-propylenoxid-Copolymere geeignet, wie sie auch im Zusammenhang mit den nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentraten bereits genannt wurden, insbesondere die dort genannten Triblockcopolymere

5

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die nichtionische oberflächenaktive Substanz wenigstens eine nichtionische oberflächenaktive Substanz der Gruppen c.10 bis c.16. insbesondere der Gruppen c.10. und/oder c.11. und speziell wenigstens eine nichtionische oberflächenaktive Substanz der allgemeinen Formel III, sowie gegebenenfalls wenigstens ein EO/PO-Copolymer, speziell ein EO/PO-Blockcopolymer der zuvor beschriebenen Art. In dieser Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis von der wenigstens einen oberflächenaktiven Substanz der Gruppen c.10. bis c.16. zu dem/den EO/PO-Copolymer(en) typischerweise im Bereich von 100 : 1 bis 1 : 1 und speziell im Bereich von 50 : 1 bis 5 : 1.

15

Daneben kann das erfindungsgemäße wässrige Wirkstoffkonzentrat auch eine oder mehrere anionische oberflächenaktive Substanzen enthalten. Geeignete oberflächenaktive Substanzen sind grundsätzlich all diejenigen, die zuvor im Zusammenhang mit den nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentraten genannt wurden, insbesondere anionische oberflächenaktive Substanzen der Gruppen c.1 bis c.9. und speziell anionische oberflächenaktive Substanzen der Gruppe c.9.

20

Die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrate können zusätzlich noch weitere Stoffe enthalten, die nicht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Zielsetzung der Zusammensetzungen stehen, aber ihre Anwendbarkeit und/oder praktischen Eigenschaften verbessern. Beispiele hierfür sind insbesondere

25

- Viskositäts-Regler (Verdicker)
- Konservierungsmittel,
- 30 - Antischaummittel,
- Mittel zur Einstellung des pH-Werts,
- Frostschutzmittel.

30

Entsprechende Stoffe sind dem Fachmann geläufig. Die Gesamtmenge derartiger Stoffe wird in der Regel 10 Gew.-% (= ca.100 g/L), bezogen auf das Wirkstoffkonzentrat nicht überschreiten und liegt typischerweise im Bereich von 0.1 bis 10 Gew.-% (= 1 bis 100 g/L), bezogen auf das Gesamtgewicht der Wirkstoffkonzentrats.

35

44

Zu den Viskosität verändernden Additiven (Andicker) zählen insbesondere Verbindungen, die bekanntermaßen wässrigen Formulierungen ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d. h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand. Geeignet sind grundsätzlich alle für diesen Zweck in wässrigen Wirkstoffkonzentraten eingesetzte Verbindungen. Zu nennen sind beispielsweise anorganische Substanzen wie Bentonite oder Attapulgate (z. B. Attaclay® Firma Engelhardt), und organische Substanzen wie Polysaccharide und Heteropolysaccharide wie Xanthan Gum® (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) oder Vee-gum® (Firma R.T. Vanderbilt) zu nennen, wobei Xanthan-Gum® bevorzugt verwendet wird. Die Menge der die Viskosität verändernden Additive beträgt häufig 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wirkstoffkonzentrats.

Als geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise für diesen Zweck bekannte Silikonemulsionen (Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, Entschäumer vom Typ wässriger Wachsdispersio-nen, feste Entschäumer (sog. Compounds), fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht. Die Menge an Antischaummittel beträgt typischerweise 0,1 bis 3 Gew.-%, gerechnet als Schaumaktive Substanz und bezogen auf das Gesamtge-wicht des Wirkstoffkonzentrats.

Beispiele für Konservierungsmittel sind solche auf Basis von Isothiazolonen, beispie-lsweise Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie oder Kathon® MK der Firma Rohm & Haas. Die Menge an Konservierungsmitteln beträgt, sofern vorhanden, typischerweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wirkstoff-konzentrats.

Geeignete Frostschutzmittel sind flüssige Alkanole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Polyole, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin. Die Menge an Frostschutzmitteln beträgt, sofern vorhanden, in der Regel 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wirkstoffkonzentrats.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrate kann in Ana-logie zu bekannten Verfahren zur Herstellung von Suspensionskonzentraten oder Suspo-Emulsionskonzentraten, die wenigstens zwei unterschiedliche Wirkstoffe enthal-ten, erfolgen.

Hierzu wird man in der Regel so vorgehen, dass man eine wässrige Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs der Formel I und getrennt hiervon eine wässrige Suspen-sion oder Emulsion von Dimethenamid herstellt und die beiden Suspensionen bzw. die

Suspension mit der Emulsion zum erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrat vereinigt. Die Herstellung der Suspensionen der Verbindungen I kann ebenso wie die Herstellung der Suspensionen bzw. Emulsionen des Dimethenamids in Analogie zur Herstellung wässriger Suspensionskonzentrate von organischen Pflanzenschutzwirkstoffen erfolgen.

Beispielsweise kann man eine erste wässrige Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs der Formel I herstellen, indem man zunächst eine wässrige Aufschlämmung des wenigstens einen Wirkstoffs der Formel I herstellt und anschließend auf die gewünschte Teilchengröße vermahlt. In der Regel enthält die wässrige Aufschlämmung einen Teil der im Konzentrat enthaltenen oberflächenaktiven Substanzen, beispielsweise ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymer und gegebenenfalls eine anionische oberflächenaktive Substanz, sowie gegebenenfalls Entschäumer und gegebenenfalls einen Teil oder die Gesamtmenge des Frostschutzmittels. Der so erhaltenen wässrigen Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs I können dann Wasser und weitere Bestandteile, beispielsweise die Restmenge an Frostschutzmittel, Verdicker und Biozid zugesetzt werden, wobei die Zugabe der Hilfsstoffe typischerweise in Form einer wässrigen Lösung erfolgt.

Die Herstellung der wässrigen Emulsion bzw. Suspension des Dimethenamids kann in an sich bekannter Weise in Analogie zur Herstellung von wässrigen Konzentraten des Dimethenamids erfolgen. Häufig wird man so vorgehen, dass man zunächst eine wässrige Lösung, die wenigstens einen Teil der oberflächenaktiven Substanzen, insbesondere wenigstens eine oberflächenaktive Substanz der Formel III enthält, vorlegt und hierin Dimethenamid, gegebenenfalls unter Erwärmen suspendiert bzw. emulgiert. Die wässrige Vorlage kann zusätzlich einen Teil oder die Gesamtmenge der weiteren Bestandteile des wässrigen Wirkstoffkonzentrats, beispielsweise Verdicker, Biozid, einen Teil des Frostschutzmittels und gegebenenfalls Entschäumer enthalten.

Anschließend werden die Suspension des wenigstens einen Wirkstoffs der Formel I mit der wässrigen Suspension bzw. Emulsion des Dimethenamids unter Durchmischung vereinigt, beispielsweise unter Rühren, wobei man die fertige Formulierung erhält. Selbstverständlich ist es möglich, im Anschluss daran, einen Teil der optionalen Zusätze, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung, zuzugeben.

Die erfindungsgemäßen nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrate, ebenso wie die erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrate, eignen sich in an sich bekannter Weise zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate eignen sich insbesondere zur Bekämpfung von unerwünschtem

46

Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Getreide, z. B. Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Hirse und Triticale, sowie Mais wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

5

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

- 10 Darüber hinaus können die Wirkstoffkonzentrate auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

- 15 Die Applikation der Wirkstoffkonzentrate erfolgt in der Regel in Form einer wässrigen Spritzbrühe. Hierzu werden die erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate, abhängig von der Aufwandmenge, auf ein Vielfaches ihres Volumens, beispielsweise auf das 10- bis 10000-fache, insbesondere auf das 20- bis 1000-fache mit Wasser verdünnt. Die Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe liegt dann typischerweise im Bereich von 10 mg/l bis 10 g/l.

20

- Die Applikation kann im Vorauf-, im Nachaufverfahren oder zusammen mit dem Saatgut einer Kulturpflanze erfolgen. Es besteht auch die Möglichkeit, die in den Wirkstoffkonzentraten enthaltenen Wirkstoffe der Formeln I und Dimethenamid bzw. Dimethenamid P dadurch zu applizieren, dass man unter Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentrate Saatgut einer Kulturpflanze mit einer wässrigen Verdünnung der Wirkstoffkonzentrate behandelt und das so behandelte Saatgut ausbringt. Sind die in den erfindungsgemäßen Wirkstoffkonzentraten enthaltenen Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die unter Verwendung der Wirkstoffkonzentrate hergestellten Applikationsformen mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, dass die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

- 35 Die Aufwandmengen, bezogen auf die Gesamtmenge an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a. S.).

- Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Wirkstoffkonzentrate vor dem Ausbringen mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden, beispielsweise im Tank-Mix. Beispielsweise kommen als
- 5 Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, (Het)-Aryloxyalkansäure und deren Derivate, Benzoessäure und deren Derivate, Benzothiadiazinone, 2-Aroyl-1,3-cyclohexandione, 2-Hetaroyl-1,3-cyclohexandione, Hetaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, Meta-CF₃-phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chlor-
- 10 acetanilide, Cyclohexenonoximether-Derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- oder Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester,
- 15 Phenylessigsäure und deren Derivate, Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.
- 20 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Wirkstoffkonzentrate vor dem Ausbringen auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln zu vermischen und gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.
- 25

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung und sind nicht einschränkend zu verstehen.

30

Einsatzmaterialien:

- Topramezone (Wirkstoff der Formel I, worin R¹ und R⁵ jeweils für Methyl stehen, R² für 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl steht, R³ Methylsulfonyl bedeutet, R⁴ und R⁶ für
- 35 Wasserstoff stehen);
- Dimethenamid P
- Emulgator 1: Gemisch aus Calciumdodecylbenzolsulfonat, Castoröl-Ethoxylat, EO/PO-Triblockcopolymer und dem Phosphatester eines Fettalkohols mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Substanzen von ≥ 85 Gew.-%.

48

- Emulgator 2: EO/PO-Triblockcopolymer mit einem Molekulargewicht von 6500 und einem Propylenoxid-Anteil von 50 Gew.-%.
- Emulgator 3: Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts
- 5 - Emulgator 4: Gemisch von Poly(ethoxylat-co-propoxylaten) von Tristyrylphenol
- Verdicker: Xanthan-Gum
- Entschäumer: Handelsübliche Polydimethylsiloxan-Füllstoff-Emulsion (Wacker Silikon SRE-PFL) (Aktivgehalt 20 Gew.-%)
- Mikrobiozid: Formulierung, enthaltend Gemisch aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on, Aktivgehalt 5 Gew.-% (Aktizide MBS der Thor
- 10 Chemie GmbH).
- Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel: Aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Gehalt aromatischer Verbindungen von wenigstens 99 Gew.-% und einer Mindestsiedetemperatur, bestimmt nach ASTM 86 bis 99, im Bereich von 235 bis
- 15 248 °C und einer maximalen Siedetemperatur im Bereich von 290 bis 305 °C (Solvesso® 200 der Exxon Mobil)

Beispiel 1: Herstellung eines nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrats

- 20 In einem Rührkessel legte man 219 g N-Methylpyrrolidon vor und gab hierzu 32 g Topramezone und rührte, bis man eine klare, homogene Mischung erhielt. Hierzu gab man nacheinander unter Rühren 219 g Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, 32 g Topramezone und 112 g Emulgator 1 und rührte, bis die Mischung homogen war. Die erhaltene Mischung war eine rötlich-braune Flüssigkeit, die 538 g/L
- 25 Dimethenamid P und etwa 32 g/L Topramezone enthielt.

- Die Dichte, bestimmt bei 20 °C, lag bei etwa 1,11 bis 1,12 g/cm³. Die Viskosität, bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter nach der OECD Testvorschrift 114 lag bei etwa 20 bis 35 mPa·s. Die Probe wies nach zweiwöchiger Lagerung bei
- 30 54 °C keine sichtbaren Veränderungen auf. Die Schaumhöhe einer 0,3 gew.-%igen Verdünnung, bestimmt nach Ross-Miles (ASTM-D 1173 53) betrug nicht mehr als 30 mm. Die Emulsionsstabilität nach CIPAC MT lag bei 36,3.

Beispiel 2: Herstellung eines nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrats

- 35 In einem Rührkessel legte man 219 g Dimethylsulfoxid vor und gab hierzu 32 g Topramezone und rührte, bis man eine klare, homogene Mischung erhielt. Hierzu gab man nacheinander unter Rühren 219 g Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, 32 g Topramezone und 112 g Emulgator 1 und rührte, bis die Mischung homo-

49

gen war. Die erhaltene Mischung war eine rötlich-braune Flüssigkeit, die 538 g/L Dimethenamid P und etwa 32 g/L Topramezone enthielt.

5 Die Dichte, bestimmt bei 20 °C, lag bei etwa 1,11 bis 1,12 g/cm³. Die Viskosität, bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter nach der OECD Testvorschrift 114 lag bei etwa 20 bis 35 mPa·s. Die Probe wies nach zweiwöchiger Lagerung bei 54 °C keine sichtbaren Veränderungen auf. Die Schaumhöhe einer 0,3 gew.-%igen Verdünnung, bestimmt nach Ross-Miles (ASTM-D 1173 53) betrug nicht mehr als 30 mm.

10

Beispiel 3: Herstellung eines nicht-wässrigen Wirkstoffkonzentrats

15 In einem Rührkessel legte man 219 g N-Methylpyrrolidon vor und gab hierzu 32 g Topramezone und rührte, bis man eine klare, homogene Mischung erhielt. Hierzu gab man nacheinander unter Rühren 219 g Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, 32 g Topramezone und 112 g eines Gemischs aus Calcium-Dodecylbenzol-sulfonat und Emulgator 5 im Gewichtsverhältnis 1:1 und rührte, bis die Mischung homogen war. Die erhaltene Mischung war eine rötlich-braune Flüssigkeit, die 538 g/L Dimethenamid P und etwa 32 g/L Topramezone enthielt.

20

Die Dichte, bestimmt bei 20 °C, lag bei etwa 1,11 bis 1,12 g/cm³. Die Viskosität, bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter nach der OECD Testvorschrift 114 lag bei etwa 20 bis 35 mPa·s.

25 Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen wässrigen Wirkstoffkonzentrats

1. In einem Rührgefäß legte man 400 g entmineralisiertes Wasser vor und gab hierzu nacheinander 60 g 1,2 Propylenglykol, 20 g Emulgator 3 und 166,7 g einer 18 gew.-%igen, wässrigen Lösung des Emulgators 2. Man rührte bis eine homogene klare Lösung erhalten wurde und gab dann hierzu nacheinander 343,9 g 30 technisches Topramezone mit einem Topramezone-Gehalt von 97,7 Gew.-% und 1 g Entschäumer. Man kühlte die so erhaltene Suspension auf etwa 15 °C und leitete sie dann durch eine Rotor-/Statormühle und anschließend unter Kühlung durch eine Kugelmühle, bis die gewünschte Teilchengrößenverteilung erreicht 35 war. Man erhielt auf diese Weise eine wässrige Topramezone-Suspension, worin 80 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 2 µm aufwiesen.

2. In einem Rührgefäß legte man 10 g 1,2 Propylenglykol und 119,4 g entmineralisiertes Wasser vor und gab dann unter Rühren nacheinander 3 g Verdicker und



anschließend 2 g des Mikrobiozids. Anschließend gab man die so erhaltene Lösung unter Rühren zu der in Schritt 1 erhaltenen Suspension und gab hiernach weitere 4 g des Entschäumers unter Rühren zu. Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Suspension, die etwa 336 g/L Topramezone enthielt und die eine Viskosität, bestimmt nach OECD 114, von etwa 60 bis 100 mPa·s aufwies. Die Teilchengrößenverteilung war durch einen d_{90} -Wert von $\leq 3,5 \mu\text{m}$ und einem d_{50} -Wert von $\leq 1,3 \mu\text{m}$ charakterisiert.

3. Zu 285,7 g entmineralisiertem Wasser gab man unter Rühren 44,4 g 1,2-Propylenglykol, 44,4 g des Emulgators 3 und 66,6 g einer 2 gew.-%igen, wässrigen Lösung des Verdickers, die 1,6 Gew.-% des Biozids enthielt. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren bei 23 °C 561 g Dimethenamid P und rührte so lange, bis man eine stabile Emulsion erhielt. Zu der so erhaltenen Emulsion gab man anschließend 107,6 g der in Schritt 2 erhaltenen Suspension und rührte weitere 10 Minuten.

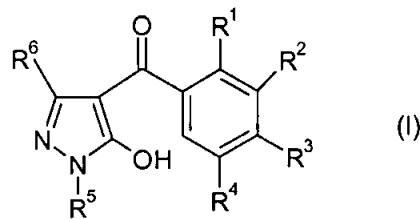
Auf diese Weise erhielt man eine wässrige Suspo-Emulsion, die einen Gehalt an Dimethenamid-P von etwa 538 g und einen Gehalt an Topramezone von etwa 32 g/L aufwies. Die Dichte lag bei etwa 1,11 g/cm³. Die Viskosität, bestimmt mit einem Rotationsviskosimeter nach der OECD-Testvorschrift 114 lag bei etwa 70 bis 90 mPa·s. Der d_{90} -Wert lag unterhalb 7 μm und der d_{50} -Wert lag unterhalb 1,5 μm . Der pH-Wert einer etwa 1 gew.-%igen Verdünnung in entmineralisiertem Wasser lag im Bereich von etwa 2,5 bis 4,5.

SL

Patentansprüche

1. Nicht-wässriges Wirkstoffkonzentrat, enthaltend

- 5 a) 10 bis 100 g/L mindestens einer 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung der Formel I



worin

- 10 R¹, R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Halogenmethyl, Methoxy, Halogenmethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl stehen;
- 15 R² für einen 5-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der unsubstituiert ist oder 1, 2, 3 oder 4 Substituenten trägt, die unter Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und C₁-C₄-Alkylthio ausgewählt sind;
- R⁴ Wasserstoff, Halogen oder Methyl bedeutet;
- 20 R⁵ C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkylmethyl bedeutet; und
- R⁶ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht;
- oder eines seiner landwirtschaftlich verwendbaren Salze,
- 25 b) 200 bis 700 g/L 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid, und
- 30 c) 10 bis 200 g/L mindestens einer oberflächenaktiven Substanz S, die ausgewählt ist unter einem Gemisch wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Substanz und wenigstens einer nichtionischen oberflächenaktiven Substanz,
- wobei die Bestandteile a), b) und c) in einem organischen Lösungsmittelgemisch gelöst vorliegen, das zu wenigstens 95 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, aus



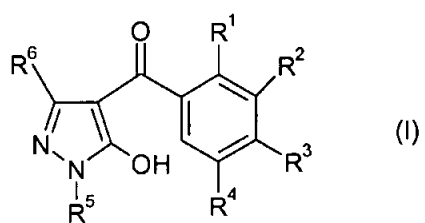
- d1) wenigstens einem aprotisch polaren organischen Lösungsmittel, das eine Mischbarkeit mit Wasser bei 25 °C und 1 bar von wenigstens 50 g/l aufweist, und
- d2) wenigstens einem organischen Lösungsmittel, das in Wasser bei 25 °C und 1 bar eine Löslichkeit von weniger als 5 g/l aufweist, besteht.
- 5
2. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 1, worin das organische Lösungsmittelgemisch 200 bis 800 g/L der Formulierung ausmacht.
- 10 3. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 1 oder 2, worin das aprotisch polare, organische Lösungsmittel ausgewählt ist unter Dimethylsulfoxid, Sulfolan, den Amidinen, N-C₁-C₄-Alkylamiden und N,N-Di-(C₁-C₄-alkyl)amiden aliphatischer Monocarbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen, N-C₁-C₄-Alkylactamen und deren Gemischen.
- 15 4. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 3, worin das aprotisch polare, organische Lösungsmittel ausgewählt ist unter Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon und deren Gemischen.
- 20 5. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Gewichtsverhältnis von aprotisch polarem Lösungsmittel und Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel im Bereich von 5 : 1 bis 1 : 5 liegt.
- 25 6. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die anionische oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist unter Verbindungen, die wenigstens eine SO₃-Gruppe oder eine PO₄-Gruppe und wenigstens einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 24 C-Atomen aufweisen.
- 30 7. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die nicht-ionische oberflächenaktive Substanz als Hauptbestandteil wenigstens eine Poly-C₂-C₃-alkylenglykolether-Verbindung umfasst.
8. Wässriges Wirkstoffkonzentrat, enthaltend
- 35 a) 10 bis 100 g/L mindestens einer 4-Benzoyl-substituierten Pyrazolverbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert,

- b) 200 bis 700 g/L 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid, und
- c) 10 bis 200 g/L mindestens einer oberflächenaktiven Substanz S, die ausgewählt ist unter nichtionischen oberflächenaktiven Substanzen und deren Gemischen mit wenigstens einer anionischen oberflächenaktiven Substanz,
- wobei die Bestandteile a) und b) in einem wässrigen Verdünnungsmittel in disperser Form vorliegen.
9. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 8, wobei die nichtionische oberflächenaktive Substanz als Hauptbestandteil eine Verbindung der Formel III enthält
- $$\text{R-O-}[(\text{A-O})_x;(\text{E-O})_y]\text{R}' \quad (\text{III})$$
- worin
- R für C₁₀-C₂₂-Alkyl, C₈-C₂₂-Alkylphenyl, Mono-, Di- oder Tristyryl steht,
- R' für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Benzyl, Formyl oder C₁-C₁₀-Alkylcarbonyl steht,
- A für CH(CH₃)CH₂ steht,
- E für CH₂CH₂ steht,
- x für eine Zahl im Bereich von 1 bis 30 und
- y für eine Zahl im Bereich von 2 bis 50 stehen.
10. Wirkstoffkonzentrat nach Anspruch 9, wobei die nichtionische oberflächenaktive Substanz zusätzlich wenigstens ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer umfasst.
11. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Gewichtsverhältnis von Verbindung I zu 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid im Bereich von 1:5 bis 1:50 liegt.
12. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 2-Chlor-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acetamid in Form seines (S)-Enantiomers oder in Form einer nicht-racemischen Mischung der beiden Enantiomere mit einem Enantiomeren-Überschuss des S-Enantiomers von wenigstens 80 %.

59

13. Wirkstoffkonzentrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Formel I R^1 und R^5 jeweils Methyl bedeuten, R^2 für 4,5-Dihydroisoxazol-3-yl steht, R^4 Methylsulfonyl bedeutet und R^6 Wasserstoff bedeutet.
- 5 14. Verwendung eines Wirkstoffkonzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.
- 10 15. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Spritzbrühe durch Verdünnen eines Wirkstoffkonzentrats nach einem der Ansprüche 1 bis 13 herstellt und diese auf Pflanzen, deren Samen und/oder deren Lebensraum einwirken lässt.
- 15 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man die Blätter der unerwünschten Pflanzen mit der wässrigen Spritzbrühe behandelt.

SS

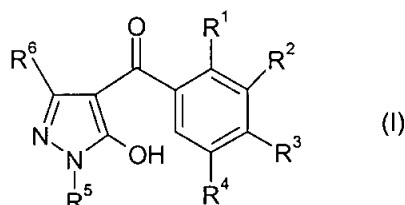


CONCENTRADOS NO ACUOSOS DE PRINCIPIOS ACTIVOS CON EFECTO HERBICIDA

Descripción

La presente invención se refiere a concentrados de principios activos con efecto herbicida, que contienen

- a) por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoílo en la posición 4, de fórmula I



en la que

R¹, R³, independientemente el uno del otro, representa hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo, metoxi, halometoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo;

R² representa un resto heterocíclico de 5 miembros que no está sustituido o porta 1, 2, 3, ó 4 sustituyentes que están seleccionados de entre halógeno, alquilo-C₁-C₆, alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄, haloalcoxi-C₁-C₄ y alquil-C₁-C₄-tio;

R⁴ significa hidrógeno, halógeno o metilo;

R⁵ significa alquilo-C₁-C₆, cicloalquilo-C₃-C₆ o cicloalquil-C₃-C₆-metilo; y

R⁶ representa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄;

o una de sus sales utilizables en agricultura; y

- b) 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida (dimetenamida).

La invención también se refiere al uso de tales concentrados de principios activos para combatir crecimiento vegetal indeseable, en particular, para combatir plantas dañinas herbáceas.

Para llevar a cabo una agricultura tecnificada de forma eficiente y rentable y para asegurar una calidad uniforme del producto, son necesarios los cultivos puros de las plantas útiles de interés agrícola. La sensibilidad selectiva de diferentes grupos de plantas frente a determinados inhibidores del metabolismo o a otros venenos celulares

58

puede aprovecharse para combatir selectivamente el crecimiento indeseable de plantas extrañas (población por plantas dañinas) en las áreas agrícolas útiles. Aquí es fundamentalmente deseable aumentar tanto el efecto absoluto como la especificidad de los principios activos (herbicidas) usados contra las plantas dañinas.

Puede lograrse un aumento de la especificidad, así como dentro de ciertos límites el efecto absoluto, por el uso de combinaciones de varios principios activos específicos, que atacan en diferentes puntos del metabolismo de las plantas meta. En este caso, se habla de sinergismo (ocasionalmente también de efectos hiperaditivos) cuando el efecto de la combinación es notablemente mayor que la suma de los efectos individuales.

Se conoce el efecto herbicida de compuestos pirazólicos sustituidos por benzoilo en la posición 4, de fórmula I, de los documentos WO 96/26206 y WO 98/31681.

El efecto herbicida de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metil-etil)acetamida, que también se denomina dimetenamida, es conocido del documento GB 2,114,566. En el caso de la dimetenamida, se trata de una mezcla de cuatro estereoisómeros, debido a la presencia de dos elementos quirales (eje quiral a lo largo del enlace entre la posición 3 del anillo tiofénico y el átomo de N del grupo amídico, así como un centro de asimetría en el carbono 1 del grupo 2-metoxi-1-metiletilo). Los estereoisómeros de la dimetenamida que por el átomo de carbono asimétrico del grupo 2-metoxi-metiletilo presentan configuración S, también son denominados isómero S o, en su caso, dimetenamida P.

Del documento WO 99/65314 se conoce que la aplicación en conjunto de compuestos pirazólicos sustituidos por benzoilo en la posición 4, de fórmula I, con dimetenamida conduce a un efecto herbicida aumentado en comparación con la aplicación de los compuestos individuales. Allí no se describen formulaciones que contengan ambos principios activos.

No en último lugar, por razones de practicabilidad son deseables las formulaciones que contienen tanto un compuesto pirazólico sustituido por benzoilo en la posición 4, de fórmula I, como una dimetenamida, en forma lo más concentrada posible. Aquí deben solucionarse una serie de problemas, en particular, cuando la formulación contiene los principios activos en forma concentrada. Como tales concentrados de principios activos normalmente se diluyen con agua antes de su aplicación, debe estar garantizado que los concentrados puedan diluirse sin problemas con agua y que en la dilución acuosa obtenida los principios activos se encuentren

58

distribuidos de forma lo más uniforme posible. Sin embargo, con frecuencia justamente formulaciones concentradas de principios activos (concentrados de principios activos) en el almacenamiento prolongado tienden a la separación de fases y/o al desprendimiento de sustancias sólidas. De esta manera, al diluir con agua, entonces se produce una distribución no uniforme de los principios activos en la dilución acuosa y/o se producen inexactitudes en la dosificación de los principios activos, por lo que con frecuencia se pierde el efecto hiperaditivo deseado.

Por ello, la presente invención se basa en el objetivo de proveer una formulación para una mezcla de compuestos pirazólicos sustituidos por benzoílo en la posición 4, de fórmula I, tal como se los define al comienzo de la descripción, con dimetenamida, que contiene ambos principios activos en forma lo más concentrada posible.

Conforme a un primer objeto de la presente invención, se alcanzan este y otros objetivos mediante un concentrado no acuoso de principios activos que está compuesto de

- a) 10 a 100 g/l, en particular, de 20 a 50 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoílo en la posición 4, de fórmula I, tal como se lo define anteriormente, o de una de sus sales utilizables en agricultura,
- b) 200 a 700 g/l, en particular, de 400 a 600 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida, y
- c) 10 a 200 g/l, en particular, de 20 a 100 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre una mezcla de por lo menos una sustancia o compuesto superficieactivo aniónico y por lo menos una sustancia o compuesto superficieactivo no aniónico,

encontrándose los componentes a), b) y c) disueltos en una mezcla de disolventes orgánicos, que en por lo menos el 95% en peso, en particular, en por lo menos el 99% en peso respecto a la mezcla de disolventes, está compuesto de

- d1) por lo menos un disolvente aprótico polar orgánico, que presenta una miscibilidad con agua de por lo menos 50 g/l a 25°C y 1 bario, y
- d2) por lo menos un disolvente orgánico que presenta una solubilidad en agua menor de 5 g/l, en particular, menor de 1 g/l a 25°C y 1 bario.

Tales concentrados no acuosos de principios activos son particularmente estables en el almacenamiento y pueden diluirse sin problemas con agua hasta la concentración deseada para su aplicación. Además, las preparaciones acuosas de

principios activos preparadas a partir de los concentrados no acuosos de principios activos presentan una baja formación de espuma (determinada según Ross-Miles). Además, las preparaciones acuosas de principios activos obtenidas son especialmente resistentes contra la separación de mezclas (determinado según CIPAC MT). Además, sorprendentemente, en la aplicación de los concentrados no acuosos de principios activos conformes a la invención se observa un efecto herbicida aumentado, en comparación con la aplicación en conjunto de formulaciones separadas de principios activos de la fórmula I y de dimetenamida.

Conforme a un segundo objeto de la presente invención, los objetivos antes mencionados también se alcanzan mediante un concentrado acuoso de principios activos que contiene

- a) de 10 a 100g/l, en particular, de 20 a 50 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoílo en la posición 4, de fórmula I, tal como se define anteriormente,
 - b) de 200 a 700 g/l, en particular, de 400 a 600 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida, y
 - c) de 10 a 200 g/l, en particular, de 20 a 100 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre sustancias superficieactivas no iónicas y sus mezclas con sustancias superficieactivas aniónicas,
- encontrándose los componentes a) y b) en forma dispersada en un diluyente acuoso.

También las composiciones acuosas de principios activos conformes a la invención son estables en el almacenamiento prolongado, también a temperatura elevada, y pueden diluirse sin problemas con agua para obtener la concentración deseada para su aplicación. Además se destacan por un bajo contenido de hidrocarburos orgánicos volátiles.

Aquí y en lo sucesivo, alquilo y los restos alquilo en alquilcarbonilo, alcoxi, alquiltio y alquilfenilo significan restos de hidrocarburo lineales o ramificados, saturados. Alquenilo por tanto representa restos de hidrocarburo lineales o ramificados que son monoinsaturados. Haloalquilo, así como los restos de haloalquilo en haloalcoxi, representan restos alquilo lineales o ramificados en los que están reemplazados 1 ó varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4, 5 ó también todos los átomos de hidrógeno por halógenos, en particular, por cloro o flúor. Fenilalquilo representa un resto fenilo que está unido al resto de la molécula a través de un grupo alquilo. Cicloalquilo representa restos de hidrocarburos cíclicos saturados. El sufijo C_n-C_m

60

respectivamente indica el número posible de átomos de carbono.

Son ejemplos: alquilo como alquilo-C₁-C₄, como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo y 1,1-dimetiletilo, además alquilo-C₁-C₆, que además de los restos nombrados para alquilo-C₁-C₄ también puede representar pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-di-metilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo, así como restos alquilo de cadena más larga, como n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, isononilo, 2-etilhexilo, n-decilo, isodecilo, 2-propilheptilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, pentadecilo, laurilo, miristilo, palmitilo, estearilo, behenilo, y similares.

Alquilcarbonilo representa un resto alquilo tal como se lo nombró anteriormente, enlazado a través de un grupo carbonilo.

Alcoxi representa un resto alquilo tal como se lo define anteriormente, enlazado a través de oxígeno, en particular, alcoxi-C₁-C₄ como metoxi, etoxi, propoxi, 1-metiletoxi, butoxi, 1-metilpropoxi, 2-metilpropoxi y 1,1-dimetiletoxi.

Haloalquilo representa un resto alquilo tal como se lo define anteriormente, en el que uno o varios, por ejemplo 1, 2, 3, 4 ó 5 ó todos los átomos de hidrógeno están reemplazados por halógenos, en particular, por flúor o cloro. Son ejemplos: fluorometilo, clorometilo, trifluorometilo, difluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, 2-flúor-1-metiletilo, 2,2,2-trifluor-1-metiletilo, etc.

Cicloalquilo representa un resto de hidrocarburo cíclico saturado, como por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo.

Fenilalquilo representa un resto fenilo enlazado a través de un grupo alquilo, como por ejemplo bencilo, 1- ó 2-feniletilo.

Restos heterocíclicos de 5 miembros son ciclos saturados, semisaturados o aromáticos que presentan 5 átomos de anillo (miembros de anillo) y que además de los átomos de carbono presentan uno o más, por ejemplo 1, 2, 3 ó 4 heteroátomos como miembros de anillo, en particular, 1 ó 2 heteroátomos, estando seleccionados los heteroátomos preferentemente de entre O, S y N. Son ejemplos: 2-tetrahidrofurano, 3-tetrahidrofurano, 2-tetrahidrotieno, 3-tetrahidrotieno, 2-pirrolidinilo, 3-pirrolidinilo, 3-isoxazolidinilo, 4-isoxazolidinilo, 5-isoxazolidinilo, 3-isotiazolidinilo, 4-isotiazolidinilo, 5-isotiazolidinilo, 3-pirazolidinilo, 4-pirazolidinilo, 5-pirazolidinilo, 2-oxazolidinilo, 4-oxazolidinilo, 5-oxazolidinilo, 2-tiazolidinilo, 4-tiazolidinilo, 5-tiazolidinilo,

2-imidazolidinilo, 4-imidazolidinilo, 1,2,4-oxadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-oxadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-3-ilo, 1,2,4-tiadiazolidin-5-ilo, 1,2,4-triazolidin-3-ilo, 1,3,4-oxadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-tiadiazolidin-2-ilo, 1,3,4-triazolidin-2-ilo, 2,3-dihidrofur-2-ilo, 2,3-dihidrofur-3-ilo, 2,4-dihidrofur-2-ilo, 2,4-dihidrofur-3-ilo, 2,3-dihidrotien-2-ilo, 2,3-dihidrotien-3-ilo, 2,4-dihidrotien-2-ilo, 2,4-dihidrotien-3-ilo, 2-pirrolin-2-ilo, 2-pirrolin-3-ilo, 3-pirrolin-2-ilo, 3-pirrolin-3-ilo, 2-isoxazolin-3-ilo, 3-isoxazolin-3-ilo, 4-isoxazolin-3-ilo, 2-isoxazolin-4-ilo, 3-isoxazolin-4-ilo, 4-isoxazolin-4-ilo, 2-isoxazolin-5-ilo, 3-isoxazolin-5-ilo, 4-isoxazolin-5-ilo, 2-isotiazolin-3-ilo, 3-isotiazolin-3-ilo, 4-isotiazolin-3-ilo, 2-isotiazolin-4-ilo, 3-isotiazolin-4-ilo, 4-isotiazolin-4-ilo, 2-isotiazolin-5-ilo, 3-isotiazolin-5-ilo, 4-isotiazolin-5-ilo, 2,3-dihidropirazol-1-ilo, 2,3-dihidropirazol-2-ilo, 2,3-dihidropirazol-3-ilo, 2,3-dihidropirazol-4-ilo, 2,3-dihidropirazol-5-ilo, 3,4-dihidropirazol-1-ilo, 3,4-dihidropirazol-3-ilo, 3,4-dihidropirazol-4-ilo, 3,4-dihidropirazol-5-ilo, 4,5-dihidropirazol-1-ilo, 4,5-dihidropirazol-3-ilo, 4,5-dihidropirazol-4-ilo, 4,5-dihidropirazol-5-ilo, 2,3-dihidrooxazol-2-ilo, 2,3-dihidrooxazol-3-ilo, 2,3-dihidrooxazol-4-ilo, 2,3-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 3,4-dihidrooxazol-5-ilo, 3,4-dihidrooxazol-2-ilo, 3,4-dihidrooxazol-3-ilo, 3,4-dihidrooxazol-4-ilo, 2-furilo, 3-furilo, 2-tienilo, 3-tienilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 3-pirazolilo, 4-pirazolilo, 5-pirazolilo, 2-oxazolilo, 4-oxazolilo, 5-oxazolilo, 2-tiazolilo, 4-tiazolilo, 5-tiazolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 1,2,4-oxadiazol-3-ilo, 1,2,4-oxadiazol-5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3-ilo, 1,2,4-tiadiazol-5-ilo, 1,2,4-triazol-3-ilo, 1,3,4-oxadiazol-2-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2-ilo, 1,3,4-triazol-2-ilo, pirrol-1-ilo, pirazol-1-ilo, imidazol-1-ilo, 1,2,3-triazol-1-ilo y 1,2,4-triazol-1-ilo.

La presente invención particularmente se refiere a concentrados de principios activos de compuestos de fórmula I en la que R^1 y R^3 , independientemente el uno del otro, preferentemente representan halógeno, metilo, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo. R^2 particularmente representa un resto seleccionado de entre tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-ilo y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, estando los restos antes nombrados no sustituidos o estando sustituidos de la forma indicada anteriormente y en particular, no estando sustituidos o pudiendo portar 1 ó 2 grupos metilo como sustituyentes. En particular, R^2 está seleccionado de entre isoxazol-5-ilo, 3-metilisoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 5-metil-4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 5-etil-4,5-dihidroisoxazol-3-ilo o 4,5-dimetil-4,5-dihidroisoxazol-3-ilo. R^4 en particular

representa hidrógeno. R⁵ en particular representa metilo. R⁶ en particular representa hidrógeno o metilo. Especialmente, R¹ representa cloro, metilo o metilsulfonilo, R² representa hidrógeno o 4,5-dihidro-isoxazol-3-ilo, R³ representa cloro o metilsulfonilo, R⁴ representa hidrógeno, R⁵ representa metilo y R⁶ representa hidrógeno o metilo.

En una realización de especialmente preferida de la invención, los concentrados de principios activos contienen un compuesto de fórmula I en el que R¹ significa metilo, R² significa 4,5-dihidro-isoxazol-3-ilo, R³ significa metilsulfonilo, R⁴ significa hidrógeno, R⁵ significa metilo y R⁶ significa hidrógeno, es decir, el componente a) es 4-[2-metil-3-(4,5-dihidroisoxazol-3-il)-4-metilsulfonil-benzoil]-1-metil-5-hidroxi-1H-pirazol (nombre común: topramezone).

El componente b) de los concentrados de principios activos conformes a la invención puede añadirse en forma de mezcla racémica de diastereómeros o en forma de una mezcla que contiene uno, dos o tres de los cuatro diastereómeros en forma enriquecida. En particular, como componente se prefieren el llamado „isómero S” de dimetenamida, es decir, dimetenamida P, así como mezclas de los estereoisómeros de este compuesto, que preponderantemente están compuestos de 1S-2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida. Entre éstos, como componente b) particularmente se prefieren dimetenamida-P pura o mezclas de los estereoisómeros de este compuesto, en los que la relación del “isómero S”(dimetenamida P, es decir, estereoisómeros de la dimetenamida con configuración S en el átomo de carbono asimétrico del grupo 2-metoxi-1-metiletil) respecto al “isómero R” (estereoisómeros con configuración R en el átomo de carbono asimétrico de este grupo) por lo menos asciende a 8:2 y en particular a por lo menos 9:1.

Los concentrados no acuosos de principios activos conformes a la invención, además de los principios activos de fórmula I y dimetenamida o, en su caso, dimetenamida P, contienen por lo menos una sustancia superficieactiva que es apropiada para estabilizar las gotitas de principio activo-disolvente en el diluyente acuoso, que se forman por la dilución con agua. Conforme a la invención, aquí se trata de una mezcla de por lo menos una sustancia superficieactiva aniónica y por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica. La relación ponderal de la sustancia superficieactiva aniónica que es por lo menos una, respecto de la sustancia superficieactiva no iónica que es por lo menos una típicamente se encuentra en el intervalo de entre 1 : 10 y 10 : 1.

Como sustancias superficieactivas aniónicas, en principio son apropiadas todas las sustancias superficieactivas aniónicas que típicamente se usan para estabilizar

emulsiones acuosas de aceite en agua. Aquí normalmente se trata de compuestos orgánicos que presentan un resto hidrófobo, típicamente un resto de hidrocarburo con 6 a 40, frecuentemente con 6 a 30 y particularmente con 8 a 22 átomos de carbono y por lo menos un grupo funcional que en medio acuoso se encuentra en forma aniónica, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato, hidrogenofosfato, o dihidrogenofosfato. Dado el caso, las sustancias superficieactivas aniónicas adicionalmente presentan un grupo de éter polialquilénico- C_2-C_3 , en particular, un grupo de óxido de polietileno, con 1 a 50, en particular, 2 a 30 unidades recurrentes de óxido de alquilenos- C_2-C_3 , en particular, unidades recurrentes de óxido de etileno.

Las sustancias superficieactivas aniónicas preferidas son aquéllas que por lo menos presentan un grupo SO_3 (sulfato y/o sulfonato) o un grupo PO_4 (grupo fosfato). Entre éstos se prefieren aquellas sustancias superficieactivas aniónicas que por lo menos presentan un resto de hidrocarburo y en particular un resto de hidrocarburo alifático, con 8 a 22 átomos de C, o un resto de hidrocarburo aralifático, con 10 a 26 átomos de C. Tales sustancias superficieactivas aniónicas típicamente se usan en forma de sus sales con metales alcalinos, metales alcalinotérreos o con amonio, en particular, en forma de sus sales de sodio, potasio, calcio o amonio. El concepto alifático aquí y en los sucesivos deberá abarcar alquilo, alqueno y alcadieno y preferentemente representa alquilo. El concepto aralquilo representa un resto hidrocarburo aromático como fenilo o naftilo, y preferentemente fenilo, que presenta uno o varios, en particular, un grupo alquilo.

Ejemplos de éstos son:

- c.1. alquil- C_8-C_{22} -sulfonatos como laurilsulfonato e isotridecilsulfonato;
- c.2. alquil- C_8-C_{22} -sulfatos como laurilsulfato, isotridecilsulfato, cetilsulfato y estearilsulfato;
- c.3. aril- y alquil- C_4-C_{20} -arilsulfonatos como naftalenosulfonato, dibutilnaftalenosulfonato, dodecildifeniletersulfonato, cumenosulfonato, nonilbencenosulfonato, dodecibencenosulfonato, isotridecibencenosulfonato;
- c.4. sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos, preferentemente con 8 a 22 átomos de C y de ésteres de ácidos grasos, por ejemplo, sulfatos y sulfonatos de mono-, di- y tri-glicéridos y de alquil- C_1-C_{18} -alcanoatos- C_8-C_{22} ;
- c.5. Los sulfatos de alcoholes- C_8-C_{22} etoxilados, por ejemplo los sulfatos de alcohol laurílico etoxilado, de isotridecanol etoxilado, de mezclas de alcohol- $C_{16}-C_{18}$ etoxilado, de alcohol esterarílico etoxilado, etc.;

- c.6. Los sulfatos de compuestos hidroxiaromáticos etoxilados, en particular sulfatos de fenoles etoxilados, por ejemplo sulfatos de alquil-C₄-C₂₂-fenoles etoxilados, por ejemplo los sulfatos de octilfenol etoxilado, de nonilfenol etoxilado, de dodecilfenol etoxilado y de tridecilfenol etoxilado, así como los sulfatos de mono-, di- o tristirilfenoles etoxilados;
- c.7. Mono- y diésteres del ácido fosfórico, inclusive sus mezclas con triésteres de ácido fosfórico, en particular los ésteres con alcoholes-C₈-C₂₂, alcoholes-C₈-C₂₂ etoxilados, con alquil-C₄-C₂₂-fenoles, con alquil-C₄-C₂₂-fenoles etoxilados, con mono-, di- o tristirilfenoles así como con mono-, di- o tristirilfenoles etoxilados, así como mezclas de éstos;
- c.8. Mono- y ésteres dialquílicos-C₄-C₂₂ del ácido sulfosuccínico tales como el dihexilsulfosuccinato, el dioctilsulfosuccinato, y el bis-2-etilhexilsulfosuccinato; así como
- c.9. productos de condensación de ácido naftalenosulfónico o ácido fenolsulfónico con formaldehído y, dado el caso, con urea.

Son sustancias superficieactivas aniónicas preferidas para los concentrados de principios activos no acuosos conformes a la invención, aquellos pertenecientes a los grupos c.1., c.2., c.3., c.5., c.6. y c.7., en particular aquellos que presentan un resto hidrocarburo alifático, o sea un resto alquilo, alquenilo o alcadienilo, con 8 a 22 átomos de carbono y/o un resto alquil-C₄-C₂₂-fenilo. En una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, la sustancia superficieactiva aniónica comprende por lo menos una sustancia superficieactiva proveniente de los grupos c.2. o c.3. y por lo menos otra sustancia superficieactiva proveniente del grupo c.7.

Son sustancias superficieactivas no iónicas apropiadas aquellas con un grupo de éter polialquilen-C₂-C₃-glicólico, que en lo que sigue son llamadas también polialcoxilatos-C₂-C₃ o éteres polialquilen-C₂-C₃-glicólicos, así como copolímeros de óxido de polietileno-óxido de polipropileno, en particular copolímeros en bloque. Los términos poli(etilenglicol-co-propilenglicol) y poli(etoxilato-co-propoxilato) son usados en lo que sigue como sinónimos y representan compuestos con un grupo de éter polialquilen-C₂-C₃-glicólico, sintetizados a partir de unidades recurrentes óxido de etileno y óxido de propileno.

Ejemplos de sustancias preferidas superficieactivas provenientes del grupo de los poli-C₂-C₃-alcoxilatos son en particular

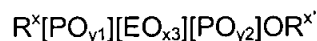
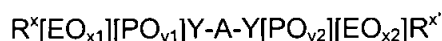
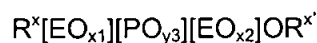
65

- c.10. Éteres alquilpoli- C_2 - C_3 -alquilenglicólicos, en particular éteres alquílicos polietilenglicólicos y éteres alquílicos poli(etilenglicol-co-propilenglicólicos) de alcoholes- C_8 - C_{22} lineales o ramificados, en particular polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcoholes grasos y de oxoalcoholes, por ejemplo polietoxilatos del alcohol laurílico, poli(etoxilato-co-propoxilatos) del alcohol laurílico, polietoxilatos del isotridecanol, poli(etoxilato-co-propoxilatos) del isotridecanol, polietoxilatos del alcohol cetílico, poli(etoxilato-co-propoxilatos) del alcohol cetílico, polietoxilatos del alcohol estearílico y poli(etoxilato-co-propoxilatos) del alcohol estearílico así como los correspondientes éteres alquílicos- C_1 - C_4 , en particular los éteres metílicos y los alcanos- C_1 - C_4 de esos compuestos;
- c.11. Éteres arilpoli- C_2 - C_3 -alquilenglicólicos, en particular polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de compuestos hidroxiaromáticos, por ejemplo de alquil- C_1 - C_{22} -fenoles, como por ejemplo los polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol, isotridecilfenol, de mono-, di- o tristirilfenol y sus mezclas así como los éteres alquílicos- C_1 - C_4 , en particular los éteres metílicos, y los alcanos- C_1 - C_4 de los antedichos etoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos);
- c.12. polialcoxilatos- C_2 - C_3 , en particular polietoxilatos von alquil- C_8 - C_{22} -glucósidos y polialcoxilatos- C_2 - C_3 , en particular polietoxilatos de alquil- C_8 - C_{22} -poliglucósidos;
- c.13. Polialcoxilatos- C_2 - C_3 , en particular polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de aminas grasas, en particular polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de estearilamina, amina esteárica, oleilamina y amina de grasa de coco;
- c.14. Polialcoxilatos- C_2 - C_3 , en particular polietoxilatos de ácidos grasos, por ejemplo polietoxilatos ácido de esteárico, de ácido láurico, de ácido oleico, de ácido mirístico, de mezclas de los ácidos grasos antedichos;
- c.15. Grasas y aceites polietoxilados, por ejemplo polietoxilatos de aceite de coco, aceite de palmiste, aceite de estearina, aceite de palma, aceite de colza, aceite de girasol o aceite de ricino; así como
- c.16. Polialcoxilatos- C_2 - C_3 , en particular polietoxilatos de ésteres de ácidos grasos de sorbitan, por ejemplo polietoxilatos de mono-, di- o trioleato de sorbitan y sus mezclas.

En los polietoxilatos antedichos, el grado de etoxilación (número medio de las unidades recurrentes derivadas de óxido de etileno en la molécula) se halla

típicamente dentro del intervalo de 2 a 100, en particular dentro del intervalo de 3 a 50 y especialmente dentro del intervalo de 5 a 40. En los (poli)etoxilato-co-propoxilatos el número promedio de unidades recurrentes derivadas de óxido de etileno asciende de ordinario de 1 a 50, en particular de 2 a 40 y especialmente de 3 a 30 y el número promedio de unidades recurrentes derivadas de óxido de propileno es de 1 a 50, en particular de 2 a 40 y especialmente de 2 a 30.

Entre las sustancias superficieactivas no iónicas preferidas se cuentan también copolímeros, en particular copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno (llamados en lo que sigue copolímeros EO/PO). Por ese término se entienden compuestos polietéricos oligoméricos o poliméricos, los cuales están sintetizados preponderantemente, lo que quiere decir en por lo menos 90 % en peso, con unidades recurrentes EO ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) y PO ($= \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O}$). Entre éstos se prefieren los copolímeros en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno, ascendiendo el número de bloques PO y de bloques EO preferentemente a 2 o, en particular, a 3. En particular, son preferidos los copolímeros en tribloque de las siguientes fórmulas



En este planteo, la unidad $[\text{PO}_{y_1}]\text{A}[\text{PO}_{y_2}]$ se considera un bloque PO. En las fórmulas, R^x y R^x representan, independientemente el uno del otro, hidrógeno o alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ y EO, PO tienen los significados antedichos. Los índices x_1 y x_2 presentan, independientemente el uno del otro, un valor dentro del intervalo de 2 a 100, en particular de 4 a 50. Los índices y_1 y y_2 presentan, independientemente el uno del otro, un valor dentro del intervalo de 2 a 100, en particular de 4 a 50. El índice y_3 representa típicamente un valor de 2 a 160, en particular un valor de 4 a 100 y especialmente de 10 a 80. El índice x_3 representa típicamente un valor de 4 a 200, en particular un valor de 10 a 100 y especialmente de 10 a 80. **A** representa alcano- $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -diilo o cicloalcano- $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -diilo. **Y** representa oxígeno o un resto NR, en el que R representa hidrógeno, alquilo- $\text{C}_1\text{-C}_4$ o un grupo de la fórmula $\text{R}^x[\text{EO}_{x_1}][\text{PO}_{y_1}]$. El peso molecular numérico promedio de los copolímeros EO/PO se halla preferentemente

67

dentro del intervalo de 300 a 10000 daltonios, en particular dentro del intervalo de 500 a 5000 daltonios. La proporción de la unidad recurrente EO se halla típicamente dentro del intervalo de 10 a 90 % en peso, en particular dentro del intervalo de 20 a 80 % en peso, y la proporción de la unidad recurrente PO, dentro del intervalo de 10 a 90 % en peso, en particular dentro del intervalo de 20 a 80 % en peso, tomando siempre como referencia el peso total de los copolímeros EO/PO.

En una forma de realización preferida de la presente invención, la sustancia superficieactiva no iónica comprende por lo menos una sustancia superficieactiva proveniente del grupo de los poli-alcoxilatos- C_2-C_3 , en particular proveniente de los grupos c.10, c.11 y/o c.15.y/o una mezcla de uno o más, por ejemplo 1 ó 2, poli-alcoxilatos- C_2-C_3 con un copolímero EO/PO, y especialmente un copolímero EO/PO en bloque.

Los concentrados de principios activos conformes a la invención contienen asimismo como componente D1 por lo menos un disolvente orgánico polar aprótico cuya miscibilidad con el agua a 25 °C y 1 baro es de por lo menos 50 g/L, en particular por lo menos 100 g/L y en particular es totalmente miscible con agua. Entre ellos se cuentan:

- Amidas, N- alquil- C_1-C_4 -amidas y N,N-dialquil- C_1-C_4 -amidas de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 1 a 12, en particular de 1 a 6 átomos de carbono, en particular las amidas, N-alquil- C_1-C_2 -amidas y N,N-dialquil- C_1-C_2 -amidas del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido propiónico, del ácido valérico y del ácido caproico así como formamida, dimetilformamida, acetamida, propionamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilpropionamida y dimetilvaleramida;
- sulfonas y sulfóxidos tales como sulfolano y dimetilsulfóxido,
- alquil- C_1-C_3 -nitrilos tales como el acetonitrilo y el propionitrilo;
- lactamas de 5, 6 y 7 miembros, que pueden presentar en el átomo de nitrógeno un grupo N-alquilo- C_1-C_4 , en particular un grupo metilo, por ejemplo pirrolidona, N-alquil- C_1-C_4 -pirrolidona tales como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-alquil- C_1-C_4 -valerolactamas tales como N-metilvalerolactama; así como
- lactonas de 5 ó 6 miembros tal como la γ -butirolactona.

Son disolventes polares apróticos preferidos las antedichas amidas y las N,N-dialquil- C_1-C_4 -amidas de ácidos carboxílicos- C_1-C_6 alifáticos, en particular las amidas y dimetilamidas de esos ácidos carboxílicos, especialmente del ácido fórmico, del ácido acético, del ácido propiónico y del ácido valérico, como asimismo N-alquil- C_1 -

C₄-pirrolidonas, especialmente N-metilpirrolidona, N-alkil-C₁-C₄-valerolactama, especialmente N-metilvalerolactama, así como dimetilsulfóxido y mezclas de éstos.

En particular, el disolvente orgánico polar aprótico comprende en por lo menos 80 % en peso, tomando como referencia la cantidad total de disolvente orgánico polar aprótico en la formulación, uno de los antedichos disolventes polares apróticos preferidos, en particular el dimetilsulfóxido y/o la N-metilpirrolidona.

Además, el concentrado no acuoso de principios activos conforme a la invención, comprende por lo menos un disolvente orgánico que a 25 °C y 1 baro presenta una solubilidad en agua inferior a 5 g/l, en particular inferior a 1 g/l. Entre ellos se cuentan en particular disolventes hidrocarbúricos y ésteres alquílicos-C₁-C₁₀ de ácidos grasos. Los disolventes hidrocarbúricos son hidrocarburos que son líquidos a temperatura ambiente, o mezclas líquidas de hidrocarburos como se las aplica típicamente para preparar concentrados de principios activos emulsionables. Son hidrocarburos apropiados los alcanos con preferentemente 6 a 14 átomos de carbono, los cicloalcanos que, dado el caso, presentan 1, 2, 3 ó 4 grupos alquilo-C₁-C₄ y que tienen preferentemente en total 6 a 14 átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, naftaleno, benceno mono-, di- y tri-alkil-C₁-C₄ sustituido, en particular tolueno, xiloles, mesitileno, cumol, y también naftaleno alkil-C₁-C₄ sustituido, así como mezclas de los hidrocarburos antedichos. Son preferidos en particular los hidrocarburos y las mezclas de hidrocarburos con un contenido de hidrocarburos aromáticos de por lo menos 50 % en peso y en particular de por lo menos 80 % en peso. Son preferidos igualmente los hidrocarburos y las mezclas de hidrocarburos cuyo punto de ebullición o, en su caso, cuya temperatura de ebullición mínima según ASTM D86 es de por lo menos 150 °C, en particular de 180 °C y especialmente de por lo menos 200 °C. Esos hidrocarburos y esas mezclas de hidrocarburos le son conocidos al entendido en la materia y adquiribles en el comercio, por ejemplo bajo las denominaciones Shellsol® A de la Shell AG y bajo la denominación Solvesso®, por ejemplo bajo las denominaciones Solvesso® 100, Solvesso®150, Solvesso®150 ND, Solvesso®200, Solvesso®200 ND y Solvesso®200 S.

Entre los ésteres alquílicos de ácidos grasos se cuentan en particular los ésteres alquílicos-C₁-C₆ y especialmente los ésteres metílicos alifáticos de ácidos monocarboxílicos-C₆-C₂₀, en particular los ésteres del ácido caproico, del ácido enántico, del ácido caprílico, del ácido pelargónico, del ácido caprínico, del ácido undecánico, del ácido láurico, del ácido mirístico, del ácido palmítico, del ácido

esteárico, del ácido oleico o del ácido palmítico, así como mezclas de ésteres alquílicos- C_1 - C_6 de ácidos grasos, en particular ésteres metílicos tal como se los obtiene por transesterificación de triglicéridos nativos con alcanos- C_1 - C_6 , especialmente metanol, por ejemplo éster metílico de aceite de soya, éster metílico de aceite de colza, éster metílico de ácido palmítico, éster metílico de ácido esteárico y éster metílico de ácido oleico y mezclas de éstos.

Los preferidos son los disolventes hidrocarbúricos.

En los concentrados no acuosos conformes a la invención de principios activos, la relación ponderal del disolvente orgánico polar aprótico respecto al disolvente hidrocarbúrico es preferentemente de 1 : 10 a 10 : 1, en particular de 1 : 5 a 5 : 1.

La cantidad total de disolvente orgánico, o sea disolvente orgánico polar aprótico y disolvente hidrocarbúrico, se halla típicamente dentro del intervalo de 200 a 800 g/L y en particular dentro del intervalo de 300 a 600 g/L.

Asimismo, los concentrados no acuosos, conformes a la invención, de principios activos, pueden contener componentes usuales, tal como se emplean típicamente en concentrados de emulsión de principios activos herbicidas. Entre ellos se cuentan por ejemplo antiespumantes y conservantes. Preferentemente, la proporción de esos componentes no sobrepasará el 5 % en peso y en particular el 1 % en peso, tomando como referencia el peso total del concentrado no acuoso del principio activo.

La preparación de los concentrados no acuosos, conformes a la invención, de principios activos, puede llevarse a cabo por analogía a la preparación de concentrados emulsionables convencionales. Preferentemente, como primer paso se preparará una solución del compuesto pirazólico I sustituido por benzoílo en la posición 4, que es por lo menos uno, en por lo menos una parte del disolvente polar aprótico. Dado el caso, la preparación de esa solución se efectúa por calentamiento, aunque preferentemente no se sobrepasarán las temperaturas de 80 °C. De ordinario, la solución se prepara a temperatura ambiente o dentro del intervalo de 10 a 50 °C. A la disolución así obtenida se le añaden entonces los demás componentes de la formulación, proceso en el cual se puede adicionar dimetenamida o, en su caso, dimetenamida P en forma disuelta o como sustancia sólida. Con frecuencia se procederá entonces de tal modo que se añadan sucesivamente el disolvente hidrocarbúrico, la dimetenamida o, en su caso, la dimetenamida P, las sustancias superficieactivas y, dado el caso, sucesivamente otros componentes a la solución del compuesto de la fórmula I en el disolvente orgánico polar aprótico, y se homogeneice la mezcla así obtenida con dispositivos aptos para ese fin, por ejemplo por medio de

apropiados agitadores, disolvedores y otros similares, hasta lograrse una mezcla homogénea clara. La adición del disolvente hidrocarbúrico, de la dimetenamida o, en su caso, de la dimetenamida P, de las sustancias superficieactivas y, dado el caso, de otros componentes, así como la homogeneización, se llevan a cabo típicamente a temperatura ambiente o dentro del intervalo de 10 a 50 °C. El concentrado de principio activo que así se obtiene puede confeccionarse y envasarse del modo usual.

Un segundo objeto de la oresente Invención se refiere a un concentrado acuoso de principio activo conforme a la definición dada *supra*.

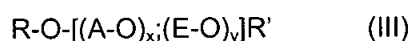
En el concentrado acuoso de principios activos conforme a la invención están los principios activos de la fórmula I y dimetenamida en forma dispersa, o sea en forma de partículas finamente distribuidas. El término partícula comprende aquí tanto partículas sólidas como también gotículas líquidas del principio activo. Sin que ello signifique atarse a alguna teoría, se supone que la proporción preponderante del principio activo de la fórmula I, que es por lo menos uno, se da en forma de partículas sólidas, mientras que la proporción preponderante de la dimetenamida está dada presumiblemente en forma de gotículas oleosas. El tamaño de las partículas del principio activo (ya se trate de partículas sólidas o de gotículas) no excederá, típicamente, los 50 μm , en particular los 20 μm y especialmente los 10 μm (el llamado valor d_{90} , o sea aquel valor que sobrepasan a lo sumo el 10 % en peso de las partículas del principio activo contenidas en el concentrado). El tamaño de promedio ponderal (el llamado valor d_{50}) se halla típicamente dentro del intervalo de 0,1 a 10 μm y en particular dentro del intervalo de 0,5 a 5 μm . Los valores que aquí se indican se refieren a los valores determinados por medio de dispersión luminosa casi elástica practicada en muestras acuosas diluidas del concentrado de principio activo (factor de dilución 1:20 bis 1:200).

De acuerdo con la invención, los concentrados acuosos de principio activo contienen por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica o una mezcla de ésta con por lo menos una sustancia superficieactiva aniónica. La concentración total de sustancias superficieactivas, o sea la concentración de sustancia superficieactiva no iónica más la sustancia superficieactiva aniónica que, dado el caso, pudiere existir, se halla, de acuerdo con la invención, dentro del intervalo de 10 a 200 g/L, en particular dentro del intervalo de 15 a 150 g/L y especialmente dentro del intervalo de 20 a 100 g/L. En cuanto los concentrados acuosos de principio activo conformes a la invención contengan una mezcla de por lo menos un compuesto superficieactivo no iónico con por lo menos un compuesto superficieactivo aniónico, la relación ponderal de

28

sustancia superficieactiva no iónica respecto a la sustancia superficieactiva aniónica es preferentemente de 100:1 a 10:1, en particular de 50:1 a 5:1.

Son sustancias superficieactivas no iónicas apropiadas, en principio, todas las sustancias superficieactivas no iónicas mencionadas anteriormente en los comcentrados no acuosos de principio activo, preferentemente sustancias superficieactivas no iónicas provenientes del grupo de los poli(alcoxilatos-C₂-C₃), por ejemplo sustancias de los grupos c.10. a c.16, en particular sustancias superficieactivas no iónicas de los grupos c.10, c.11 y c.12. Entre ellas son particularmente preferidas los poli(etoxilato-co-propoxilatos) de los grupos c.10. y c.11. Esos compuestos pueden describirse por medio de la fórmula general (III)



en la que

- R representa alquilo-C₁₀-C₂₂, alquil-C₈-C₂₂-fenilo, mono-, di- o tristirilo,
- R' representa hidrógeno, alquilo-C₁-C₁₀, bencilo, formilo o alquil-C₁-C₁₀-carbonilo, en particular hidrógeno,
- A representa CH(CH₃)CH₂,
- E representa CH₂CH₂,
- x representa un número dentro del intervalo de 1 a 30, en particular de 1 a 10 y
- y representa un número dentro del intervalo de 2 a 50 en particular de 2 a 30.

Son también apropiados en particular como sustancias superficieactivas no iónicas, los copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno, como ya se los ha nombrado también en conexión con los concentrados no acuosos de principio activo, en particular los allí mencionados copolímeros en tribloque.

En una forma de realización preferida, la sustancia superficieactiva no iónica comprende por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica de los grupos c.10 a c.16. en particular de los grupos c.10. y/o c.11. y especialmente por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica de la fórmula general III, así como, dado el caso, por lo menos un copolímero EO/PO, especialmente un copolímero EO/PO en bloque de la especie anteriormente descrita. En esa forma de realización, la relación ponderal de la sustancia superficieactiva, que es por lo menos una, de los grupos c.10. a c.16. respecto al/a los copolímero/s EO/PO se halla típicamente dentro del intervalo de 100:1 a 1:1 y especialmente dentro del intervalo de 50:1 a 5:1.

A más de esto, el concentrado acuoso de principio activo conforme a la invención puede contener también una o más sustancias superficieactivas aniónicas. En principio, son sustancias superficieactivas apropiadas todas aquellas que fueron mencionadas anteriormente en conexión con los concentrados no acuosos de principio activo, en particular sustancias superficieactivas aniónicas de los grupos c.1 a c.9. y especialmente sustancias superficieactivas aniónicas del grupo c.9.

Los concentrados acuosos de principio activo conformes a la invención pueden contener además otras sustancias que no guardan relación inmediata con el fin que se quiere dar a las composiciones, pero que sí mejoran su aplicabilidad y/o sus cualidades prácticas. Ejemplos de ello son en particular

- reguladores de la viscosidad (espesantes)
- conservantes,
- antiespumantes,
- agentes para ajustar el valor pH,
- agentes de protección contra heladas.

El entendido en la materia conoce sustancias que responden a esos fines. La cantidad total de esas sustancias no excederá de ordinario el 10% en peso (= aprox.100 g/L), tomando como referencia el concentrado de principio activo y estará típicamente dentro del intervalo de 0.1 a 10 % en peso (= 1 bis 100 g/L), tomando como referencia el peso total del concentrado de principio activo.

Entre los Aditivos que modifican la viscosidad (espesantes) se cuentan en particular compuestos que les confieren a las formulaciones acuosas, como se sabe, un comportamiento reológico pseudoplástico, o sea una viscosidad alta en estado de reposo y una viscosidad baja cuando están en movimiento. En principio, son apropiados todos los compuestos que se aplican para ese fin en concentrados acuosos de principios activos. Cabe mencionar, por ejemplo, sustancias inorgánicas tales como la bentonita o la atapulgita (por ejemplo *Attaclay*[®] de la firma Engelhardt), y sustancias orgánicas tales como los polisacáridos y los heteropolisacáridos como la goma de xantano o Xantan Gum[®] (Kelzan[®] de la firma Kelco), Rhodopol[®] 23 (Rhône Poulenc) o Veegum[®] (firma R.T. Vanderbilt), siendo de uso preferido la Xantan-Gum[®]. La cantidad de los aditivos que modifican la viscosidad es a menudo de 0,1 a 5 % en peso, tomando como referencia el peso total del concentrado de principio activo.

Como antiespumantes apropiados entran en cuenta para ese fin, por ejemplo, emulsiones conocidas de silicona (Silikon[®] SRE, de la firma Wacker, o Rhodorsil[®] de la

3

firma Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, desespumantes del tipo de las dispersiones acuosas de cera, desespumantes sólidos (llamados *compounds*), compuestos orgánicos de flúor y sus mezclas. La cantidad de antiespumantes es típicamente de 0,1 a 3 % en peso, calculados como sustancias que actúan sobre la espuma y tomando como referencia el peso total del concentrado de principio activo.

Son ejemplos de conservantes aquellos preparados a base de isotiazolonas, por ejemplo Proxel® de la firma ICI o Acticide® RS de la firma Tor Chemie o Katon® MK de la firma Rohm & Haas. La cantidad de conservantes es, en cuanto estén presentes, típicamente de 0,05 bis 0,5 % en peso, tomando como referencia el peso total del concentrado de principio activo.

Son agentes apropiados de protección contra heladas los alcanoles líquidos tales como el metanol, el etanol, el isopropanol, el n-butanol, los polioles, por ejemplo el etilenglicol, el propilenglicol o la glicerina. La cantidad de agentes protectores contra las heladas es, en cuanto estén presentes, normalmente de 1 a 10 % en peso, tomando como referencia el peso total del concentrado de principio activo.

La preparación de los concentrados acuosos de principio activo conformes a la invención, puede llevarse a cabo de manera análoga a los conocidos procedimientos para preparar concentrados de suspensiones o concentrados de suspo-emulsiones que contengan por lo menos dos principios activos diferentes.

A tal fin, se procederá ordinario preparando una suspensión acuosa del principio activo de la fórmula I, que será por lo menos uno, y por separado una suspensión acuosa o emulsión de dimetenamida, y uniendo las dos suspensiones o, en su caso, la suspensión con la emulsión a fin de formar el concentrado acuoso de principio activo conforme a la invención. La preparación de las suspensiones de los compuestos I puede llevarse a cabo del mismo modo que la preparación de las suspensiones o, en su caso, emulsiones de la dimetenamida, de manera análoga a la preparación de concentrados acuosos de suspensiones de principios activos orgánicos fitoprotectores.

Así por ejemplo, se puede preparar una primera suspensión acuosa del principio activo de la fórmula I, que es por lo menos uno, preparando como primer paso una suspensión acuosa del principio activo de la fórmula I, que es por lo menos uno, y moliéndola seguidamente hasta lograr el tamaño deseado de las partículas. De ordinario, la solución acuosa contiene una parte de las sustancias superficieactivas contenidas en el concentrado, por ejemplo un copolímero de óxido de etileno-óxido de propileno y, dado el caso, una sustancia superficieactiva aniónica, así como, dado el

caso, desespumantes, y, dado el caso, una parte o la cantidad total del agente protector contra heladas. A la suspensión acuosa así obtenida del principio activo I, que es por lo menos uno, pueden añadirse entonces agua y otros componentes, por ejemplo, la cantidad restante de agentes protectores contra heladas, espesantes y biocidas, en cuyo proceso el añadido de las sustancias auxiliares se cumple típicamente en forma de una solución acuosa.

La preparación de la emulsión acuosa o, en su caso, de la suspensión de la dimetenamida, puede llevarse a cabo de manera en sí conocida, de modo análogo a la preparación de concentrados acuosos de la dimetenamida. A menudo se procederá de modo que se disponga, como primer paso, de una solución acuosa que contenga por lo menos una parte de las sustancias superficieactivas, en particular por lo menos una sustancia superficieactiva de la fórmula III, y suspendiendo o, en su caso, emulsionando en ella la dimetenamida, eventualmente calentándola. Esa primera preparación acuosa puede además contener una parte o la cantidad total de los otros componentes del concentrado acuoso del principio activo, por ejemplo espesantes, biocida, una parte del agente protector contra heladas y, dado el caso, desespumantes.

Seguidamente se unirán la suspensión del principio activo de la fórmula I, que es por lo menos uno, y la suspensión acuosa o, en su caso, emulsión de la dimetenamida, por mezcla, por ejemplo por medio de agitación, obteniéndose así la formulación terminada. Por supuesto que, a continuación de esto, es posible añadir una parte de los aditivos opcionales, preferentemente en forma de una solución acuosa.

Los concentrados no acuosos de principios activos conformes a la invención, igual que los concentrados acuosos de principios activos conformes a la invención, son apropiados de manera en sí conocida para combatir crecimiento vegetal indeseable. Los concentrados de principios activos conformes a la invención particularmente son muy apropiados para combatir crecimiento vegetal indeseable en áreas no cultivadas, en particular, aplicando altas cantidades. En cultivos como cereales, por ejemplo, trigo, centeno, cebada, avena, mijo y triticale, así como maíz, actúan contra malezas e hierbas dañinas sin dañar las plantas de cultivo de manera digna de mención. Este efecto se presenta ante todo aplicando bajas cantidades.

Dependiendo del método respectivo de aplicación, los concentrados de principios activos conformes a la invención pueden usarse en numerosas otras plantas de cultivo para eliminar plantas indeseables.

Además, los concentrados de principios activos también pueden usarse en cultivos que llegaron a ser tolerantes al efecto de herbicidas mediante cultivo, incluyendo el cultivo mediante métodos de técnica genética.

La aplicación de los concentrados de principios activos se efectúa normalmente en un líquido para pulverizar. Para ello, dependiendo de la cantidad que se ha de aplicar, se diluyen con agua los concentrados de principios activos hasta un múltiplo alto de su volumen, por ejemplo, hasta 10 a 10000 veces de su volumen, en particular, hasta 20 a 1000 veces de su volumen. Entonces, la concentración de principios activos en el líquido para pulverizar típicamente se encuentra en el intervalo de entre 10 mg/l y 10 g/l.

La aplicación puede efectuarse mediante el procedimiento pre-germinatorio, post-germinatorio o junto con las semillas de una planta de cultivo. También existe la posibilidad de emplear los principios activos de fórmulas I y dimetenamida, o en su caso, dimetenamida P, contenidos en los concentrados de principios activos conformes a la invención, tratando semillas de una planta de cultivo con una dilución acuosa de concentrados de principios activos usando concentrados de principios activos conformes a la invención y sembrando las semillas así tratadas. Si los principios activos contenidos en los concentrados de principios activos conformes a la invención son menos tolerables para ciertas plantas de cultivo, pueden usarse técnicas de aplicación en las que las formas de aplicación preparadas usando los concentrados de principios activos se pulvericen de tal manera mediante los aparatos pulverizadores, que en lo posible no lleguen a las hojas de las plantas sensibles, mientras que los principios activos lleguen a las hojas de plantas no deseables que crecen debajo o a la superficie descubierta del suelo (post-directed, lay-by).

Las cantidades aplicadas referidas a la cantidad total de principios activos, según la meta a combatir, la estación del año, las plantas meta y el estado de crecimiento, ascienden a 0,001 hasta 3,0, preferentemente a 0,01 hasta 1,0 kg/ha de sustancia activa (a. S.).

Para ampliar el espectro de acción y para lograr efectos sinérgicos, los concentrados de principios activos antes de su aplicación pueden mezclarse con numerosos representantes de otros grupos de principios activos herbicidas o reguladores del crecimiento y aplicarlos en conjunto, por ejemplo, realizando la mezcla en el tanque. Como co-participantes de mezcla, por ejemplo entran en consideración 1,2,4-tiadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, amidas, ácido aminofosfórico y sus derivados, aminotriazoles, anilidas, ácido (hetero)-ariloxialcanoico y sus derivados, ácido

benzoico y sus derivados, benzotiadiazinonas, 2-aroil-1,3-ciclohexanodionas, 2-heteroaril-1,3-ciclohexanodionas, heteroaril-aril-cetonas, bencilisoxazolidinonas, derivados de meta-CF₃-fenilo, carbamatos, ácido quinolincarboxílico y sus derivados, cloroacetanilidas, derivados de éteres de ciclohexenonoxima, diazinas, ácido dicloropropiónico y sus derivados, dihidrobenzofuranos, dihidrofuran-3-onas, dinitroanilinas, dinitrofenoles, éteres difenílicos, dipiridilos, ácidos halocarboxílicos y sus derivados, ureas, 3-feniluracilos, imidazoles, imidazolinonas, N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimidias, oxadiazoles, oxiranos, fenoles, ésteres de ácido ariloxi- o heteroariloxi-fenoxipropiónico, ácido fenilacético y sus derivados, ácido fenilpropiónico y sus derivados, pirazoles, fenilpirazoles, piridazinas, ácido piridincarboxílico y sus derivados, éteres pirimidílicos, sulfonamidas, sulfonilureas, triazinas, triazinonas, triazolinonas, triazolcarboxamidas y uracilos.

Además, antes de aplicarlos, puede ser útil mezclar los concentrados de principios activos con otros fitoprotectores y aplicarlos en conjunto, por ejemplo, con agentes para combatir organismos dañinos u hongos o, en su caso, bacterias fitopatógenos. Además, es de interés la miscibilidad con soluciones de sales minerales, que se usan para remediar deficiencias de nutrición y de oligoelementos. También pueden añadirse aceites o concentrados oleosos no fitotóxicos.

Los siguientes ejemplos sirven para mayor ilustración de la invención y no deben entenderse como limitación.

Materiales usados:

- topramezone (principio activo de fórmula I, en la que R¹ y R⁵ respectivamente, representan metilo, R² representa 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, R³ significa metilsulfonilo, R⁴ y R⁶ representan hidrógeno);
- dimetenamida P
- Emulgente 1: mezcla de dodecibencenosulfonato de calcio, etoxilato de aceite de ricino, copolímero en tres bloques de EO/PO y el éster fosfato de un alcohol graso con un contenido de sustancias superficieactivas $\geq 85\%$ en peso.
- Emulgente 2: copolímero en tres bloques de EO/PO con un peso molecular de 6500 y una proporción de óxido de propileno del 50% en peso.
- Emulgente 3: sal sódica de un producto de condensación de ácido fenolsulfónico-formaldehído
- Emulgente 4: mezcla de Poli(etoxilato-co-propoxilatos) de triestirilfenol
- espesante: Xanthan-Gum
- antiespumante: emulsión de polidimetilsiloxano-material de carga, usual en el

27

mercado (Wacker Silikon SRE-PFL) (contenido de sustancia activa: 20% en peso)

- microbiciida: formulación que contiene una mezcla de 1,2-benzisotiazolin-3-ona y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona, contenido de sustancia activa: 5% en peso (Aktizide MBS de Thor Chemie GmbH).
- disolvente hidrocarbúrico: mezcla de hidrocarburos aromáticos con un contenido de compuestos aromáticos de por lo menos 99% en peso y una temperatura mínima de ebullición, determinada según ASTM 86 a 99, que se encuentra en el intervalo de entre 235 y 248 °C y una temperatura máxima de ebullición que se encuentra en el intervalo de entre 290 y 305 °C (Solvesso® 200 de Exxon Mobil)

Ejemplo 1: Preparación de un concentrado no acuoso de principios activos

En una caldera agitadora se colocaron 219 g de N-metilpirrolidona y se añadieron 32 g de topamezone y se agitó hasta que se obtuvo una mezcla transparente, homogénea. A esto se añadieron sucesivamente con agitación 219 g de disolvente hidrocarbúrico, 32 g de topamezone y 112 g de emulgente 1, y se agitó hasta que la mezcla quedó homogénea. La mezcla obtenida era un líquido pardo-rojizo que contenía 538 g/l de dimetenamida P y aproximadamente 32 g/l de topamezone.

La densidad, determinada a 20 °C, se encontraba aproximadamente entre 1,11 y 1,12 g/cm³. La viscosidad, determinada mediante un viscosímetro rotativo, según la norma de ensayo OECD 114, se encontraba aproximadamente entre 20 y 35 mPa·s. La muestra, después de un almacenamiento durante dos semanas a 54°C no presentaba alteraciones visibles. La altura de la espuma de una dilución al 0,3% en peso, determinada según Ross-Miles (ASTM-D 1173 53) no ascendía a más de 30 mm. La estabilidad de la emulsión según CIPAC MT se encontraba en aproximadamente 36,3.

Ejemplo 2: Preparación de un concentrado no acuoso de principios activos

En una caldera agitadora se colocaron 219 g de dimetilsulfóxido y se añadieron 32 g de topamezone y se agitó hasta que se obtuvo una mezcla transparente homogénea. A esto se añadieron sucesivamente con agitación 219 g de disolvente hidrocarbúrico, 32 g de topamezone y 112 g de emulgente 1, y se agitó hasta que la mezcla quedó homogénea. La mezcla obtenida era un líquido

pardo-rojizo que contenía 538 g/l de dimetenamida P y aproximadamente 32 g/l de topramezone.

La densidad, determinada a 20 °C, se encontraba aproximadamente entre 1,11 y 1,12 g/cm³. La viscosidad, determinada mediante un viscosímetro rotativo, según la norma de ensayo OECD 114, se encontraba aproximadamente entre 20 y 35 mPa·s. La muestra, después del almacenamiento durante dos semanas a 54°C no presentaba alteraciones visibles. La altura de la espuma de una dilución al 0,3% en peso, determinada según Ross-Miles (ASTM-D 1173 53), no ascendía a más de 30 mm.

Ejemplo 3: Preparación de un concentrado no acuoso de principios activos

En una caldera agitadora se colocaron 219 g de N-metilpirrolidona y se añadieron 32 g de topramezone y se agitó hasta que se obtuvo una mezcla transparente homogénea. A esto se añadieron sucesivamente con agitación 219 g de disolvente hidrocarbúrico, 32 g de topramezone y 112 g de una mezcla de dodecibencenosulfonato de calcio y emulgente 5, en la relación ponderal de 1:1, y se agitó hasta que la mezcla quedó homogénea. La mezcla obtenida era un líquido pardo-rojizo que contenía 538 g/l de dimetenamida P y aproximadamente 32 g/l de topramezone.

La densidad, determinada a 20 °C, se encontraba aproximadamente entre 1,11 y 1,12 g/cm³. La viscosidad, determinada mediante un viscosímetro rotativo, según la norma de ensayo OECD 114, se encontraba aproximadamente entre 20 y 35 mPa·s.

Ejemplo 4: Preparación de un concentrado acuoso de principios activos conforme a la invención

1. En un recipiente con agitación se colocaron 400 g de agua desmineralizada y se añadieron sucesivamente 60 g de 1,2 propilenglicol, 20 g del emulgente 3 y 166,7 g de una solución acuosa al 18% en peso del emulgente 2. Se agitó hasta que se obtuvo una solución homogénea transparente y luego se añadieron sucesivamente 343,9 g de topramezone técnico, con un contenido de topramezone del 97,7% en peso, y 1 g de antiespumante. Se enfrió la suspensión así obtenida a 15°C y se la hizo pasar por un molino de rotor/estator y, a continuación, se la hizo pasar con enfriamiento por un molino de bolas, hasta que se alcanzó la distribución deseada de tamaños de partículas. De esta

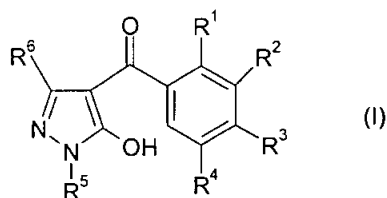
manera se obtuvo una suspensión acuosa de topramezone, en la que el 80% en peso de las partículas presentaban un diámetro menor de 2 μm .

2. En un recipiente con agitación se colocaron 10 g de 1,2 propilenglicol y 119,4 g de agua desmineralizada y se añadieron sucesivamente con agitación 3 g de espesante y a continuación 2 g del microbicida. A continuación, se añadió con agitación la solución así obtenida a la suspensión obtenida en el paso 1 y luego se añadieron con agitación 4 g más del antiespumante. De esta manera se obtuvo una suspensión acuosa que contenía aproximadamente 336 g/l de topramezone y que presentaba una viscosidad, determinada según OECD 114, de aproximadamente 60 a 100 mPa·s. La distribución de tamaños de partículas se caracterizaba por un valor de d_{90} de $\leq 3,5 \mu\text{m}$ y un valor de d_{50} de $\leq 3,3 \mu\text{m}$.
3. A 285,7 g de agua desmineralizada se añadieron con agitación 44,4 g de 1,2-propilenglicol, 44,4 g del emulgente 3 y 66,6 g de una solución acuosa al 2% en peso del espesante, que contenía 1,6% en peso del biocida. A esta solución se añadieron con agitación a 23°C 561 g de dimetenamida P y se agitó hasta que se obtuvo una emulsión estable. A la emulsión así obtenida, a continuación se añadieron 107,6 g de la suspensión obtenida en el paso 2 y se agitó durante 10 minutos más.

De esta manera se obtuvo una suspo-emulsión acuosa que presentaba un contenido de dimetenamida-P de aproximadamente 538 g y un contenido de topramezone de aproximadamente 32 g/l. La densidad se encontraba en aproximadamente 1,11 g/cm³. La viscosidad, determinada mediante un viscosímetro rotativo, según la norma de ensayo OECD 114, se encontraba aproximadamente entre 70 y 90 mPa·s. El valor d_{90} se encontraba por debajo de 7 μm y el valor d_{50} se encontraba por debajo de 1,5 μm . El valor del pH de una dilución de aproximadamente 1% en peso en agua desmineralizada se encontraba en el intervalo de entre aproximadamente 2,5 y 4,5.

REIVINDICACIONES

1. Concentrado no acuoso de principios activos **caracterizado** porque contiene
 - a) de 10 a 100 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoílo en la posición 4, de fórmula I



en la que

R^1 , R^3 , independientemente el uno del otro, representan hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo, metoxi, halometoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo;

R^2 representa un resto heterocíclico de 5 miembros que no está sustituido o porta 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes que están seleccionados de entre halógeno, alquilo- C_1-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 , haloalquilo- C_1-C_4 , haloalcoxi- C_1-C_4 y alquil- C_1-C_4 -tio;

R^4 significa hidrógeno, halógeno o metilo;

R^5 significa alquilo- C_1-C_6 , cicloalquilo- C_3-C_6 o cicloalquil- C_3-C_6 -metilo; y

R^6 representa hidrógeno o alquilo- C_1-C_4 ;

o una de sus sales útiles en agricultura,

- b) de 200 a 700 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metil-etil)acetamida, y
- c) de 10 a 200 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre una mezcla de por lo menos una sustancia superficieactiva aniónica y por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica,

encontrándose los componentes a), b) y c) disueltos en una mezcla de disolventes orgánicos que en por lo menos el 95% en peso, respecto a la mezcla de disolventes, está compuesta de

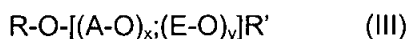
- d1) por lo menos un disolvente aprótico polar orgánico que presenta una miscibilidad con agua de por lo menos 50 g/l, a 25°C y 1 bario, y
- d2) por lo menos un disolvente orgánico que presenta una solubilidad en agua menor de 5 g/l, a 25°C y 1 bario.

2. Concentrado de principios activos según la reivindicación 1, **caracterizado**

porque la mezcla de disolventes orgánicos suma de 200 a 800 g/l de la formulación.

3. Concentrado de principios activos según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el disolvente aprótico polar orgánico está seleccionado de entre dimetilsulfóxido, sulfolano, las amidas, N-alquil-C₁-C₄-amidas y N,N-di-(alquil-C₁-C₄)amidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 12 átomos de C, N-alquil-C₁-C₄-lactamas y sus mezclas.
4. Concentrado de principios activos según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el disolvente aprótico polar orgánico está seleccionado de entre dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y sus mezclas.
5. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación ponderal del disolvente aprótico polar orgánico respecto al disolvente hidrocarbúrico se encuentra en el intervalo de entre 5:1 y 1:5.
6. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la sustancia superficieactiva aniónica está seleccionada de entre compuestos que presentan por lo menos un grupo SO₃ o un grupo PO₄ y por lo menos un resto de hidrocarburo alifático con 8 a 22 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 10 a 24 átomos de C.
7. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la sustancia superficieactiva no iónica como componente principal por lo menos abarca un compuesto de éter polialquilen-C₂-C₃-glicólico.
8. Concentrado acuoso de principios activos **caracterizado** porque contiene
 - a) de 10 a 100 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoílo en la posición 4, de fórmula I, tal como se lo define en la reivindicación 1,
 - b) de 200 a 700 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metil-etil)acetamida, y
 - c) de 10 a 200 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre sustancias superficieactivas no iónicas y sus mezclas con por lo menos una sustancia superficieactiva aniónica,
 encontrándose los componentes a) y b) en forma dispersada en un diluyente acuoso.
9. Concentrado de principios activos según la reivindicación 8, en el que la

sustancia superficieactiva no iónica como componente principal contiene un compuesto de fórmula III



en la que

R representa alquilo-C₁₀-C₂₂, alquil-C₈-C₂₂-fenilo, mono-, di- o tri-estirilo,

R' representa hidrógeno, alquilo-C₁-C₁₀, bencilo, formilo o alquil-C₁-C₁₀-carbonilo,

A representa CH(CH₃)CH₂,

E representa CH₂CH₂,

x representa un número que se encuentra en el intervalo de 1 a 30 e

y representa un número que se encuentra en el intervalo de entre 2 y 50.

10. Concentrado de principios activos según la reivindicación 9, **caracterizado** porque la sustancia superficieactiva no iónica adicionalmente abarca por lo menos un copolímero en bloque de óxido de etileno-óxido de propileno.
11. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación ponderal del compuesto I respecto a 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida se encuentra en el intervalo de entre 1:5 y 1:50.
12. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque contiene 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida se encuentra en forma de su enantiómero (S) o en forma de una mezcla no racémica de ambos enantiómeros, con un exceso enantiomérico del enantiómero S de por lo menos 80 %.
13. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque en la fórmula I R¹ y R⁵ respectivamente significan metilo, R² representa 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, R⁴ significa metilsulfonilo y R⁶ significa hidrógeno.
14. Uso de un concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque es para combatir crecimiento vegetal indeseable.
15. Procedimiento para combatir crecimiento vegetal indeseable, **caracterizado** porque se prepara un líquido acuoso para pulverizar por dilución del concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones 1 a 13 y se hace actuar el líquido sobre plantas, sus semillas y/o su biótomo.

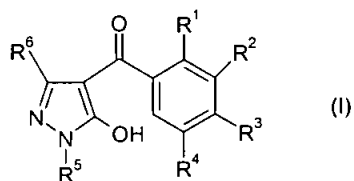
16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se trata las hojas de las plantas indeseables con el líquido acuoso para pulverizar.

84

RESUMEN

CONCENTRADOS NO ACUOSOS DE PRINCIPIOS ACTIVOS CON EFECTO HERBICIDA

- a) Concentrados de principios activos con efecto herbicida, que contienen de 10 a 100 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoilo en la posición 4, de fórmula I



en la que

R¹, R³, independientemente el uno del otro, representan hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo, metoxi, halometoxi, metiltio, metilsulfinilo o metilsulfonilo

R² representa un resto heterocíclico de 5 miembros que no está sustituido o porta 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, que están seleccionados de entre halógeno, alquilo-C₁-C₆, alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄, haloalcoxi-C₁-C₄ y alquil-C₁-C₄-tio;

R⁴ significa hidrógeno, halógeno o metilo;

R⁵ significa alquilo-C₁-C₆, cicloalquilo-C₃-C₆ o cicloalquil-C₃-C₆-metilo; y

R⁶ representa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄;

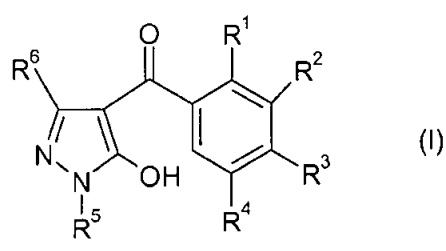
o una de sus sales utilizables en agricultura,

- b) de 200 a 700 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida, y
- c) de 10 a 200 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre una mezcla de por lo menos un compuesto superficieactivo aniónico y por lo menos un compuesto superficieactivo no iónico,

encontrándose los componentes a), b) y c) disueltos en una mezcla de disolventes orgánicos, que en por lo menos el 95% en peso, respecto a la mezcla de disolventes, está compuesta de

- d1) por lo menos un disolvente aprótico polar orgánico que presenta una miscibilidad con agua de por lo menos 50 g/l, a 25°C y 1 bario, y
- d2) por lo menos un disolvente orgánico que presenta una solubilidad en agua menor de 5 g/l, a 25°C y 1 bario.

85



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/058091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. A01N25/32 A01N43/10 A01N43/78 A01N43/80		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/65314 A (BASF AG [DE]; SIEVERNICH BERND [DE]; LANDES MAX [DE]; KIBLER ELMAR [DE]) 23 December 1999 (1999-12-23) cited in the application page 35, line 41 - page 36, line 20 page 42, lines 7-12 page 65 - page 67; tables 38-44 page 75 - page 76; tables 79,83	1-16
Y	EP 1 023 833 A (AMERICAN CYANAMID CO [US]) 2 August 2000 (2000-08-02) page 2, paragraph 6 page 3, paragraphs 15,16 page 4, line 43, paragraph 26 page 5, paragraph 35 - page 6, paragraph 47 paragraphs [0051], [0052] claim 2	1-16
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 Mai 2008		Date of mailing of the international search report 02/06/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Romano-Götsch, R

87

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/058091

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2007/060146 A (BASF AG [DE]; VANTIEGHEM HERVE R [DE]; SIEVERNICH BERND [DE]) 31 May 2007 (2007-05-31) page 22, lines 1-21 claims 1,2 -----	1-16

87

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/058091

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9965314	A	23-12-1999	AT 241271 T	15-06-2003
			AU 758799 B2	27-03-2003
			AU 4608999 A	05-01-2000
			BG 65202 B1	31-07-2007
			BG 105144 A	31-12-2001
			BR 9911313 A	13-03-2001
			CA 2334955 A1	23-12-1999
			CN 1305346 A	25-07-2001
			CN 1593133 A	16-03-2005
			CN 1781371 A	07-06-2006
			DE 59905756 D1	03-07-2003
			DK 1087664 T3	22-09-2003
			EE 200000754 A	15-04-2002
			EP 1087664 A1	04-04-2001
			ES 2200527 T3	01-03-2004
			HU 0103418 A2	28-01-2002
			IL 139905 A	25-09-2005
			JP 2002518303 T	25-06-2002
			KR 20010052963 A	25-06-2001
			MX 217057 B	20-10-2003
			NO 20006315 A	12-12-2000
			NZ 508546 A	28-11-2003
			PL 345016 A1	19-11-2001
			PT 1087664 T	31-10-2003
			SI 1087664 T1	31-10-2003
			SK 18122000 A3	06-08-2001
			TR 200003752 T2	21-06-2001
			TW 589141 B	01-06-2004
			US 6534444 B1	18-03-2003
			ZA 200100395 A	15-01-2002
EP 1023833	A	02-08-2000	NONE	
WO 2007060146	A	31-05-2007	AR 057174 A1	21-11-2007
			US 2007123426 A1	31-05-2007

89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/058091

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. A01N25/32 A01N43/10 A01N43/78 A01N43/80		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) A01N		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/65314 A (BASF AG [DE]; SIEVERNICH BERND [DE]; LANDES MAX [DE]; KIBLER ELMAR [DE] 23. Dezember 1999 (1999-12-23) In der Anmeldung erwähnt Seite 35, Zeile 41 - Seite 36, Zeile 20 Seite 42, Zeilen 7-12 Seite 65 - Seite 67; Tabellen 38-44 Seite 75 - Seite 76; Tabellen 79,83	1-16
Y	EP 1 023 833 A (AMERICAN CYANAMID CO [US]) 2. August 2000 (2000-08-02) Seite 2, Absatz 6 Seite 3, Absätze 15,16 Seite 4, Zeile 43, Absatz 26 Seite 5, Absatz 35 - Seite 6, Absatz 47 Absätze [0051], [0052] Anspruch 2 ----- -/--	1-16
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. Mai 2008		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 02/06/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Romano-Götsch, R

90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/058091

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	WO 2007/060146 A (BASF AG [DE]; VANTIEGHEM HERVE R [DE]; SIEVERNICH BERND [DE]) 31. Mai 2007 (2007-05-31) Seite 22, Zeilen 1-21 Ansprüche 1,2 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/058091

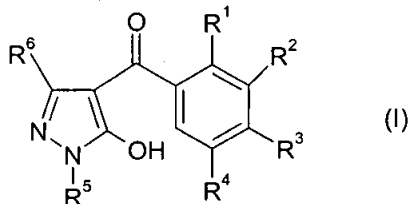
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9965314	A	23-12-1999	AT 241271 T 15-06-2003
		AU 758799 B2 27-03-2003	
		AU 4608999 A 05-01-2000	
		BG 65202 B1 31-07-2007	
		BG 105144 A 31-12-2001	
		BR 9911313 A 13-03-2001	
		CA 2334955 A1 23-12-1999	
		CN 1305346 A 25-07-2001	
		CN 1593133 A 16-03-2005	
		CN 1781371 A 07-06-2006	
		DE 59905756 D1 03-07-2003	
		DK 1087664 T3 22-09-2003	
		EE 200000754 A 15-04-2002	
		EP 1087664 A1 04-04-2001	
		ES 2200527 T3 01-03-2004	
		HU 0103418 A2 28-01-2002	
		IL 139905 A 25-09-2005	
		JP 2002518303 T 25-06-2002	
		KR 20010052963 A 25-06-2001	
		MX 217057 B 20-10-2003	
		NO 20006315 A 12-12-2000	
		NZ 508546 A 28-11-2003	
		PL 345016 A1 19-11-2001	
		PT 1087664 T 31-10-2003	
		SI 1087664 T1 31-10-2003	
		SK 18122000 A3 06-08-2001	
		TR 200003752 T2 21-06-2001	
		TW 589141 B 01-06-2004	
		US 6534444 B1 18-03-2003	
		ZA 200100395 A 15-01-2002	
EP 1023833	A	02-08-2000	KEINE
WO 2007060146	A	31-05-2007	AR 057174 A1 21-11-2007
		US 2007123426 A1 31-05-2007	

(21) N° de solicitud:				(51) Int Cl:	A01N 025/032	
22) Fecha de solicitud:				(71) Solicitante(s)	BASF SE	
(30) Prioridad	(31)	Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		06118445.3		04/08/2006		EP
				(72) Inventor(es)	MICHAEL KRAPP Y OTROS	
				(74) Apoderado:	EMILIO FERRERO	
(85)	Fecha limite inicio fase nacional:				(87)	Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha:	07/02/2008
	Fecha de presentación de la solicitud:				N° publicación:	WO 2008/015279 A3
	No. de solicitud PCT/EP2007/058091					
(54) Título: CONCENTRADOS NO ACUOSOS DE PRINCIPIOS ACTIVOS CON EFECTO HERBICIDA						

Reivindicación(es):

1. Concentrado no acuoso de principios activos caracterizado porque contiene

a) de 10 a 100 g/l de por lo menos un compuesto pirazólico sustituido por benzoilo en la posición 4, de fórmula I



en la que

R¹, R³, independientemente el uno del otro, representan hidrógeno, halógeno, metilo, halometilo, metoxi, halometoxi, metililo, metilsulfinilo o metilsulfonylo;

R² representa un resto heterocíclico de 5 miembros que no está sustituido o porta 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes que están seleccionados de entre halógeno, alquilo-C₁-C₆, alcoxi-C₁-C₄, haloalquilo-C₁-C₄, haloalcoxi-C₁-C₄ y alquil-C₁-C₄-tio;

R⁴ significa hidrógeno, halógeno o metilo;

R⁵ significa alquilo-C₁-C₆, cicloalquilo-C₃-C₆ o cicloalquil-C₃-C₆-metilo; y

R⁶ representa hidrógeno o alquilo-C₁-C₄;

o una de sus sales útiles en agricultura,

b) de 200 a 700 g/l de 2-cloro-N-(2,4-dimetil-3-tienil)-N-(2-metoxi-1-metiletil)acetamida, y

c) de 10 a 200 g/l de por lo menos una sustancia superficieactiva S, que está seleccionada de entre una mezcla de por lo menos una sustancia superficieactiva aniónica y por lo menos una sustancia superficieactiva no iónica, encontrándose los componentes a), b) y c) disueltos en una mezcla de disolventes orgánicos que en por lo menos el 95% en peso, respecto a la mezcla de disolventes, está compuesta de

d1) por lo menos un disolvente aprótico polar orgánico que presenta una miscibilidad con agua de por lo menos 50 g/l, a 25°C y 1 bario, y

d2) por lo menos un disolvente orgánico que presenta una solubilidad en agua menor de 5 g/l, a 25°C y 1 bario.

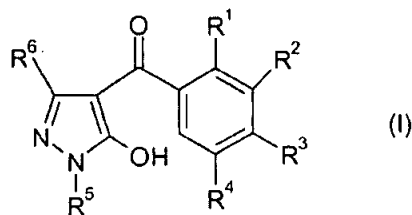
2. Concentrado de principios activos según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de disolventes orgánicos suma de 200 a 800 g/l de la formulación.

3. Concentrado de principios activos según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el disolvente aprótico polar orgánico está seleccionado de entre dimetilsulfóxido, sulfolano, las amidas, N-alquil-C₁-C₄-amidas y N,N-di-(alquil-C₁-C₄)amidas de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 12 átomos de C, N-alquil-C₁-C₄-lactamas y sus mezclas.

4. Concentrado de principios activos según la reivindicación 3, caracterizado porque el disolvente aprótico polar orgánico está seleccionado de entre dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona y sus mezclas.

5. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación ponderal del disolvente aprótico polar orgánico respecto al disolvente hidrocárburico se encuentra en el intervalo de entre 5:1 y 1:5.

6. Concentrado de principios activos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia superficieactiva aniónica está seleccionada de entre compuestos que presentan por lo menos un grupo SO₃ o un grupo PO₄ y por lo menos un resto de hidrocarburo alifático con 8 a 22 átomos de C o un resto de hidrocarburo aralifático con 10 a 24 átomos de C.



94

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-010560- -00000-0000

Fecha: 2009-02-04 16:47:04

Dep. 2020 NUECREACIONE

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 95

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 6,384
FECHA : ENERO 26 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218992	26/01/2009	22,555,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Cdo 16452-891-0248

95

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 09-010560- -00000-0000

Fecha: 2009-02-04 16:47:04 Dep. 2020 NUECREACIONI.
Tra. 11 PATENTEIYII Ene: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 6,419
FECHA : ENERO 26 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218992	26/01/2009	22,555,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMI
			TOTAL : \$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

0610 16452-841024-8

98
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-010560-00000-0000

Fecha: 2009-02-04 16:47:04 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE PCT

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Descripción de la invención []
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

SANTO DOMINGO
Firma Responsable

Fecha Feb. 4 - 01 - 09

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 96

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
BASF SE

REFERENCIA	Radicación No.	9 10560
	Solicitud internacional	PCT/EP2007/058091
	Fecha inicio fase nacional	04/03/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	7980
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

23 ABR. 2009

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand