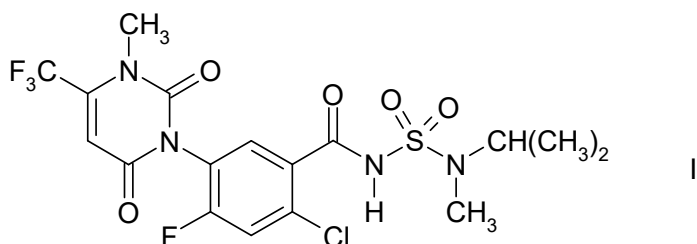


COMPOSICIONES DE MICROPARTÍCULAS QUE COMPRENDEN SAFLUFENACIL

La presente invención se refiere a composiciones de micropartículas que comprenden saflufenacil, a un método para su preparación y al uso de estas composiciones de micropartículas para controlar vegetación no deseada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Saflufenacil es el nombre común internacional (INN) del compuesto de feniluracilo 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonyl]benzamida activo como herbicida. El saflufenacil se puede describir mediante la siguiente Fórmula I,



El saflufenacil se describió por primera vez en WO 01/083459. Los procesos adicionales para su preparación se describen en WO 03/097589, WO 05/054208, WO 06/097589 y WO 06/125746. Una forma cristalina y esencialmente libre de solvente de saflufenacil, definida a continuación también como la forma anhidrato cristalino, se describió en WO 08/043835. Dos formas hidrato cristalino de saflufenacil se describieron en WO 08/043836. El saflufenacil es solo un poco soluble en agua.

El saflufenacil es un herbicida altamente activo que inhibe de manera eficaz el crecimiento de la vegetación no deseada a tasas de aplicación bajas. Desafortunadamente, su selectividad no siempre es satisfactoria, y su uso en cultivos es algo limitado. Además, el saflufenacil no tiene actividad residual suficiente y, por ende, se pueden producir rebrotes poco tiempo después de su aplicación.

Los herbicidas, como el saflufenacil, en general se aplican en forma de licores de pulverización acuosos diluidos, que se preparan mediante la dilución de una formulación concentrada del herbicida con agua. Para este fin, los compuestos plaguicidas se pueden formular en formas sólidas, por ejemplo, como polvos humectables (WP) y gránulos dispersables en agua (WG), así como también en formas líquidas, por ejemplo, emulsiones, concentrados emulsionables (EC), suspoemulsiones (SE) o suspensiones concentradas (SC). Para una encapsulación eficaz, es de particular importancia que las formulaciones se puedan diluir con agua

fácilmente y que la dilución permanezca estable durante un determinado tiempo sin la separación del ingrediente activo, ya que esto puede causar la obstrucción de las boquillas pulverizadoras. Por razones ecológicas, es preferible que la formulación no contenga cantidades grandes de solventes orgánicos, que favorecen principalmente las formulaciones sólidas y las formulaciones de SC acuosas.

A pesar de las ventajas asociadas al uso de SC mencionadas anteriormente, hay varios problemas conocidos por la persona del oficio de nivel medio, que a veces se presentan con las SC como resultado de sedimentación durante el almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas, la resistencia de las partículas sedimentadas a la resuspensión y la formación de material cristalino durante el almacenamiento. Como consecuencia, las formulaciones pueden ser difíciles de manejar, y la bioeficacia puede ser inconsistente.

Cuando se intenta formular saflufenacil, se presentan varios problemas. El saflufenacil tiene una cadena lateral N-amino-sulfonilcarboxamida, que puede someterse a una hidrólisis a valores de pH básicos. Además de ello, el saflufenacil puede existir en diferentes modificaciones cristalinas y no cristalinas, a saber, formas amorfas, hidratos cristalinos y un anhidrato cristalino, que se pueden someter a conversión no controlada en otra forma cristalina. A su vez, esta conversión puede causar el engrosamiento de las partículas de saflufenacil, en particular, cuando se formula como una suspensión concentrada. Estos factores podrían dar como resultado una reducción de la estabilidad química y física de las formulaciones, un efecto particularmente pronunciado cuando las formulaciones se almacenan durante períodos prolongados y/o a temperaturas elevadas. Estos factores también podrían causar propiedades de dilución deficientes, ya que las partículas gruesas de saflufenacil tienden a separarse de la formulación diluida.

Se describieron varias formulaciones agrícolas acuosas estables de saflufenacil. WO 2011/023759 describe una formulación de suspensión concentrada acuosa que contiene anhidrato de saflufenacil y una combinación de determinados tensioactivos aniónicos y no iónicos. WO 2011/023758 describe una formulación de suspensión concentrada acuosa de saflufenacil que además contiene glifosato como un coherbicida. Aunque estas formulaciones son estables, no resuelven el problema de la escasa selectividad de cultivos y de la actividad residual insuficiente.

Se conoce principalmente la provisión de compuestos activos como plaguicidas en forma de formulaciones de microcápsulas (véase H. Mollet, A. Grubenmann "Formulation Technology" 1.a ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001, capítulo

6.4 y capítulo 14.2.2). La microencapsulación se puede lograr principalmente mediante técnicas de coacervado, secado por pulverización, recubrimiento por lecho fluidizado, microencapsulación electrostática o polimerización *in situ*. Estas técnicas proporcionan partículas de compuesto activo, en donde el compuesto activo está rodeado por un material de pared polimérica.

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

Una técnica de polimerización *in situ* adicional incluye la microencapsulación de líquidos mediante el uso de aminoplastos, por ejemplo, resinas de melamina formaldehído (resinas MF), resinas de urea formaldehído (resinas UF) o resinas de melamina formaldehído urea (resinas MUF). Las resinas de aminoplasto se usan en la forma de sus prepolímeros o precondensados, que se agregan a una emulsión acuosa del material a ser encapsulado y curado mediante calor y/o alteración del pH de la mezcla de reacción para realizar la polimerización de los prepolímeros. De esta manera, se obtiene una suspensión acuosa de las microcápsulas, en donde las partículas del material encapsulado son rodeadas o incorporadas por un polímero de aminoplasto. Un sondeo de este método se proporciona en Acta Polymerica 40, (1989) N.º 5, pp. 325-331 y C.A. Finch, R. Bodmeier, Microencapsulation, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6.^a edición, 2001 Electronic Release).

La microencapsulación de plaguicidas mediante polimerización *in situ* de precondensados de aminoplastos se describió en varias ocasiones. Por ejemplo, US 4.557.755 describe la microencapsulación de plaguicidas no hidrosolubles mediante polimerización de un precondensado de aminoplasto, tal como resina de melamina formaldehído o melamina urea formaldehído en una suspensión acuosa del compuesto plaguicida en presencia de una resina de urea catiónica. El método se sugiere para determinados insecticidas y fungicidas.

US 5.462.915 describe un proceso mejorado para la microencapsulación de

plaguicidas no hidrosolubles, que comprende agregar a una suspensión del plaguicida un prepolímero de aminoplasto líquido y curar el prepolímero a temperaturas superiores a 100°C. El método se aplicó para la microencapsulación de sales de dicamba no hidrosolubles. Se conoce de WO 00/27519 un proceso similar que se aplicó para la microencapsulación de carbofuran.

WO 96/03041 describe una composición de microcápsulas de plaguicidas, en donde las microcápsulas tienen una capa de aminoplasto externa y un recubrimiento interno depositado alrededor del compuesto plaguicida.

Las técnicas modernas de microencapsulación incluyen la polimerización en suspensión de radicales de monómeros de acrilato no hidrosoluble con ácido (met)acrílico y, opcionalmente, monómeros polifuncionales en presencia de una emulsión de aceite/agua del compuesto plaguicida (véase, por ejemplo, WO 2012/101070) o la polimerización en emulsión de radicales de emulsiones monoméricas acuosas, en donde el plaguicida se disuelve o se suspende en gotas de monómero (véase, por ejemplo, WO 2005/102044, WO2006/094792, WO 2006/094978). Sin embargo, se requieren cantidades considerables de polímero, que puede exceder la cantidad de plaguicida.

Aunque la microencapsulación puede mejorar la toxicidad aguda de un plaguicida o reducir la degradación, es difícil de lograr. En particular, la adición de las partículas de plaguicida durante o después de la encapsulación es el principal problema, si un método de encapsulación, que puede funcionar para un compuesto plaguicida determinado, no funciona necesariamente para otro compuesto plaguicida. Cuando se intenta encapsular un material sólido en una suspensión acuosa del material sólido mediante una técnica de polimerización *in situ*, el material sólido tiende a aglomerarse, formando así partículas grandes de partículas del ingrediente activo que se embeben en la matriz polimérica. En general, una suspensión obtenida de esta forma ya no es adecuada para el uso agrícola. Hasta el momento, no fue posible encapsular eficazmente las partículas de plaguicida sólidas mediante el uso de cantidades pequeñas de un polímero de encapsulación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de saflufenacil que muestre estabilidad física y química alta durante períodos de almacenamiento prolongados mientras mantenga su eficacia biológica. Además, también debe ser compatible con componentes de mezcla en el tanque que se combinan comúnmente con saflufenacil. Luego de la dilución con agua, la formulación

debería dar una composición acuosa estable de saflufenacil sin la formación de material grueso o un líquido sobrenadante.

Se descubrió sorprendentemente que las composiciones de micropartículas de saflufenacil sólido, en donde el saflufenacil sólido se rodea o se embebe con un polímero de aminoplasto proporciona una actividad residual mejorada de saflufenacil. Además, estas composiciones de micropartículas se pueden preparar de manera sencilla a partir de una suspensión acuosa de saflufenacil sólido. Sorprendentemente, las cantidades de polímero de aminoplasto necesarias para la encapsulación eficaz de saflufenacil son bastante pequeñas y, en general, considerablemente más bajas que la cantidad de saflufenacil, que está encapsulado.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a composiciones de micropartículas que comprenden saflufenacil, en donde el saflufenacil está presente en forma de micropartículas, que comprenden saflufenacil sólido, que se rodea o se embebe con un polímero de aminoplasto.

Al igual que el saflufenacil no encapsulado, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan una actividad herbicida alta. Además, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan actividad residual mejorada de saflufenacil. Además de ello, las composiciones de micropartículas de la presente invención pueden proporcionar una seguridad del cultivo mejorada.

En las composiciones de micropartículas de la presente invención, el saflufenacil tiene menor tendencia a la degradación. Por lo tanto, las composiciones de micropartículas de la presente invención proporcionan estabilidad física y química alta durante períodos de almacenamiento prolongados, a la vez que mantienen la eficacia biológica del saflufenacil. Además, las composiciones de micropartículas de la presente invención se pueden formular fácilmente. Además, las composiciones de micropartículas de la presente invención en forma de suspensiones acuosas proporcionan compatibilidad de mezcla en el tanque mejorada y, por lo tanto, pueden ser fácilmente mezcladas en el tanque con otras formulaciones de plaguicidas y no interactúan negativamente con otras formulaciones con respecto a su estabilidad en dilución.

Sorprendentemente, también se descubrió que el saflufenacil sólido se puede microencapsular eficazmente mediante el uso de precondensados de aminoplasto y mediante la realización del proceso descrito en la presente más adelante. Por lo tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para preparar las

composiciones de micropartículas como se describen en la presente, en donde el proceso comprende las siguientes etapas:

- i) proporcionar una suspensión acuosa de partículas de saflufenacil sólido;
- ii) agregar un precondensado de aminoplasto a la suspensión acuosa de las partículas de saflufenacil;
- iii) realizar la policondensación del precondensado de aminoplasto, por ejemplo, mediante calentamiento de la suspensión acuosa de la etapa ii) a un pH, en donde la policondensación del precondensado de aminoplasto tiene lugar a la temperatura de reacción.

Este proceso da como resultado una suspensión acuosa estable, en donde el saflufenacil está presente en la forma de micropartículas, que comprenden saflufenacil sólido, que se rodea o se embebe con un polímero de aminoplasto. A partir de esto, las micropartículas se pueden aislar, de ser necesario. Sorprendentemente, este proceso no da como resultado una aglomeración significativa de las partículas de saflufenacil, como se observó para otras técnicas de polimerización *in situ*.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la composición de micropartículas de la invención, el saflufenacil está presente en forma de micropartículas, que comprenden saflufenacil sólido como material de un núcleo. En las micropartículas, el saflufenacil sólido forma el material del núcleo que está rodeado por al menos un polímero de aminoplasto o incrustado en este. En este contexto, se debe entender que los polímeros de aminoplasto pueden formar un revestimiento regular o irregular que rodea o incorpora el material del núcleo. Las micropartículas pueden tener un único núcleo sólido formado por el saflufenacil y un recubrimiento o una matriz formada por el polímero de aminoplasto. También puede ser posible que las micropartículas tengan una “estructura de dominio” que comprende una cantidad determinada de partículas de saflufenacil sólido, por ejemplo, de 3 a 10 partículas, de saflufenacil amorfo o cristalino, que se incorporan en el polímero de aminoplasto. No es necesario que el polímero de aminoplasto forme un recubrimiento completamente cerrado. Con frecuencia, sin embargo, el recubrimiento rodea completamente el material del núcleo como una membrana, formando así una barrera entre el material del núcleo y el material que lo rodea.

Los polímeros de aminoplastos, también denominados resinas amínicas, resinas de condensación de aminas o resinas amídicas, son productos de la policondensación de uno o más aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído,

propanal, glioxal o glutaraldehído, con uno o más compuestos de aminas que tienen, en general, al menos dos grupos amino primarios, tales como urea, tiourea, melamina, que puede ser total o parcialmente eterificada, cianoguanamina (= dicianidamida) y benzoguanamina. Algunos ejemplos de polímeros de aminoplastos son policondensados de melamina y formaldehído (resinas de melamina-formaldehído o resinas MF), que incluyen resinas derivadas de condensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados, resinas de urea-formaldehído (resinas UF), resinas de tiourea-formaldehído (resinas TUF), policondensados de melamina, urea y formaldehído (resinas MUF), que incluyen resinas derivadas de condensados de melamina-urea-formaldehído total o parcialmente eterificados, policondensados de melamina, tiourea y formaldehído (resinas MTUF, que incluyen resinas derivadas de condensados de melamina-tiourea-formaldehído total o parcialmente eterificados, resinas de urea-glutaraldehído, policondensados de benzoguanamina-formaldehído, policondensados de dicianidamida formaldehído y policondensados de urea-glioxal. Los polímeros de aminoplasto adecuados para microencapsulación son conocidos y se pueden encontrar, entre otros, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.^a edición, Vol. 2, pp. 440-469, el estado de la técnica citado en la parte introductoria, US 4,918,317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197.

En las resinas UF y TUF, las relaciones molares de urea o tiourea con respecto a formaldehído están, en general, en el rango de 1:0.8 a 1:4, en particular, de 1:1.5 a 1:4, especialmente, de 1:2 a 1:3.5. Si se usa glutaraldehído en lugar de formaldehído, las relaciones molares de urea o tiourea con respecto a glutaraldehído pueden estar en el rango de 1:1.2 a 1:3, especialmente, en el rango de 1:1.5 a 1:2.5.

En las resinas MF y MUF, las relaciones molares de melamina con respecto a formaldehído están, en general, en el rango de 1:1.5 a 1:10, en particular, de 1:3 a 1:8, preferentemente de 1:4 a 1:6.

En resinas MUF y MTUF, las relaciones molares de melamina + urea o tiourea con respecto a formaldehído están, en general, en el rango de 1:0.8 a 1:9, en particular, de 1:2 a 1:8, preferentemente de 1:3 a 1:6. La relación molar de urea o tiourea con respecto a melamina puede estar en el rango de 50:1 a 1:100 y, en particular, de 30:1 a 1:30.

En la preparación de las resinas de aminoplasto antes mencionadas, los precondensados se pueden usar en la forma de precondensados eterificados de compuestos de aminas y aldehído. En estos precondensados eterificados, los grupos

metilol se forman mediante la reacción de los grupos amino con formaldehído con un alcohol o un alcandiol, en particular, con un C_1C_1 -alcohol, tal como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, en particular, metanol, o un C_2-C_4 -alcandiol, tal como etilenglicol. El grado de eterificación de estas resinas se puede ajustar mediante la relación molar de los grupos amino con respecto al alcohol, que está, por lo general, en el rango de 10:1 a 1:10, preferentemente, en el rango de 2:1 a 1:5.

El material de polímero de aminoplasto, que rodea o incorpora el saflufenacil sólido, se selecciona, preferentemente, del grupo que consiste en resinas de melamina-formaldehído, que incluyen resinas de melamina-formaldehído derivadas de condensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados, y resinas de urea-formaldehído y sus mezclas. En especial, el material de polímero de aminoplasto, que rodea o incorpora el saflufenacil sólido, es una resina de melamina-formaldehído, en particular, una resina de melamina-formaldehído, que es derivada de condensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados, que pueden contener pequeñas cantidades, por ejemplo, de 1 a 20 en % molar en función de melamina, de urea.

En las composiciones de micropartículas de la invención, la cantidad de material de polímero de aminoplasto, que rodea o incorpora el saflufenacil sólido, generalmente no excede la cantidad de saflufenacil contenida en la composición y es, preferentemente, como máximo, 40 % en peso, en particular, como máximo, 35 % en peso y, especialmente, como máximo 30 % en peso o, como máximo, 25 % en peso, en función de la cantidad total de saflufenacil y polímeros de aminoplasto. La cantidad de material de polímero de aminoplasto, que rodea o incorpora el saflufenacil sólido, es, preferentemente, de 0,5 a 40 % en peso, en particular, de 1 a 35 % en peso y, especialmente, de 5 a 25 % en peso, en función del peso total de la cápsula, es decir, en función de la cantidad total de saflufenacil y polímeros de aminoplasto. El material de polímero de la composición de micropartículas de la invención, que rodea o incorpora el saflufenacil sólido, puede comprender también polímeros no hidrosolubles. Sin embargo, la cantidad de tales polímeros generalmente no excede el 20 % de la cantidad total de material de polímero de encapsulación y, preferentemente, no excede el 10% en peso de la cantidad total de material polimérico que rodea o incorpora el saflufenacil sólido.

El saflufenacil sólido, que está rodeado por al menos un polímero de aminoplasto o incorporado en este, puede ser cualquier forma conocida de saflufenacil sólido, que incluye saflufenacil amorfo y, en particular, saflufenacil cristalino, por

ejemplo, el anhidrato cristalino de saflufenacil descrito en WO 08/043835 o un hidrato cristalino de saflufenacil descrito en WO 08/043836.

Además del saflufenacil sólido, el material del núcleo de las micropartículas puede contener un aceite, por ejemplo, un solvente hidrocarburo, tal como un hidrocarburo aromático, parafínico o isoparafínico, que tiene, preferentemente, un punto de ebullición superior a 100 °C, un aceite vegetal, tal como aceite de maíz, aceite de colza, o un éster de ácido graso, tal como C¹-C¹⁰-alquiléster de un ácido graso C₁₀-C₂₂, en particular, metilésteres o etilésteres de aceites vegetales, tales como metiléster de aceite de colza o metiléster de aceite de maíz. En una forma de realización particular, el material del núcleo no contiene un aceite definido en la presente o contiene menos de 10 % en peso, en función del peso del material del núcleo, de un aceite. En particular, el núcleo no contiene un aceite.

Además del saflufenacil sólido, el material del núcleo de las micropartículas puede contener también un compuesto plaguicida adicional, en particular, un compuesto herbicida o un protector, que tiene, preferentemente, una hidrosolubilidad reducida, que generalmente no excede 10 g/l, en particular, 5 g/l o incluso 1 g/l a 25 °C (agua desionizada). En particular, el saflufenacil sólido representa al menos 80 %, en particular, al menos 90 % de los plaguicidas contenidos en las micropartículas.

Las micropartículas de la presente invención son partículas discretas que tienen, por lo general, un tamaño de partícula menor a 50 µm. Preferentemente, el tamaño de partícula de las micropartículas, es decir, su diámetro, no excede, por lo general, 40 µm, preferentemente, no excede 35 µm y, en particular, no excede 30 µm. El tamaño de partícula dado es el denominado valor d₉₀, que debe ser entendido como el valor que no es superado por el diámetros de al menos el 90 % en peso de las micropartículas. Las micropartículas tienen un diámetro de partícula promedio, también denominado en la presente valor d₅₀, que varía de 1 a 25 µm, en particular, de 1,5 a 20 µm, especialmente, de 2 a 10 µm. El valor d₅₀ se define como el valor que es mayor que los diámetros de 50 % en peso de las partículas y menor que el diámetro de 50 % en peso de las partículas. El valor d₉₀ y el valor d₅₀ se pueden calcular de la distribución del tamaño de partícula de las micropartículas. Por lo general, el valor d₁₀ de las partículas, es decir, el valor de diámetros que al menos 10 % en peso de las micropartículas exceden, es al menos 0,5 µm y puede, por ejemplo, estar en el rango de 0,5 µm a 10 µm, en particular, de 1 a 5 µm. La distribución del tamaño de partícula de las micropartículas (es decir, los diámetros) se puede determinar mediante métodos convencionales, tales como dispersión de luz dinámica o estática de una dispersión

acuosa de la composición de micropartículas, por ejemplo, a 25 °C y una concentración en el rango de 0,1 a 1 % en peso.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición de micropartículas contiene al menos una sustancia polimérica aniónica activa en la superficie A, en adelante, un tensioactivo polimérico aniónico, que contiene una pluralidad de grupos aniónicos, tales como grupos carboxilato, grupos sulfonato, grupos fosfonato, grupos sulfato y/o grupos fosfato.

Preferentemente, los grupos aniónicos se seleccionan de grupos sulfonato. Algunos ejemplos de tensioactivos poliméricos A incluyen los tensioactivos de los siguientes grupos A1 a A3, que incluyen las sales de los mismos:

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

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

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

Preferentemente, el tensioactivo polimérico A.3 se selecciona de homo- y copolímeros formados de

- i) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1 que tiene un grupo ácido sulfónico, tal como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido viniltoluensulfónico, monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo ácido sulfónico, tales como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4acriloxibutilsulfónico, y monómeros de (met)acrilamida que tienen un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-

acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico

- ii) y, opcionalmente, con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, C₁-C₄-alquilacrilatos, C₁-C₄-alquilmecrilatos, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, C¹-C₄-alquilmecrilatos.

En grupos de formas de realización particulares, el tensioactivo polimérico A comprende o se selecciona de homo- o copolímeros del grupo A.3, en particular, de homo- y copolímeros formados de

- i) monómeros M1, que se seleccionan de monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo ácido sulfónico, tales como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4-acriloxibutilsulfónico, y monómeros de (met)acrilamida que tienen un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico,
- ii) y, opcionalmente, con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, C₁-C₄-alquilacrilatos, C₁-C₄-alquilmecrilatos, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, C₁-C₄-alquilmecrilatos.

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

- i) monómeros M1, que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico,
- ii) y, opcionalmente, con uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, C₁-C₄-alquilacrilatos, C₁-C₄-alquilmecrilatos, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C₁-C₄-alquilacrilatos, C¹-C₄-alquilmecrilatos.

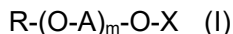
En estos tensioactivos poliméricos A.3 preferidos, particularmente preferidos o especialmente preferidos, la cantidad de monómeros M1 es, preferentemente, al menos 50 % en peso, en función de la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Son aun de mayor preferencia los tensioactivos poliméricos A, que son homo- o copolímeros de monómeros M1, en donde la cantidad de monómeros M1 es al menos 90 % en peso, en función de la cantidad total de monómeros que forman el tensioactivo polimérico. Estos polímeros son conocidos, por ejemplo, se

encuentran disponibles en el comercio con los nombres comerciales Lupasol S y Lupasol PA 140 (de BASF SE).

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

La cantidad del tensioactivo polimérico aniónico A en la composición es, preferentemente, de 0,1 a 50 % en peso, en particular, de 2 a 40 % en peso y, con mayor preferencia, de 3 a 30 % en peso, en función de la cantidad total de saflufenacil y polímero de aminoplasto.

Se descubrió que era beneficioso combinar el tensioactivo polimérico A con uno o más tensioactivos aniónicos B adicionales diferentes de estos, lo que proporciona la estabilización de una formulación acuosa que comprende las micropartículas. Los compuestos tensioactivos aniónicos B adecuados son tensioactivos que tienen un grupo aniónico, que se selecciona de grupos fosfato o fosfonato y grupos sulfato o sulfonato, de los cuales se prefieren estos últimos. Estos tensioactivos B generalmente están incluidos en la composición de micropartículas en la forma de sus sales, en particular, las sales de sodio, potasio o amonio. Ejemplos de tensioactivos aniónicos B incluyen las sales de alquilsulfonatos, alquilsulfatos, alquilfosfatos, semiésteres de alcoholes alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico, alquilarilsulfonatos, alquilarilfosfatos, semiésteres de alquilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico y semiésteres de mono-, di- o tristirilfenoles alcoxilados con ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Entre estos tensioactivos aniónicos B, se prefieren los de la Fórmula (I):



en donde

- R es un radical hidrocarburo que tiene de 8 a 40 átomos de carbono y, preferentemente, de 12 a 30 átomos de carbono y, opcionalmente, un átomo de oxígeno;
- A es, independientemente entre sí, 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,3-propileno, especialmente, 1,2-etileno;
- m es de 0 a 50, preferentemente, de 0 a 30 y, con especial preferencia, de 0 a 20; y
- X es SO_3M o PO_3M_2 , en donde M se selecciona de H, iones de metales alcalinos, tales como K y Na, iones de metales alcalinotérreos, tales como $\frac{1}{2}$ Ca y $\frac{1}{2}$ Mg y

amonio. Preferentemente, M es un ion de metal alcalino y, especialmente, sodio.

Algunos ejemplos de radicales hidrocarburos R adecuados que tienen de 8 a 40 átomos de carbono son alquilo que tienen de 8 a 40 y, preferentemente, de 12 a 30 átomos de carbono, fenilo, que se puede sustituir con uno o dos radicales alquilo que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, fenilo, que se sustituye con un radical fenoxi, en donde fenilo y/o fenoxi pueden contener un radical alquilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, radical tristirilfenilo, etc. En una forma de realización preferida de la presente invención, el radical R en la Fórmula I es un radical triestirilfenilo.

Se prefieren los tensioactivos aniónicos B, que son de la Fórmula (I), en donde R, m y X tienen los siguientes significados:

R es alquilo que tiene de 8 a 30, en particular, de 10 a 20 átomos de carbono,

m es 0,

X es SO_3M , en donde m se selecciona de iones de metales alcalinos, tales como K y Na, iones de metales alcalinotérreos, tales como $\frac{1}{2}$ Ca y $\frac{1}{2}$ Mg, y amonio.

Preferentemente, M es un metal alcalino y, especialmente, sodio.

Si está presente, la cantidad de tensioactivo aniónico B, en particular, el compuesto tensioactivo de la Fórmula (I), es, preferentemente, de 0,1 a 10 % en peso, en particular, de 0,3 a 7 % en peso y, con mayor preferencia, de 0,5 a 5 % en peso, en función de la cantidad total de saflufenacil y polímero de aminoplasto. Si está presente, la cantidad de tensioactivo aniónico B, en particular, el compuesto tensioactivo de la Fórmula (I), se selecciona, preferentemente, de manera tal que la relación en peso del tensioactivo polimérico aniónico A en función del tensioactivo aniónico B es de 1:1 a 20:1, en particular, de 2:1 a 10:1.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener un compuesto no iónico activo en la superficie (tensioactivo no iónico). Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen los compuestos activos en la superficie de la Fórmula (II),



en donde

R' es un radical hidrocarburo que tiene de 8 a 40 y, con mayor preferencia, de 12 a 30 átomos de carbono y, opcionalmente, un átomo de oxígeno,

B es $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alcan-1,2-diilo, por ejemplo, 1,2-etileno, 1,2-propileno o 1,2-butileno o

una combinación de estos y, con mayor preferencia, 1,2-etileno o una combinación de este con 1,2-propileno, y
n es de 3 a 100, preferentemente, de 4 a 50 y, con mayor preferencia, de 5 a 40.

Los ejemplos de radicales hidrocarburo R' adecuados incluyen los radicales mencionados para R. En una forma de realización preferida de la invención, el radical R' es un radical fenilo que se sustituye con un grupo C₄-C₁₈-alquilo.

Si está presente, la cantidad de tensioactivo no iónico, en particular, el compuesto activo en la superficie de la Fórmula (II), es, preferentemente, de 1 a 150 g/l, en particular, de 2 a 60 g/l en la formulación final. En una forma de realización particular de la invención, la composición no contiene tensioactivo no iónico o contiene menos de 1 % en peso de tensioactivo no iónico, en particular, menos de 0,5 % en peso de tensioactivo no iónico, en función de la cantidad total de saflufenacil y polímero de aminoplasto.

En grupos de formas de realización particulares, la composición de micropartículas es en forma de una suspensión acuosa. Dicha suspensión contiene las micropartículas de saflufenacil sólido como una fase dispersa y un medio acuoso como la fase continua. La suspensión acuosa se puede obtener mediante el proceso para preparar la composición de micropartículas como se describe en la presente. También se puede obtener mediante redispersión de una composición de micropartículas sólidas en un medio acuoso, como se describe en la presente.

El término "medio acuoso" significa la fase líquida de la composición y comprende un solvente acuoso y, opcionalmente, compuestos disueltos en este, por ejemplo, tensioactivos como los mencionados anteriormente y, si está presente, uno o más aditivos de formulación convencionales, tales como espesantes o biocidas. El solvente acuoso de la suspensión acuosa es agua o una mezcla de esta con solvente orgánico miscible con agua, tal como C₁-C₄-alcanoles, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, o ter-butanol, C²-C₅-alcandioles y C₃C₃-alcantrioles, preferentemente, del grupo que consiste de etilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, glicerol y 1,4-butandiol. Por lo general, la cantidad de agua en el solvente acuoso es al menos 50 % en peso, en particular, al menos 80 % en peso o al menos 90 % en peso, en función del solvente acuoso. El solvente acuoso puede consistir principalmente en agua, es decir, el agua forma al menos 95 % en peso de la cantidad total del solvente presente en la suspensión. El solvente acuoso también puede ser una mezcla de agua y el solvente orgánico

miscible con agua antes mencionado. En este último caso, la relación en peso de agua con respecto al solvente orgánico miscible con agua en el solvente acuoso está, preferentemente, en el rango de 99:1 a 1:1; con mayor preferencia, en el rango de 50:1 a 3:1; y, con máxima preferencia, en el rango de 20:1 a 4:1. Dicho de otra manera, la cantidad de solvente orgánico puede ser de 1 a 50 % en peso, con mayor preferencia, de 2 a 25 % en peso, y, con máxima preferencia, de 5 a 20 % en peso, en función del peso total del solvente acuoso.

En general, la suspensión acuosa contiene las micropartículas en una cantidad de al menos 5 % en peso, y la cantidad puede ser de 50 % en peso o incluso más alta, en cada caso en función del peso total de la suspensión acuosa y calculada como la cantidad total de polímero de aminoplasto y saflufenacil. Con frecuencia, la suspensión acuosa contiene las micropartículas en una cantidad de 10 a 45 % en peso, en particular, de 20 a 40 % en peso, en cada caso en función del peso total de la suspensión acuosa y calculada como la cantidad total de polímero de aminoplasto y saflufenacil. La concentración de saflufenacil en la suspensión acuosa con frecuencia estará en el rango de 5 a 40 % en peso, en particular, de 15 a 30 % en peso, en función del peso total de la suspensión acuosa.

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

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

Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención también pueden comprender auxiliares de formulación habituales, tales como aditivos que modifican la viscosidad (espesantes), agentes antiespuma, conservantes, amortiguadores, dispersantes inorgánicos, etc., que se usan generalmente en formulaciones acuosas de herbicidas. Estos auxiliares se pueden incorporar en la suspensión acuosa después de que el paso iii) del proceso de preparación descrito en la presente se lleva a cabo. En general, la cantidad de aditivos no excederá 10 % en peso, en particular, 5 % en peso del peso total de la suspensión acuosa.

Los dispersantes inorgánicos adecuados, también denominados agentes antiapelmazamiento, para prevenir la aglutinación de las micropartículas, son sílice (tal

como Sipernat® 22 de Degussa), alúmina, carbonato de calcio y similares. En el contexto de la presente invención, se prefiere sílice como dispersante inorgánico. En general, la concentración de dispersantes inorgánicos en la suspensión final no excede 2 % en peso, en función del peso total de la suspensión final y, si está presente, está, preferentemente, en el rango de 0,01 a 2 % en peso, en particular, de 0,02 a 1,5 % en peso y, especialmente, de 0,1 a 1 % en peso, en función del peso total de la formulación final.

Los espesantes adecuados son compuestos que afectan el comportamiento de flujo de la suspensión concentrada y pueden asistir en la estabilización de la suspensión acuosa de las micropartículas con el apelmazamiento. En relación con lo anterior, cabe mencionar, por ejemplo, los espesantes comerciales a base de polisacáridos, tales como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (grados Klucel®), goma xantana (disponible en el comercio, por ejemplo, como grados Kelzan® de Kelco o grados Rhodopol® de Rhodia), polímeros sintéticos, tales como polímeros de ácido acrílico (grados Carbopol®), alcohol de polivinilo (por ejemplo, grados Mowiol® y Poval® de Kuraray) o polivinilpirrolonas, ácido silícico o filosilicatos, tales como montmorillonita y bentonitas, que se pueden hidrofobar, (disponibles en el comercio como grados Attaclay® y grados Attaflow® de BASF SE; o como grados Veegum® y grados Van Gel® de R.T. Vanderbilt). En el contexto de la presente invención, se prefiere goma xantana como espesante. En general, la concentración de espesantes en la suspensión acuosa no excede 2 % en peso, en función del peso total de la suspensión acuosa, y está, preferentemente, en el rango de 0,01 a 2 % en peso, en particular, de 0,02 a 1,5 % en peso y, especialmente, de 0,1 a 1 % en peso, en función del peso total de la suspensión acuosa o de la formulación final, respectivamente.

Los agentes antiespuma adecuados para las composiciones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (por ejemplo, Silicone SRE-PFL de Wacker o Rhodorsil® de Bluestar Silicones), polisiloxanos y polisiloxanos modificados, que incluyen polímeros en bloque de polisiloxano, tales como productos FoamStar® SI y FoamStar® ST de BASF SE, alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos de organofluor y mezclas de estos.

Los conservantes adecuados para prevenir el deterioro microbiano de las composiciones de la invención incluyen formaldehído, alquilésteres del ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio, 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol, o-fenilfenol, tiazolinonas, tales como bencisotiazolinona, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolinona,

pentaclorofenol, alcohol de 2,4-diclorobencilo y mezclas de estos. Los conservantes a base de isotiazolinonas disponibles en el comercio se comercializan, por ejemplo, bajo las marcas Proxel[®] (Arch Chemical), Acticide[®] MBS (Thor Chemie) y Kathon[®] MK (Rohm & Haas).

De ser adecuado, las composiciones de acuerdo con la invención, en particular, las suspensiones acuosas, pueden comprender amortiguadores para regular el pH. Los ejemplos de amortiguadores son sales de metales alcalinos de ácidos orgánicos o inorgánicos débiles, por ejemplo, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

Además, las composiciones de acuerdo con la invención, en particular, las suspensiones acuosas, se pueden formular con aglutinantes convencionales, por ejemplo, dispersiones de poliméricas acuosas, resinas hidrosolubles, por ejemplo, resinas alquídicas hidrosolubles, o ceras.

Las composiciones de la invención también pueden contener uno o más adyuvantes. Los adyuvantes adecuados son conocidos por las personas del oficio de nivel medio e incluyen tensioactivos, concentrados de aceites de cultivo, diseminador-aglutinante, agentes humectantes y penetrantes.

En otros grupos de formas de realización particulares, la composición de micropartículas es en forma de composición sólida. Esta composición sólida contiene las micropartículas de saflufenacil sólido, opcionalmente, uno o más tensioactivos, en particular, el tensioactivo polimérico A y, opcionalmente, el tensioactivo aniónico B y, opcionalmente, un material portador sólido inerte. Las composiciones sólidas pueden ser, por ejemplo, polvos redispersables, gránulos dispersables en agua, polvos humectables, y similares.

Los portadores sólidos incluyen, por ejemplo, tierras minerales, tales como sílices, silicageles, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal viva, creta, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa u otros portadores sólidos.

Las composiciones sólidas de acuerdo con la invención también pueden comprender auxiliares de formulación habituales, tales como agentes antiespuma, conservantes, amortiguadores, dispersantes inorgánicos, etc., que se emplean

generalmente en formulaciones sólidas de herbicidas. Estos auxiliares se pueden incorporar en la formulación sólida en cualquier etapa convencional de su proceso de preparación. En general, la cantidad de aditivos no excederá 10 % en peso, en particular, 5 % en peso del peso total de la composición sólida.

La composición sólida se puede obtener a partir de una suspensión acuosa, que se forma principalmente en el proceso de preparación de la composición de micropartículas como se describe en la presente mediante la eliminación de la fase acuosa de la suspensión acuosa. La eliminación de la fase acuosa se puede conseguir separando la fase acuosa de las micropartículas sólidas, por ejemplo, mediante centrifugación o filtración. Preferentemente, la fase acuosa se elimina mediante un proceso de evaporación, por ejemplo, secado por pulverización o liofilización.

Como se indicó anteriormente, el proceso para producir la composición comprende una primera etapa, en donde se proporciona una suspensión acuosa de partículas de saflufenacil. Para ello, el saflufenacil sólido se suspende en un solvente acuoso, en particular, en agua. El solvente acuoso puede contener uno o más tensioactivos, en particular al menos un tensioactivo polimérico A, que se asume que actúa como un coloide protector y, opcionalmente, uno o más tensioactivos aniónicos B.

Preferentemente, el tamaño de partícula de las partículas de saflufenacil en la suspensión acuosa antes de la encapsulación es menor de 45 μm , en particular no excede 40 μm , preferentemente, no excede 30 μm y, en particular, no excede 25 μm . El tamaño de la partícula dado se denomina valor d_{90} . Preferentemente, las partículas de la sustancia activa tienen un diámetro de partícula promedio, también denominado en la presente valor d_{50} , que varía de 0,5 a 25 μm , en particular, de 1 a 20 μm , especialmente, de 1,5 a 15 μm . El valor d_{50} se define como el valor que es mayor que los diámetros de 50 % en peso de las partículas y menor que el diámetro de 50 % en peso de las partículas. El valor d_{10} es, preferentemente, de al menos 0,5 μm y puede variar, por ejemplo, de 0,5 μm a 10 μm , en particular, de 1 a 5 μm . El valor d_{90} al igual que el valor d_{50} se puede calcular a partir de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de saflufenacil, que se pueden determinar mediante métodos convencionales, tales como dispersión de luz dinámica o estática a 25 °C y una concentración en el rango de 0,1 a 1% en peso.

Se descubrió que es beneficioso que la policondensación se inicie o se realice en presencia de al menos un tensioactivo polimérico aniónico A, en particular, un tensioactivo polimérico aniónico A que comprende o se selecciona de tensioactivos

poliméricos del grupo A.3. Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico polimérico A, que en particular se selecciona de los tensioactivos del grupo A.3, en la suspensión acuosa de la etapa i), generalmente estará en el rango de 0,1 a 10 % en peso, en particular, de 1 a 6 % en peso, en función del peso total de la suspensión acuosa.

Se descubrió que es beneficioso que la suspensión acuosa de la etapa i) también contenga al menos un tensioactivo aniónico B, en particular, un tensioactivo aniónico que comprenda o se seleccione de los tensioactivos de la Fórmula (I). Si está presente, la concentración del tensioactivo aniónico B en la suspensión acuosa de la etapa i) con frecuencia estará en el rango de 0,01 a 2 % en peso, en particular, de 0,1 a 1 % en peso, en función del peso total de la suspensión acuosa.

La suspensión acuosa de las partículas de saflufenacil se puede proporcionar por analogía a métodos conocidos para preparar suspensiones acuosas de saflufenacil, por ejemplo, como se describió en WO 2011/023759.

En una forma de realización, la etapa i) comprende la etapa i.a) y la etapa i.b). En la etapa i.a), saflufenacil sólido, en particular, una forma cristalina de saflufenacil, por ejemplo, anhidrato de saflufenacil o una de las formas de hidrato, y el solvente acuoso y, opcionalmente, al menos una parte del tensioactivo se mezclan en un dispositivo de mezcla convencional, que es capaz de proporcionar cizallamiento suficiente para formar la suspensión deseada. Los dispositivos de mezcla convencionales incluyen, en particular, mezcladoras de alto cizallamiento, tales como aparatos Ultra-Turrax, mezcladoras estáticas, por ejemplo, sistemas que tienen boquillas de mezcla, molino agitador de microesferas, molinos coloides, molinos de cono y otros homogenizadores. En general, la secuencia en la que se combinan los componentes individuales no es crítica. Puede resultar ventajoso llevar a cabo la etapa i.a) mezclando primero el solvente acuoso y al menos una parte del tensioactivo, por ejemplo, el tensioactivo del grupo A y, opcionalmente, el tensioactivo B, hasta obtener una mezcla homogénea, y luego agregar el saflufenacil sólido con cizallamiento a dicha mezcla homogénea. La mezcla obtenida de la etapa i.a), por ejemplo, una suspensión gruesa de saflufenacil en el solvente acuoso, luego se somete en la etapa i.b) a medios adecuados para reducir el tamaño de partícula de las partículas de saflufenacil presentes en la mezcla, por lo general, a menos de 40 μm , preferentemente, a menos de 30 μm y, en particular, a menos de 20 μm (valor d_{90}), por ejemplo, a un tamaño de partícula (d_{90}) en el rango de 0,5 a 15 μm . La etapa i.b) se puede realizar mediante cualquier método de abrasión física, tal como molienda,

trituration o fresado, en particular, mediante molienda en húmedo o fresado en húmedo, que incluye, por ejemplo, molienda de microesferas, molienda de martillos, molienda de chorros, molienda con clasificación de aire, molienda de pásas, procesos de molienda criogénica y similares. Por lo general, las etapas i.a) y i.b) se realizan subsecuentemente. Sin embargo, también es posible realizar estas etapas juntas.

En otra forma de realización de la invención, la etapa i) comprende proporcionar saflufenacil en forma de polvo, en donde el valor d_{90} de las partículas de polvo es de menos de 40 μm y, en particular, como máximo 30 μm o como máximo 20 μm , por ejemplo, el tamaño de la partícula (d_{90}) está en el rango de 1 a < 40 μm , en particular, 1 a 30 μm o 1 a 20 μm . El polvo generalmente se prepara desmenuzando el saflufenacil sólido, por ejemplo, el anhidrato o el hidrato cristalino, mediante una técnica convencional de molienda en seco, por ejemplo, molienda con aire, hasta obtener un polvo que tenga el tamaño de partícula deseado. Luego, el polvo obtenido se suspende en el solvente acuoso o en una solución acuosa del tensioactivo del grupo A y, opcionalmente, el tensioactivo B.

Puede resultar ventajoso agregar el tensioactivo polimérico A a la suspensión del saflufenacil proporcionado en la etapa i) antes de comenzar, iniciar o realizar la policondensación, en particular, antes de agregar el precondensado de aminoplasto. En particular, puede resultar ventajoso mantener la suspensión acuosa de saflufenacil, que contiene el tensioactivo polimérico A, durante algún tiempo, por ejemplo, durante 10 a 180 minutos, antes de comenzar la policondensación. Puede resultar ventajoso agregar el tensioactivo polimérico A a la suspensión después de haber realizado la etapa i).

En la etapa ii), un precondensado de aminoplasto se agrega a la suspensión acuosa de la etapa i), la cual, después de curarse en la etapa iii), forma el polímero de aminoplasto no hidrosoluble sólido, que rodea o incorpora las partículas de saflufenacil sólido, porque la policondensación ocurre preferentemente en la superficie de las partículas de saflufenacil sólido. La cantidad de precondensado de aminoplasto que se agrega en la etapa ii) se elige de manera tal que se logra la cantidad deseada del polímero de aminoplasto en la composición final de micropartículas. De hecho, la cantidad agregada corresponde a la cantidad de resinas de aminoplasto en las micropartículas, teniendo en cuenta que la masa se reduce en la cantidad de agua que se forma durante la policondensación y, por lo general, está en el rango de 0,5 a 40 % en peso, en particular de 1 a 35 % en peso y, especialmente, de 5 a 25 % en peso, en función de saflufenacil y se calcula como materia orgánica.

Los precondensados adecuados, que se pueden agregar en la etapa ii), incluyen precondensados de melamina y formaldehído, que incluyen precondensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados, precondensados de urea-formaldehído, precondensados de tiourea-formaldehído, precondensados de melamina, urea y formaldehído (resinas de MUF), que incluyen mezclas de precondensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados y precondensados de urea-formaldehído, precondensados de urea y glutaraldehído, precondensados de benzoguanamina y formaldehído, mezclas de diciandiamida y formaldehído, y policondensados de urea-glioxal. Los precondensados de aminoplastos adecuados para la microencapsulación son conocidos y se pueden encontrar, entre otros, en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.^a edición, Vol. 2, pp. 440-469, el arte previo citado en la parte introductoria, US 4.918.317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383.337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197. Los precondensados adecuados se encuentran disponibles en el comercio, por ejemplo, tipos de Cymel, tales como Cymel[®] 303, 327, 328 o 385 (resinas de melamina formaldehído eterificado de Cytec), tipos de Maprenal[®], tales como Maprenal[®] MF 900w/95, MF 915/75IB, MF 920/75WA, MF 921w/85WA, (resinas de melamina formaldehído eterificado de Ineos), tipos de Kauramin[®] de BASF SE, tales como Kauramin[®] 783, Kauramin[®] 792 o Kauramin[®] 753 (resinas de melamina formaldehído), Kauramin[®] 620 o Kauramin[®] 621 (resinas de melamina urea formaldehído), tipos de Kaurit[®] de BASF SE, tales como Kaurit[®] 210, 216, 217 o 220 (resinas de urea-formaldehído), tipos de Luracoll[®], tales como Luracoll[®] SD (resinas de melamina formaldehído eterificado), tipos de Luwipal[®], tales como Luwipal[®] 063, Luwipal[®] 069 (resinas de melamina formaldehído eterificado), o tipos de Plastopal[®] tales como Plastopal[®] BTM, Plastopal[®] BTW (resinas de urea-formaldehído eterificado).

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

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

En precondensados de melamina-formaldehído o melamina-(tio)urea-

formaldehído adecuados, las relaciones molares de melamina + urea o tiourea con respecto a formaldehído están, generalmente, en el rango de 1:0,8 a 1:9, en particular, de 1:2 a 1:8, preferentemente, 1:3 a 1:6. La relación molar de urea o tiourea con respecto a melamina usualmente está en el rango de 5:1 a 1:50 y, en particular, de 30:1 a 1:30.

Los precondensados se pueden usar en forma de precondensados eterificados de compuesto amino y aldehído. En estos precondensados eterificados, los grupos metilol se forman mediante la reacción de los grupos amino con formaldehído con un alcohol o un alcandiol, en particular, con un C₁-C₄-alcohol, tal como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol, en particular, metanol, o un C₂-C₄-alcandiol, tal como etilenglicol. El grado de eterificación de estas resinas se puede ajustar mediante la relación molar de los grupos amino con respecto al alcohol, que está, por lo general, en el rango de 10:1 a 1:10, preferentemente, en el rango de 2:1 a 1:5.

Los precondensados se seleccionan, con máxima preferencia, del grupo que consiste en resinas de melamina-formaldehído, que incluye precondensados de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificados y precondensados de urea-formaldehído y mezclas de estos. Especialmente, el precondensado es un condensado de melamina-formaldehído total o parcialmente eterificado, que puede contener pequeñas cantidades, por ejemplo, 1 a 20 en % molar en función de melamina, de urea.

La adición del precondensado a la suspensión acuosa normalmente se logra agregando el precondensado en forma de una solución acuosa o alcohólica del precondensado a la suspensión acuosa o mezclando cantidades adecuadas del precondensado disuelto. Preferentemente, los dispositivos de mezcla adecuados, tales como agitadores o mezcladoras continuas, se usan para obtener una distribución uniforme del precondensado en la suspensión acuosa. Puede resultar ventajoso agregar el precondensado, preferentemente, en forma de una solución, a la suspensión acuosa de saflufenacil con agitación. Preferentemente, la adición del precondensado se realiza en condiciones donde la reacción de policondensación es lenta o no ocurre, por ejemplo, donde el pH de la suspensión acuosa es al menos 6, por ejemplo, en el rango de pH 6 a pH 10, o en donde la temperatura no excede los 30 °C, o ambos.

La policondensación del precondensado de aminoplasto se puede realizar o iniciar de una manera conocida, por ejemplo, calentando la suspensión acuosa hasta una temperatura de reacción determinada, a un pH, donde ocurre la policondensación

a la temperatura de reacción. Durante la policondensación, el precondensado de aminoplasto se convierte en una resina de aminoplasto no hidrosoluble, que se precipita desde la fase acuosa y se deposita, preferentemente, en la superficie de las partículas de saflufenacil sólido, y así incorpora y rodea las partículas de saflufenacil sólido. De esta manera, es posible alcanzar una encapsulación eficaz aun con cantidades pequeñas del precondensado de aminoplasto.

Preferentemente, la policondensación del aminoplasto se realiza a un pH de menos de 6, en particular, a un pH de como máximo 5, por ejemplo, en el rango de pH 0 a 6, más en particular, en el rango de pH 1 a 5 o en el rango de pH 2 a 4.

El pH de la suspensión acuosa usualmente se ajusta mediante la adición de cantidades adecuadas de un ácido orgánico o inorgánico, tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido carboxílico, que incluye ácidos alcanoicos, ácidos alcandioico o ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido málico o ácido cítrico, y ácidos alquil o arilsulfónicos, tales como ácido metansulfónico o ácido toluensulfónico. Se prefiere que al menos una porción, en particular, la mayor parte del ácido, esté presente en la suspensión acuosa, antes de que la suspensión acuosa se caliente hasta la temperatura de reacción.

Preferentemente, la policondensación del precondensado de aminoplasto se realiza a temperatura elevada, en particular, a una temperatura de al menos 30 °C, en particular, al menos 40 °C o al menos 50 °C, por ejemplo, a una temperatura en el rango de 30 a 100 °C, en particular, en el rango de 40 a 95 °C o en el rango de 50 a 90 °C. Puede posible dar comienzo a la policondensación del aminoplasto a una temperatura comparativamente baja, por ejemplo, una temperatura en el rango de 30 a 65 °C o 35 a 60 °C, y luego completar la reacción de policondensación a una temperatura más alta de, por ejemplo, 50 a 100 °C o 60 a 90 °C. El tiempo para completar la policondensación puede variar en función de la reactividad del precondensado, la temperatura y el pH de la suspensión acuosa, y puede durar de 1 h a 24 h, en particular, de 2 a 12 h. Preferentemente, la reacción de policondensación se realiza, al menos parcialmente, a temperaturas de al menos 50 °C, en particular, al menos 60 °C, por ejemplo, de 1 a 8 h a una temperatura en el rango de 50 a 100 °C, en particular, 60 a 90 °C.

La suspensión acuosa obtenida de las micropartículas de saflufenacil puede neutralizarse mediante la adición de una base. Preferentemente, el pH de la suspensión se ajusta a un pH de al menos 6, por ejemplo, un pH en el rango de 6 a

10, en particular, en el rango de 6,5 a 9,0.

A partir de la suspensión acuosa obtenida, las micropartículas se pueden aislar, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación, o la suspensión acuosa se puede secar mediante pulverización o liofilización o granulación, para obtener una composición sólida en forma de polvo o gránulos. La composición sólida se puede volver a dispersar o formular usando auxiliares de formulación como se describió anteriormente.

La suspensión acuosa también se puede usar como tal o se puede formular como una formulación líquida, por ejemplo, como una suspensión, usando auxiliares de formulación adecuados como se describió anteriormente, por ejemplo, espesantes, tensioactivos aniónicos B, tensioactivos no iónicos y/o biocidas.

La invención también se refiere al uso de la composición de micropartículas de la invención para la protección de plantas de cultivo y a métodos para controlar la vegetación no deseada, que comprenden aplicar las formulaciones, en forma diluida y no diluida, a plantas, su entorno y/o semillas.

Las composiciones de la invención permiten un buen control de la vegetación en áreas que no son de cultivo, especialmente, a tasas de aplicación altas. Sin embargo, por lo general, no se requieren tasas de aplicación altas en comparación con las formulaciones convencionales de saflufenacil no encapsulado para obtener un control similar.

En cultivos, tales como soja, algodón, colza oleaginosa, lino, lentejas, arroz, remolacha azucarera, girasol, tabaco y cereales, por ejemplo, maíz o trigo, las composiciones de la invención actúan contra malezas de hojas anchas y malezas del pasto y causan menos daño a las plantas de cultivo en comparación con las formulaciones convencionales de saflufenacil no encapsulado. Este efecto se observa particularmente a tasas de aplicación bajas.

Asimismo, las composiciones de la invención proporcionan actividad residual duradera, que excede la actividad residual de las formulaciones convencionales de saflufenacil no encapsulado.

Dependiendo del método de aplicación en cuestión, las formulaciones de la invención se pueden usar de forma adicional en una cantidad de plantas de cultivo para eliminar plantas no deseadas. Los cultivos adecuados son, por ejemplo, los siguientes:

Allium cepa, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Beta vulgaris spec. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica*

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

Además, las formulaciones de la invención también se pueden usar en cultivos que toleran el efecto de herbicidas como resultado de la reproducción, que incluye métodos de ingeniería genética.

Asimismo, las composiciones de la invención también se pueden usar en cultivos que toleran el ataque de insectos u hongos como resultado de reproducción, que incluye métodos de ingeniería genética.

Además, se descubrió que las composiciones de la invención también son adecuadas para la defoliación y desecación de partes de plantas, para lo cual son adecuadas las plantas de cultivo, tales como algodón, papa, colza oleaginosa, girasol, soja o porotos de campo, en particular, algodón.

Como desecantes, las composiciones de la invención son particularmente adecuadas para desecar las partes aéreas de las plantas de cultivo, tales como papa, colza oleaginosa, girasol y soja. Esto posibilita la cosecha totalmente mecánica de estas plantas de cultivo importantes. Desde el punto de vista económico, también es interesante facilitar la cosecha, lo cual se posibilita al concentrar en un determinado período la dehiscencia o la reducción de la adhesión al árbol, en frutos cítricos, olivas u otras especies y variedades de frutos pomo, frutos con carozo y frutos secos. El mismo mecanismo, es decir, el fomento del desarrollo del tejido de abscisión entre la parte del fruto o la parte de la hoja y la parte del brote de las plantas, también es esencial para la defoliación controlada de las plantas útiles, en particular, del algodón. Además, el acortamiento del intervalo temporal durante el cual las plantas de algodón

individuales maduran genera una mayor calidad de la fibra después de la cosecha.

Además, se descubrió que las composiciones de la invención también son adecuadas para el control de coníferas, en particular, de plántulas coníferas que crecen naturalmente y, específicamente, para el control de plántulas de pino que crecen naturalmente.

En general, las composiciones de la invención como se describe en la presente son útiles para combatir la vegetación no deseada. Para este propósito, las composiciones se pueden aplicar como tal o se aplican preferentemente luego de la dilución con agua. Preferentemente, para distintos fines de aplicación del usuario final, se prepara un licor de pulverización acuoso mediante la dilución de las composiciones de la presente invención con agua, por ejemplo, con agua corriente. Los licores de pulverización también pueden comprender constituyentes adicionales en forma disuelta, emulsionada o suspendida, por ejemplo fertilizantes, sustancias activas de otros grupos de sustancias activas herbicidas o reguladoras del crecimiento, sustancias activas adicionales, por ejemplo, sustancias activas para el control de plagas de animales o bacterias u hongos fitopatógenos; asimismo, las sales mineras que se emplean para disminuir las deficiencias nutricionales y de oligoelementos y aceites o concentrados de aceites no fitotóxicos. En general, estos constituyentes se agregan a la mezcla para pulverizar antes, durante o después de la dilución de las composiciones de acuerdo con la invención.

Las composiciones de la invención se pueden aplicar mediante el método anterior al surgimiento o posterior al surgimiento. Si el saflufenacil es menos tolerado por determinadas plantas de cultivo, se pueden usar técnicas de aplicación con las cuales se pulverizan las composiciones herbicidas, con la ayuda de aparatos de pulverización, de manera tal que las hojas de las plantas de cultivo sensibles idealmente no entren en contacto con dichas composiciones, mientras que las sustancias activas alcanzan las hojas de las plantas no deseadas que crecen por debajo, o la superficie del suelo desnudo (posdirigida, lay-by).

Según el objetivo de las medidas de control, la estación, las plantas diana y la etapa de crecimiento, las composiciones de la invención se aplican a un grado tal que las tasas de aplicación de saflufenacil son de 0,001 a 3,0, preferentemente, de 0,01 a 1,0 kg/ha de sustancia activa (a.s.).

Para ampliar el espectro de acción y para obtener efectos sinérgicos, las composiciones de la invención se pueden mezclar con una gran cantidad de representantes de otros grupos de sustancias activas herbicidas o reguladoras del

crecimiento y aplicarlas junto con estas.

Algunos ejemplos de componentes de mezcla adecuados son 1,2,4-tiadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, amidas, ácido aminofosfórico y sus derivados, aminotriazoles, anilidas, ácido ariloxi/heteroariloxialcanoico y sus derivados, ácido benzoico y sus derivados, benzotiadiazinonas, 2-(heteroil/aroil)-1,3-ciclohexandionas, heteroarilarilcetonas, bencilisoxazolidinonas, derivados de meta-CF₃-fenilo, carbamatos, ácido quinolincarboxílico y sus derivados, cloroacetanilidas, derivados del éter de oxima de ciclohexenona, diazinas, ácido dicloropropiónico y sus derivados, dihidrobenzofuranos, dihidrofuran-3-onas, dinitroanilinas, dinitrofenoles, difeniléteres, dipiridilos, ácido halocarboxílico y sus derivados, ureas, 3-feniluracilos, imidazoles, imidazolinonas, N-fenil-3,4,5,6-tetrahidroftalimidas, oxadiazoles, oxiranos, fenoles, ésteres del ácido ariloxi- y heteroariloxifenoxipropiónico, ácido fenilacético y sus derivados, ácido 2-fenilpropiónico y sus derivados, pirazoles, fenilpirazoles, piridazinas, ácido piridincarboxílico y sus derivados, éteres de pirimidilo, sulfonamidas, sulfonilureas, triazinas, triazinonas, triazolinonas, triazolcarboxamidas y uracilos.

También se pueden usar las composiciones de la presente invención como componentes de mezcla en el tanque con otras formulaciones. Por lo tanto, las composiciones de la invención se pueden mezclar y aplicar junto con una gran cantidad de formulaciones de compuestos plaguicidas diferentes, por ejemplo, aquellos que incluyen ingredientes activos o adyuvantes, tales como atrazina, glifosato, glufosinato, S-metolachlor, 2,4-D éster, isoxaflutole, diflufenzopyr, dicamba, mesotrione, dimethenamid-P, pendimethalin, imazethapyr, aceites de parafina, ésteres de ácido graso de poliol, ésteres de ácido graso de poliol polietoxilado, alquilarilfosfatos etoxilados, aceites de semillas metilados, emulgentes, sulfato de magnesio o mezclas de estos.

Además, puede resultar útil aplicar las composiciones que contienen saflufenacil de la invención, de manera separada o en combinación con otros herbicidas, de manera conjunta como una mezcla con agentes de protección vegetal adicionales, por ejemplo, con agentes para el control de plagas, bacterias u hongos fitopatógenos. También es de interés la miscibilidad con soluciones de sales minerales, que se usan para disminuir las deficiencias nutricionales y de oligoelementos. Además, se pueden agregar aceites y concentrados de aceites no fitotóxicos.

Los siguientes ejemplos son a modo ilustrativo de la presente invención y no pretenden limitar su alcance de ninguna manera.

I. Análisis:

La distribución del tamaño de partícula (PSD) se determina mediante dispersión estática de láser usando Malvern Mastersizer 200 de acuerdo con la regulación europea ISO 13320 EN. Los datos se trataron de acuerdo con la teoría de Mie mediante software, usando un “modelo universal” proporcionado por Malvern Instruments. Los parámetros importantes son los valores d_n para $n = 10, 50$ y 90 , el valor d_{10} , d_{50} y d_{90} .

El contenido sólido de la dispersión final se midió mediante evaporación de los volátiles de sonda pequeña de la suspensión acuosa en un horno a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. El valor indicado para los ejemplos es un valor promedio de los tres experimentos paralelos.

II. Ingredientes:

Tensioactivo 1:	20% de solución acuosa de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico), sal de sodio con pH 2,5-4;
Tensioactivo 2:	15% de solución acuosa de dodecilsulfato sódico.
Tensioactivo 3:	Condensado de ácido naftalensulfónico con formaldehído, sal de sodio.
Precondensado P1:	70% p/p de solución acuosa de precondensado de melamina formaldehído eterificado (Luracoll® SD de BASF SE);
Espesante:	Viscalex HV 30® (30% de solución acuosa de un polímero acrílico; BASF SE)
Saflufenacil:	anhidrato, 98,8 % de pureza

III. Preparación de las composiciones de la invención:

Ejemplo 1

Se cargaron 95,56 g de agua, 2,97 g de tensioactivo 2, 40,05 g de saflufenacil, que fue previamente molido con aire hasta alcanzar un tamaño de partícula (d_{90}) de aproximadamente $3\text{ }\mu\text{m}$, 9,09 g de precondensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10% p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador con aspa tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la mezcla se agitó durante 40 minutos a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ con 700 rpm. Luego, se agregó el tensioactivo 1 y la mezcla se agitó a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 90 minutos adicionales con 350 rpm. Después, el recipiente de reacción se calentó lentamente durante 1 h a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura se mantuvo a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h adicionales. Más tarde, el reactor se enfrió hasta $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ y

el pH de la suspensión obtenida se ajustó a 7 mediante la adición de trietanolamina. Luego, se agregó 5,2 g del espesante acuoso con agitación.

La suspensión acuosa resultante tuvo un contenido de sólido de 28,9 %. La distribución del tamaño de partícula se detalla en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se cargaron 307,5 g de agua, 18,7 g del tensioactivo 2, 112,0 g de saflufenacil, que fue previamente molido con aire hasta alcanzar un tamaño de partícula (d_{90}) de aproximadamente 3 μm , 57,2 g de precondensado P1 y 56,0 g de un tensioactivo 1 en un recipiente de reacción de 2 l, equipado con un agitador tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 300 rpm. Luego, se agregó 6,3 g de ácido fórmico acuoso al 10% p/p y la mezcla se agitó a 30 °C durante 60 minutos adicionales con 250 rpm. Después, el recipiente de reacción se calentó lentamente durante 1 h a 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante 2 h adicionales. Más tarde, el reactor se enfrió hasta 22 °C.

La suspensión acuosa resultante tuvo un contenido de sólido de 25,9%. La distribución del tamaño de partícula se detalla en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se cargaron 105,63 g de agua, 2,97 g de tensioactivo 2, 40,05 g de saflufenacil, que fue previamente molido con aire hasta alcanzar un tamaño de partícula (d_{90}) de aproximadamente 3 μm , 9,09 g de precondensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10% p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador con aspa tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 700 rpm. Luego, se agregó el tensioactivo 3 y la mezcla se agitó a 30 °C durante 90 minutos adicionales con 350 rpm. Después, el recipiente de reacción se calentó lentamente durante 1 h a 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante 2 h adicionales. Más tarde, el reactor se enfrió hasta 22°C y, mientras se enfriaba, se agregó una solución de 3,45 g de bisulfito de sodio en 9,55 g de agua. Luego, el pH de la suspensión obtenida se ajustó a 7 mediante la adición de trietanolamina. Luego, se agregó 5,2 g del espesante acuoso con agitación.

La suspensión acuosa resultante tuvo un contenido de sólido de 29,9%. La distribución del tamaño de partícula se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1

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

Ejemplo 4 - 6:

Las micropartículas de los ejemplos 4 a 6 se prepararon usando el siguiente protocolo: Se cargaron agua, saflufenacil, que fue previamente molido con aire hasta alcanzar un tamaño de partícula (d₉₀) de aproximadamente 3 µm, precondensado P1 y 4,01 g de un ácido fórmico acuoso al 10 % p/p en un recipiente de reacción de 250 ml, equipado con un agitador con aspa tipo ancla. El recipiente de reacción se calentó hasta 30 °C y la mezcla se agitó durante 40 minutos a 30 °C con 700 rpm. Luego, se agregó el tensioactivo 1 y la mezcla se agitó a 30 °C durante 90 minutos adicionales con 350 rpm. Después, el recipiente de reacción se calentó lentamente durante 1 h a 80 °C y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante 2 h adicionales. Más tarde, el reactor se enfrió hasta 22 °C y el pH de la suspensión obtenida se ajustó a 7 mediante la adición de trietanolamina.

Tabla 2

	Ingrediente	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Carga	Agua	84,06 g	95,56 g	107,68 g
	Saflufenacil	40,05 g	40,05 g	40,05 g
	Tensioactivo 2	2,97 g	2,97 g	2,97 g
	Precondensado P1	0,46 g	9,09 g	18,16 g
	Ácido fórmico (10 %)	4,01 g	4,01 g	4,01 g
Alimentación 1	Tensioactivo 1	14,46 g	14,46 g	14,46 g

Tabla 3: Evaluación analítica de los ejemplos 4 - 7

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

Para los ejemplos 5 y 6, la cantidad de plaguicida libre (no encapsulado y liberado) se determina de la siguiente manera: Primero, se preparó 10 % en peso de una solución de poloxamer 335 (Pluronic® PE 10500) cuyo pH se ajustó a 5 con ácido acético. Esta solución actuó como una solución receptora para plaguicidas no

encapsulados o no bien encapsulados. A 250 ml de la solución receptora, se agregó 125 mg de la dispersión de micropartícula y se agitó durante 10 días. Luego, se tomaron las muestras 1d, 4d y 7d y se pasaron a través de un filtro Teflon de 0,2 μm para retirar las micropartículas intactas. En el filtrado, la cantidad de plaguicida se determinó mediante HPLC de fase inversa y se normalizó de forma tal que la cantidad total de plaguicida justifique el 100 % (100 % “libre de herbicida”, esto ocurriría, por ejemplo, si no se hubiera llevado a cabo encapsulación alguna). Los resultados se resumen en la Tabla 4:

Tabla 4: Liberación de saflufenacil de las micropartículas

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

IV. Ejemplos de formulación:

Procedimiento general:

Las suspensiones de micropartículas acuosas de la presente invención se mezclaron con agua y aditivos mientras se agitaron a temperatura ambiente. Luego, se preparó una formulación agroquímica de CS acuoso por medio de la mezcla de una suspensión acuosa de micropartículas de la invención con un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un agente antiespuma, un conservante, propilenglicol como agente anticongelante, espesante de tal manera que la concentración final fue la siguiente:

15-25 % en peso de saflufenacil en forma de micropartículas;

0,2-1 % en peso de tensioactivo aniónico, por ejemplo, condensado de ácido naftalensulfónico con formaldehído, sal de sodio o condensado de ácido fenolsulfónico urea formaldehído;

1-6 % en peso de tensioactivos alquilcoxilados no iónicos, por ejemplo, un copolímero en bloque no iónico de etilénóxido y propilénóxido, tales como Pluronic® PE 10500;

0,1-0,05 % en peso de antiespumante, por ejemplo, un removedor de espuma de silicio, tal como Wacker Silicon® SRE-PFL;

0,2-5 % en peso de dispersante polimérico;

0,2 % en peso de conservantes, tal como Acticide® MBS;

0,5-0,7 % en peso de anticongelante de propilenglicol;
 0,1-0,3 % en peso de espesante, tal como goma xantana, por ejemplo, Rhodopol® G;
 y agua hasta 100 % en peso.

Ejemplo 7: Formulación CS

Se mezclaron 622 g de la suspensión de cápsula del ejemplo 5 a 22 °C con 70 g de propilenglicol, 30 g de copolímero en tres bloques de etilenóxido/propilenóxido, 20 g de condensado de ácido fenolsulfónico urea formaldehído, 5 g de removedor de espuma de silicio, 2 g de conservante, 3 g de goma xantana y agua hasta 1 l.

Se estudió la estabilidad en almacenamiento de la formulación a diferentes temperaturas. No se observó aglomeración o cristalización de saflufenacil (véase la Tabla 5)

Tabla 5: Estabilidad en almacenamiento de la formulación (distribución de tamaño de la partícula)

	Inicial		2 semanas		4 semanas	
Temperatura [°C]	d50 [μ]	d90 [μ]	d50 [μ]	d90 [μ]	d50 [μ]	d90 [μ]
+20	2,2	6,1	2,7	6,1	2,7	6,2
+40			2,7	6,1	2,6	6,2
+54			2,7	5,8		
+/-10*			2,6	5,8	2,7	6,0

* temperaturas cíclicas desde – 10 °C hasta + 10 °C con intervalos de ciclo de 12 h

V. Acción herbicida

La actividad biológica de las suspensiones de micropartículas acuosas se evaluó usando el siguiente ensayo biológico de liberación:

Los recipientes de cultivo que se usaron fueron bandejas plásticas de macetas (5x7 macetas por bandeja) que contenían arena arcillosa con aproximadamente 3,0 % de OM como sustrato. Cada maceta se llenó con el sustrato. Luego, las suspensiones de micropartículas, que se diluyeron con agua, se aplicaron mediante aplicación por goteo (2 ml de volumen). La concentración de la dilución se eligió de manera tal que se aplicaron tasas de uso definidas de 6,25 – 200 g/ha (6 tasas). Solo una maceta se trató con agua. Como referencia, se usó una formulación no encapsulada del mismo ingrediente activo. En total se trataron hasta 4 bandejas de la misma manera, cada bandeja representó 1 punto temporal. Luego de la aplicación, todas las bandejas, a excepción de la primera (t=0), se sellaron en bolsas de plástico y se almacenaron a 25

°C durante un tiempo específico.

Para evaluar la liberación de las diferentes muestras de micropartículas, se evaluaron puntos temporales de hasta 6 semanas. Para cada punto temporal, se tomó una bandeja del almacenamiento y se plantaron semillas de las plantas de prueba (berro como planta bioindicadora) en la superficie de cada maceta individual. Las bandejas se regaron suavemente para promover la germinación y el crecimiento, y después se cubrieron con campanas de plástico transparentes hasta que las plantas echaron raíces. Esta cubierta provoca la germinación uniforme de las plantas de prueba, a menos que la muestra de ingrediente activo la dificulte.

Las plantas se conservaron en un invernadero, el periodo de crecimiento hasta la evaluación del crecimiento fue de aproximadamente 10-12 días. Durante este tiempo, se cuidaron las plantas, y se evaluó su respuesta a los tratamientos individuales. La evaluación se realizó mediante una escala de 0 a 100. 100 significa la ausencia de surgimiento de las plantas o la destrucción total de al menos las partes aéreas, y 0 significa que no hubo daño o que el crecimiento siguió su curso normal. Una buena acción herbicida se obtiene con valores de al menos 70, y una muy buena acción herbicida se obtiene con valores de al menos 85. Para evaluar el perfil de liberación, se comparó la eficiencia de las muestras de ingrediente activo en diferentes intervalos de tiempo luego de la aplicación (hasta 6 semanas), se informó una curva de liberación (pérdida de actividad con tiempo incrementado) y se comparó con la referencia no encapsulada. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6:

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