

COMPOSICIÓN DE MICROPARTÍCULAS QUE COMPRENDEN SAFLUFENACIL ENCAPSULADO EN UN POLÍMERO DE AMINOPLASTO Y ÁCIDO SULFÓNICO A BASE DE LIGNINA

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.

Saflufenacil es la denominación común internacional (INN) del compuesto de fenil uracilo 2-cloro-5-[3,6-dihidro-3-metil-2,6-dioxo-4-(trifluorometil)-1-(2H)pirimidinil]-4-fluoro-N-[[metil(1-metiletil)amino]sulfonil]benzamida activo como herbicida.

El saflufenacil se describió por primera vez en WO 01/083459.

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, 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 experimentar 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 pueden experimentar una 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.

Hasta ahora, 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 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 en microcápsulas (ver 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.

WO 2017/037210 divulga composiciones de micropartículas de saflufenacil.

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, las cuales se incorporan a 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.

Uno de los desafíos de las formulaciones de saflufenacil conocidas es aumentar la compatibilidad con otros plaguicidas.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de saflufenacil que sea compatible con un amplio rango de otros plaguicidas, en especial otros componentes de mezcla en el tanque que comúnmente se combinan con saflufenacil, tal como glifosato, glufosinato, dicamba, etc. Además, esta debe mostrar estabilidad química y física alta durante períodos de almacenamiento prolongados a la vez que mantiene 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.

Sorprendentemente, se descubrió que el objetivo se puede lograr mediante composiciones de micropartículas de saflufenacil sólido, en donde el saflufenacil sólido está rodeado o integrado por un polímero de aminoplasto, y que además comprenden

al menos un ácido sulfónico a base de lignina A, tal como ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas, en donde dicho ácido lignosulfónico A tiene un peso molar promedio MW de al menos 10.000 Da.

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 forma de micropartículas, que comprenden saflufenacil sólido, que está rodeado o integrado por 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 del núcleo, en donde dicha composición también comprende al menos un ácido sulfónico a base de lignina A, tal como ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas, en donde dicho ácido lignosulfónico A tiene un peso molar promedio MW de al menos 10.000 Da. En las micropartículas, el saflufenacil sólido forma el material del núcleo que está rodeado o integrado por al menos un polímero de aminoplasto. En este contexto, se debe entender que los polímeros de aminoplasto pueden formar un revestimiento regular o irregular que rodea o integra 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 1000 o 10 a 500, de saflufenacil amorfo o cristalino, que están integrados por 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 aminoplasto, 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 (= dicianodiamida) y benzoguanamina. Algunos ejemplos de polímeros de aminoplasto 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 diciandiamida 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 383337, 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 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.

El material de polímero de aminoplasto, que rodea o integra 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 mezclas de estas. En especial, el material de polímero de aminoplasto, que rodea o integra el saflufenacil sólido, es una resina de melamina-formaldehído, en particular, una resina de melamina formaldehído, derivada de condensados de melamina formaldehído total o parcialmente eterificados, que pueden contener pequeñas cantidades, por ejemplo, de 1 a 20 % 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 integra 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 integra 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 integra el saflufenacil sólido, también puede comprender 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 de polímero, el cual rodea o integra el saflufenacil sólido.

El saflufenacil sólido, que está rodeado o integra por al menos un polímero de aminoplasto, 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 de 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 de 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 se debe entender como el valor que no es superado por los diámetros de al menos el 90 % en peso de las micropartículas. Las micropartículas tienen un diámetro de partícula d50 en el rango de 1 a 25 µm como un promedio ponderado, 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 estar, por ejemplo, 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.

Las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención contienen al menos una sustancia tensioactiva polimérica aniónica A1, en adelante también denominado tensioactivo polimérico aniónico A1 o tensioactivo polimérico A1, en donde dicha al menos una sustancia tensioactiva polimérica aniónica A1 es un ácido sulfónico a base de lignina A, en donde dicho ácido sulfónico a base de lignina A1 tiene un peso molar promedio MW de al menos 10.000 Da. Preferentemente, dicho ácido sulfónico a base de lignina A1 tiene un peso molar promedio MW de 10.000 Da a 100.000 Da.

Preferentemente, dicho ácido sulfónico a base de lignina A1 tiene un grado de sulfonación de 1,0 a 2,5 moles por kilogramo de dicho ácido lignosulfónico.

El peso molar promedio MW de dicho ácido sulfónico a base de lignina, como se aplica en la presente, se determina mediante cromatografía de permeación en gel de acuerdo con DIN 55672-3.

El grado de sulfonación de dicho ácido sulfónico a base de lignina, como se aplica en la presente, se calcula del contenido de azufre de dicho ácido sulfónico a base de lignina, según se determina mediante espectroscopía de emisión atómica, del cual se sustrae el contenido de sulfato (determinado de acuerdo con DIN 38405-D5-2).

Los ácidos sulfónicos a base de lignina A1 preferidos son ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas.

Los ácidos sulfónicos a base de lignina A1 preferidos son ácido lignosulfónico, ácido lignosulfónico etoxilado o ligninas oxidadas.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención contienen al menos una sustancia tensioactiva polimérica aniónica A2, en donde la sustancia tensioactiva A2 consiste en homo- o copolímeros de monómeros monoetilénicamente insaturados M1 que tienen un grupo de 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 alcalinos, 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.

Preferentemente, el tensioactivo polimérico A2 se selecciona de homo- o copolímeros formados de

- i) al menos un monómero monoetilénicamente insaturado M1 que tiene un grupo de ácido sulfónico, tal como ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido estirensulfónico, ácido viniltoluensulfónico, monómeros de (met)acrilato que tienen un grupo de ácido sulfónico, tales como ácido 2-acriloxietilsulfónico, ácido 2-acriloxipropilsulfónico o 4-acriloxibutilsulfónico, y monómeros de (met)acrilamida que tienen un grupo de ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamidoetilsulfónico, ácido 2-acrilamidopropilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y
- ii) opcionalmente, uno o más comonómeros monoetilénicamente insaturados M2 diferentes de los monómeros M1, tales como estireno, C1-C4-alquilacrilatos, C1-C4-alquilmetacrilatos, acrilamida, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, C1-C4-alquilacrilatos, C1-C4-alquilmetacrilatos.

En una forma de realización, el tensioactivo polimérico A2 se selecciona de homo- o copolímeros formados de

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

Especialmente, el tensioactivo polimérico A2 comprende o se selecciona de homo- y copolímeros de

- i) monómeros M1, que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y

ii) opcionalmente, 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.2 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.

En otro grupo de formas de realización particular, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden los tensioactivos del grupo A3, en donde los tensioactivos poliméricos A3 son condensados de ácido arilsulfónico formaldehído y condensados de ácido arilsulfónico formaldehído urea, en particular, de condensados de ácido naftalensulfónico formaldehído.

Los ejemplos de tensioactivos poliméricos A3 incluyen condensados de ácido arilsulfónico formaldehído y condensados de ácido arilsulfónico formaldehído urea, tales como condensados de ácido naftalensulfónico formaldehído, condensados de ácido fenolsulfónico formaldehído, condensados de ácido cresolsulfónico formaldehído, etc.;

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1 y ningún tensioactivo A2 o A3.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A2 y ningún tensioactivo A3.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A3 y ningún tensioactivo A2.

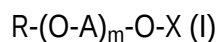
En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo

con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A2 y al menos un tensioactivo A3.

La cantidad de tensioactivos poliméricos aniónicos A1 a A3 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.

Los tensioactivos poliméricos A1 a A3 también se denominan en la presente tensioactivos poliméricos A.

Se descubrió que era beneficioso combinar los tensioactivos poliméricos A1 a A3 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. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos B incluyen las sales de alquilsulfonatos, alquilsulfato, alquilfosfatos, semiésteres de alcanoles 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 SO₃M o PO₃M₂, 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 alquilos 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 triestirilfenilo, 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.

Con especial preferencia, otro tensioactivo aniónico B es un sulfato de alquilo tal como sulfato de laurilo, especialmente, lauril sulfato de 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 con respecto al tensioactivo aniónico B es de 1:1 a 20:1, en particular, de 2:1 a 10:1.

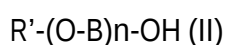
En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, ningún tensioactivo A2 o A3 y el tensioactivo aniónico B es lauril sulfato de sodio.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A2, ningún tensioactivo A3 y el tensioactivo aniónico B es lauril sulfato de sodio.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A3, ningún tensioactivo A2 y el tensioactivo aniónico B es lauril sulfato de sodio.

En una forma de realización, las composiciones de micropartículas de acuerdo con la invención comprenden al menos un tensioactivo A1, al menos un tensioactivo A2 al menos un tensioactivo A3 y el tensioactivo aniónico B es lauril sulfato de sodio.

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden contener un compuesto tensioactivo no iónico (tensioactivo no iónico). Los tensioactivos no iónicos preferidos incluyen los compuestos tensioactivos neutrales 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 C2-C4-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 tensioactivos no iónicos preferidos incluyen copolímeros en bloque de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Tales copolímeros en bloque pueden tener, por ejemplo, la estructura R-(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z, en donde R es H o un resto C₄ a C₃₀ alquilo y x, y, z, independientemente, son números de 2 a 100.

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 tensioactivo 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" se refiere a 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 C3-C8-alcantrioles, preferentemente, del grupo que consiste en etilenglicol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, glicerol y 1,4-butanodiol. 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 de 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 la etapa 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 evitar 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 contra 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 benzisotiazolinona, 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 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 e incluyen tensioactivos, concentrados de aceites de cultivo, agentes de distribución y adhesión, 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 sílice, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal viva, creta, bolus, loess, arcilla, dolomita, tierra diatomácea, sulfato de calcio, sulfato de magnesio y 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 A1, 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 partícula dado se denomina valor d90. Preferentemente, las partículas de sustancia activa tienen un diámetro de partícula d50 en el rango de 0,5 a 25 μm como un promedio ponderado, en particular, de 1 a 20 μm , especialmente, de 1,5 a 15 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 d10 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 d90, al igual que el valor d50, se puede calcular a partir de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de saflufenacil, que se puede 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 iniciar o llevar a cabo la policondensación en presencia de al menos un tensioactivo polimérico aniónico A2. El tensioactivo polimérico A2 con frecuencia 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 adecuados 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 coloidales, molinos de cono y otros homogeneizadores. 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) al mezclar, en primer lugar, 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, se somete luego, 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 d90), por ejemplo, a un tamaño de partícula (d90) 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, trituración 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 púas, 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 d90 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 partícula (d90) 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.

En una forma de realización, los tensioactivos poliméricos A2 se agregan 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 A2, durante algún tiempo, por ejemplo, durante 10 a 180 minutos, antes de comenzar la policondensación, mientras que el tensioactivo polimérico A1 se agrega solamente después de 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 integra o rodea 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 aminoplasto 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 383337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 y WO 01/51197. Los precondensados adecuados están disponibles en el comercio, por ejemplo, tipos de Cymel, tales como (pero sin limitarse a) Cymel® 303, 327, 328 o 385 (resinas de melamina formaldehído eterificadas de Cytec), tipos de Maprenal®, tales como (pero sin limitarse a) Maprenal® MF 900w/95, MF 915/75IB, MF 920/75WA, MF 921w/85WA, (resinas de melamina formaldehído eterificadas de Ineos), tipos de Kauramin® de BASF SE, tales como (pero sin limitarse a) 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 (pero sin limitarse a) Kaurit® 210, 216, 217 o 220 (resinas de urea formaldehído), tipos de Luracoll®, tales como Luracoll® SD (resinas de melamina formaldehído eterificadas), tipos de Luwipal® tales como (pero sin limitarse a) Luwipal® 063, Luwipal® 069 (resinas de melamina formaldehído eterificadas) o tipos de Plastopal® tales como (pero sin limitarse a) Plastopal® BTM, Plastopal® BTW (resinas de urea-formaldehído eterificadas).

En precondensados de urea-formaldehído o tiourea-formaldehído adecuados, 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 % 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 integra o 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 generalmente 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 alcandioicos 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 ser 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. En una forma de realización preferida, la base usada es amoníaco, especialmente amoníaco acuoso.

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 muy 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.

Las composiciones de acuerdo con la invención tienen una excelente acción herbicida contra vegetación no deseada, en particular contra un amplio espectro de

malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas dañinas de importancia económica.

A continuación se mencionan algunos representantes de malezas monocotiledóneas y dicotiledóneas, que se pueden controlar mediante composiciones de acuerdo con la invención, sin que la enumeración implique una restricción a ciertas especies.

En una forma de realización, las composiciones de acuerdo con la invención se usan para controlar malezas monocotiledóneas.

Los ejemplos de malezas monocotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de los géneros *Hordeum* spp., *Echinochloa* spp., *Poa* spp., *Bromus* spp., *Digitaria* spp., *Eriochloa* spp., *Setaria* spp., *Pennisetum* spp., *Eleusine* spp., *Eragrostis* spp., *Panicum* spp., *Lolium* spp., *Brachiaria* spp., *Leptochloa* spp., *Avena* spp., *Cyperus* spp., *Axonopris* spp., *Sorghum* spp. y *Melinus* spp..

Los ejemplos preferidos de malezas monocotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de las especies *Hordeum murinum*, *Echinochloa crus-galli*, *Poa annua*, *Bromus rubens* L., *Bromus rigidus*, *Bromus secalinus* L., *Digitaria sanguinalis*, *Digitaria insularis*, *Eriochloa gracilis*, *Setaria faberi*, *Setaria viridis*, *Pennisetum glaucum*, *Eleusine indica*, *Eragrostis pectinacea*, *Panicum miliaceum*, *Lolium multiflorum*, *Brachiaria platyphylla*, *Leptochloa fusca*, *Avena fatua*, *Cyperus compressus*, *Cyperus esculentes*, *Axonopris offinis*, *Sorghum halapense* y *Melinus repens*.

Los ejemplos de especial preferencia de malezas monocotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de los géneros *Echinochloa* spp., *Digitaria* spp., *Setaria* spp., *Eleusine* spp. y *Brachiaria* spp.

En una forma de realización, las composiciones de la invención se usan para controlar malezas dicotiledóneas.

Los ejemplos de malezas dicotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de los géneros *Amaranthus* spp., *Erigeron* spp., *Conyza* spp., *Polygonum* spp., *Medicago* spp., *Mollugo* spp., *Cyclospermum* spp., *Stellaria* spp., *Gnaphalium* spp., *Taraxacum* spp., *Oenothera* spp., *Amsinckia* spp., *Erodium* spp., *Erigeron* spp., *Senecio* spp., *Lamium* spp., *Kochia* spp., *Chenopodium* spp., *Lactuca* spp., *Malva* spp., *Ipomoea* spp., *Brassica* spp., *Sinapis* spp.,

Urtica spp., *Sida* spp., *Portulaca* spp., *Richardia* spp., *Ambrosia* spp., *Calandrinia* spp., *Sisymbrium* spp., *Sesbania* spp., *Capsella* spp., *Sonchus* spp., *Euphorbia* spp., *Helianthus* spp., *Coronopus* spp., *Salsola* spp., *Abutilon* spp., *Vicia* spp., *Epilobium* spp., *Cardamine* spp., *Picris* spp., *Trifolium* spp., *Galinsoga* spp., *Epimedium* spp., *Marchantia* spp., *Solanum* spp., *Oxalis* spp., *Metricaria* spp., *Plantago* spp., *Tribulus* spp., *Cenchrus* spp., *Bidens* spp., *Veronica* spp. e *Hypochaeris* spp..

Los ejemplos preferidos de malezas dicotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de las especies *Amaranthus spinosus*, *Polygonum convolvulus*, *Medicago polymorpha*, *Mollugo verticillata*, *Cyclosporum leptophyllum*, *Stellaria media*, *Gnaphalium purpureum*, *Taraxacum officinale*, *Oenothera laciniata*, *Amsinckia intermedia*, *Erodium cicutarium*, *Erodium moschatum*, *Erigeron bonariensis* (*Conyza bonariensis*), *Senecio vulgaris*, *Lamium amplexicaule*, *Erigeron canadensis*, *Polygonum aviculare*, *Kochia scoparia*, *Chenopodium album*, *Lactuca serriola*, *Malva parviflora*, *Malva neglecta*, *Ipomoea hederacea*, *Ipomoea lacunose*, *Brassica nigra*, *Sinapis arvensis*, *Urtica dioica*, *Amaranthus blitoides*, *Amaranthus retroflexus*, *Amaranthus hybridus*, *Amaranthus lividus*, *Sida spinosa*, *Portulaca oleracea*, *Richardia scabra*, *Ambrosia artemisiifolia*, *Calandrinia caulescens*, *Sisymbrium irio*, *Sesbania exaltata*, *Capsella bursa-pastoris*, *Sonchus oleraceus*, *Euphorbia maculate*, *Helianthus annuus*, *Coronopus didymus*, *Salsola tragus*, *Abutilon theophrasti*, *Vicia benghalensis* L., *Epilobium paniculatum*, *Cardamine* spp., *Picris echioides*, *Trifolium* spp., *Galinsoga* spp., *Epimedium* spp., *Marchantia* spp., *Solanum* spp., *Oxalis* spp., *Metricaria matricarioides*, *Plantago* spp., *Tribulus terrestris*, *Salsola kali*, *Cenchrus* spp., *Bidens bipinnata*, *Veronica* spp. e *Hypochaeris radicata*.

Los ejemplos de especial preferencia de malezas dicotiledóneas en las que las composiciones de la invención actúan de manera eficaz se seleccionan de los géneros *Amaranthus* spp., *Erigeron* spp., *Conyza* spp., *Kochia* spp. y *Abutilon* spp.

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*, *Avena sativa*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Beta vulgaris spec. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica napus var. napobrassica*, *Brassica rapa var. silvestris*, *Brassica oleracea*,

Brassica nigra, 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., Pistacia vera, Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Prunus armeniaca, Prunus cerasus, Prunus dulcis y Prunus domestica, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Sinapis alba, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticale, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera y Zea mays.

Los cultivos preferidos son *Arachis hypogaea, Beta vulgaris spec. altissima, Brassica napus var. napus, Brassica oleracea, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cynodon dactylon, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hordeum vulgare, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Medicago sativa, Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Pistacia vera, Pisum sativum, Prunus dulcis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Triticale, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera y Zea mays.*

Los cultivos de especial preferencia son cultivos de cereales, maíz, soja, arroz, colza oleaginosa, algodón, papa, maní o cultivos permanentes.

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

Las composiciones de la invención también se pueden usar en cultivos que se modificaron mediante mutagénesis o ingeniería genética para proporcionar un nuevo rasgo a una planta o para modificar un rasgo ya presente.

El término "cultivo", como se usa en la presente, también incluye plantas (cultivos) que fueron modificadas por mutagénesis o ingeniería genética con el fin de proporcionar un nuevo rasgo a una planta o modificar un rasgo ya existente.

La mutagénesis incluye técnicas de mutagénesis aleatoria mediante rayos X o sustancias químicas mutagénicas, pero también técnicas de mutagénesis dirigida, a fin de crear mutaciones en un locus específico de un genoma de la planta. Las técnicas de mutagénesis dirigida usan habitualmente oligonucleótidos o proteínas, tales como CRISPR/Cas, nucleasas con dedos de zinc, TALEN o meganucleasas para lograr el efecto diana.

La ingeniería genética usa habitualmente técnicas de ADN recombinante para crear modificaciones en un genoma de la planta que en circunstancias naturales no se pueden obtener fácilmente mediante reproducción cruzada, mutagénesis o recombinación natural. En general, uno o más genes se integran al genoma de una planta a fin de agregar un rasgo o mejorar un rasgo. Estos genes integrados también se denominan transgenes en el estado de la técnica, mientras que las plantas que comprenden tales transgenes se denominan plantas transgénicas. El proceso de transformación de la planta a menudo produce varios eventos de transformación, que difieren en el locus genómico en donde se integró un transgén. Las plantas que comprenden un transgén específico en un locus genómico específico a menudo se describen como aquellas que comprenden un "evento" específico, que se indica con un nombre de evento específico. Los rasgos que se introdujeron en plantas o que se modificaron incluyen, en particular, tolerancia a herbicidas, resistencia a insectos, mayor rendimiento y tolerancia a condiciones abióticas, por ejemplo, sequía.

La tolerancia a herbicidas se creó mediante mutagénesis, así como mediante ingeniería genética. Las plantas que se volvieron tolerantes a herbicidas inhibidores de la acetolactato sintasa (ALS) mediante métodos convencionales de mutagénesis y reproducción comprenden variedades de plantas disponibles en el comercio bajo el nombre Clearfield®. Sin embargo, la mayoría de los rasgos de tolerancia a herbicidas se crearon mediante el uso de transgenes.

La tolerancia a herbicidas se creó para herbicidas de glifosato, glufosinato, 2,4-D, dicamba, oxinil, como herbicidas de bromoxinil y ioxinil, sulfonilurea, herbicidas inhibidores de ALS e inhibidores de 4-hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD), como isoxaflutol y mesotriona.

Los transgenes que se usaron para proporcionar los rasgos de tolerancia a herbicidas comprenden: para tolerancia a glifosato: cp4 epsps, epsps grg23ace5, mepsps, 2mepsps, gat4601, gat4621 y goxv247, para tolerancia a glufosinato: pat y bar, para tolerancia a 2,4-D: aad-1 y aad-12, para tolerancia a dicamba: dmo, para tolerancia a herbicidas de oxinil: bxn, para tolerancia a herbicidas de sulfonilurea: zm-hra, csr1-2, gm-hra, S4-HrA, para tolerancia a herbicidas inhibidores de ALS: csr1-2, para tolerancia a herbicidas inhibidores de HPPD: hppdPF, W336 y avhppd-03.

Los eventos de maíz transgénico que comprenden genes de tolerancia a herbicidas son, por ejemplo, DAS40278, MON801, MON802, MON809, MON810, MON832, MON87411, MON87419, MON87427, MON88017, MON89034, NK603, GA21, MZHG0JG, HCEM485, VCO-Ø1981-5, 676, 678, 680, 33121, 4114, 59122, 98140, Bt10, Bt176, CBH-351, DBT418, DLL25, MS3, MS6, MZIR098, T25, TC1507 y TC6275, entre otros.

Los eventos de soja transgénica que comprenden genes de tolerancia a herbicidas son, por ejemplo, GTS 40-3-2, MON87705, MON87708, MON87712, MON87769, MON89788, A2704-12, A2704-21, A5547-127, A5547-35, DP356043, DAS44406-6, DAS68416-4, DAS-81419-2, GU262, SYHTØH2, W62, W98, FG72 y CV127, entre otros.

Los eventos de algodón transgénico que comprenden genes de tolerancia a herbicidas son, por ejemplo, 19-51a, 31707, 42317, 81910, 281-24-236, 3006-210-23, BXN10211, BXN10215, BXN10222, BXN10224, MON1445, MON1698, MON88701, MON88913, GHB119, GHB614, LLCotton25, T303-3 y T304-40, entre otros.

Los eventos de canola transgénica que comprenden genes de tolerancia a herbicidas son, por ejemplo, MON88302, HCR-1, HCN10, HCN28, HCN92, MS1, MS8, PHY14, PHY23, PHY35, PHY36, RF1, RF2 y RF3, entre otros.

La resistencia a insectos se creó principalmente transfiriendo genes bacterianos para proteínas insecticidas a plantas. Los transgenes que se usaron con mayor frecuencia son genes de toxina de *Bacillus spec.* y sus variantes sintéticas, tales como

cry1A, cry1Ab, cry1Ab-Ac, cry1Ac, cry1A.105, cry1F, cry1Fa2, cry2Ab2, cry2Ae, mcry3A, ecry3.1Ab, cry3Bb1, cry34Ab1, cry35Ab1, cry9C, vip3A(a), vip3Aa20. Sin embargo, los genes de origen vegetal también se transfirieron a otras plantas. En particular, los genes que codifican los inhibidores de proteasa, tales como CpTI y pinII. Otro enfoque usa transgenes a fin de producir ARN bicatenario en plantas para dirigir y regular de manera descendente genes de insecto. Un ejemplo para ese transgén es dvsnf7.

Los eventos de maíz transgénico que comprenden genes para proteínas insecticidas o ARN bicatenario son, por ejemplo, Bt10, Bt11, Bt176, MON801, MON802, MON809, MON810, MON863, MON87411, MON88017, MON89034, 33121, 4114, 5307, 59122, TC1507, TC6275, CBH-351, MIR162, DBT418 y MZIR098, entre otros.

Los eventos de soja transgénica que comprenden genes para proteínas insecticidas son, por ejemplo, MON87701, MON87751 y DAS-81419, entre otros.

Los eventos de algodón transgénico que comprenden genes para proteínas insecticidas son, por ejemplo, SGK321, MON531, MON757, MON1076, MON15985, 31707, 31803, 31807, 31808, 42317, BNLA-601, Event1, COT67B, COT102, T303-3, T304-40, GFM Cry1A, GK12, MLS 9124, 281-24-236, 3006-210-23, GHB119 y SGK321, entre otros.

Se generó mayor rendimiento con el aumento de la biomasa de espiga usando el transgén athb17, que está presente en el evento de maíz MON87403, o con la mejora de la fotosíntesis usando el transgén bbx32, que está presente en el evento de soja MON87712.

Los cultivos que comprenden un contenido oleoso modificado se generaron usando los transgenes: gm-fad2-1, Pj.D6D, Nc.Fad3, fad2-1A y fatb1-A. Los eventos de soja que comprenden al menos uno de estos genes son: 260-05, MON87705 y MON87769.

La tolerancia a condiciones abióticas, en particular, la tolerancia a sequía, se generó usando el transgén cspB, contenido en el evento de maíz MON87460 y usando el transgén Hahb-4, contenido en el evento de soja IND-ØØ41Ø-5.

Con frecuencia, los rasgos se mezclan combinando genes en un evento de transformación o combinando diferentes eventos durante el proceso de reproducción. La combinación preferida de rasgos son tolerancia a herbicidas para diferentes grupos de herbicidas, tolerancia a insectos para diferentes clases de insectos, en particular,

tolerancia a insectos lepidópteros y coleópteros, tolerancia a herbicidas con uno o varios tipos de resistencia a insectos, tolerancia a herbicidas con mayor rendimiento, así como una combinación de tolerancia a herbicidas y tolerancia a condiciones abióticas.

Las plantas que comprenden rasgos singulares o apilados, así como los genes y eventos que proporcionan estos rasgos son conocidos en el estado de la técnica. Por ejemplo, la información detallada sobre los genes mutagenizados o integrados y los respectivos eventos están disponibles desde los sitios web de las organizaciones “International Service for the Acquisition of Agri-biotech Applications (ISAAA)” (<http://www.isaaa.org/gmapprovaldatabase>) y “Center for Environmental Risk Assessment (CERA)” (<http://cera-gmc.org/GMCropDatabase>), así como en las solicitudes de patente, tal como EP3028573 y WO2017/011288.

El uso de los compuestos de la Fórmula (I) o las formulaciones o las combinaciones que los comprenden de acuerdo con la invención en cultivos puede producir efectos específicos a un cultivo que comprende un determinado gen o evento. Estos efectos pueden incluir cambios en el comportamiento de crecimiento o cambios en la resistencia a factores de estrés bióticos o abióticos. Tales efectos pueden comprender, en particular, mejor rendimiento, mejor resistencia o tolerancia a insectos, nematodos, patógenos fúngicos, bacterianos, virales, viroides o de micoplasma, así como vigor temprano, maduración temprana o tardía, tolerancia al frío o calor, así como cambios en el espectro o contenido de aminoácidos o ácidos grasos.

Además, también se incluyen plantas que contienen, gracias al uso de técnicas de ADN recombinante, una cantidad modificada de ingredientes o nuevos ingredientes, específicamente para mejorar la producción de materia prima, por ejemplo, papas que producen una mayor cantidad de amilopectina (por ejemplo, papa Amflora®, BASF SE, Alemania).

Además, se descubrió que las composiciones de la invención también son adecuadas para la defoliación y/o desecación de partes de planta de cultivos, tales como algodón, papa, colza oleaginosa, girasol, soja o porotos de campo, en particular, algodón. En este sentido, se descubrieron formulaciones y/o combinaciones para la desecación y/o defoliación de cultivos, procesos para preparar estas formulaciones y/o combinaciones y métodos para la desecación y/o defoliación de plantas que usan las composiciones de la invención.

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, pero también cereales. 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 y otras especies y variedades de frutos perniciosos, 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 luego 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 el llamado 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 minerales que se emplean para disminuir las deficiencias nutricionales y de oligoelementos y aceites no fitotóxicos o concentrados de aceite. En general, estos constituyentes se agregan a la mezcla de pulverización 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.

Los ejemplos de componentes de mezcla adecuados son 1,2,4-tiadiazoles, 1,3,4-tiadiazoles, amidas, ácido amino fosfórico y sus derivados, amino triazoles, anilidas, ácidos ariloxi/heteroariloxialcanoicos y sus derivados, ácido benzoico y sus derivados, benzotia diazinonas, 2-(heteroail/aroil)-1,3-ciclohexandionas, heteroaril aril cetonas, 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, ácidos halocarboxílicos 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, pirimidiléteres, 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-metolaclor, éster de 2,4-D, isoxaflutol, diflufenzopir, dicamba, mesotriona, dimetenamid-P, pendimetalín, imazetapir, aceites de parafina, ésteres de ácidos grasos de poliol, ésteres de ácidos grasos de poliol polietoxilado, alquilarilfosfatos etoxilados, aceites de semillas metilados, emulgentes, sulfato de amonio 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 no fitotóxicos y concentrados de aceite.

La presente invención ofrece las siguientes ventajas:

Es fácil y económica de llevar a cabo.

Las composiciones de acuerdo con la invención son compatibles con un amplio rango de otros plaguicidas y formulaciones de estos, en particular herbicidas con una solubilidad en agua de al menos un g/l, tal como auxinas, bentazona, diquat y paraquat y sus formulaciones. En particular, se logra la compatibilidad con dicamba, glifosato, glufosinato, MCPA, ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, bentazona, diquat y paraquat y sus formulaciones.

Las composiciones de acuerdo con la invención muestran estabilidad química y física alta durante períodos de almacenamiento prolongados a la vez que mantienen su eficacia biológica.

Al diluirse con agua, las composiciones de acuerdo con la invención proporcionan composiciones de saflufenacil acuosas estables y no forman o forman muy poco material grueso o líquido sobrenadante.

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

EJEMPLOS

I. Análisis:

La distribución del tamaño de partícula (PSD) se determina mediante dispersión estática de láser usando un 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 dn 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:

Desespumante 1: desespumante a base de una emulsión de aceite de silicona

Desespumante 2: emulsión antiespumante que comprende polidimetilsiloxano

Biocida 1: formulación biocida acuosa que comprende metilisotiazolinona y clormetilisotiazolinona

Biocida 2: formulación biocida a base de glicol y que comprende benzisotiazolinona

Biocida 3: formulación biocida que comprende 2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol

Goma xantana

Adyuvante 1: aceite de semillas metilado, alquilfenol etoxilado

Tensioactivo no iónico 1: tensioactivo no iónico que comprende triestirilfenol alcoxilado

Tensioactivo no iónico 2: tensioactivo no iónico del tipo PEO-PPO-PEO, M_w del bloque PPO 3250 g/mol, porcentaje de polietilenglicol en molécula 50 % en peso

Tensioactivo aniónico A1-1: Lignosulfonato de sodio, ver Tabla 1

Tensioactivo aniónico A1-2: Lignosulfonato de sodio, ver Tabla 1

Tensioactivo aniónico A1-3: lignina, sulfometilada, ver Tabla 1

Tensioactivo aniónico A1-4: Lignosulfonato de sodio, ver Tabla 1

Tensioactivo aniónico A1-5: Lignosulfonato de sodio, ver Tabla 1

Tensioactivo A2-1: 20 % de solución acuosa de poli(ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico), sal de sodio con pH 2,5-4; (CAS 55141-01-0 o 35641-59-9)

Precondensado P1: 70 % p/p de solución acuosa de precondensado de melamina formaldehído eterificado, CAS 68002-20-0

Herbicida Roundup® Powermax II: solución acuosa de glifosato potasio disponible en el

comercio, contenido 540 gramos de glifosato por litro (calculado como ácido de glifosato)

Herbicida Engenia®: solución acuosa de la sal de N,N,bis-(3-aminopilamin)metilamina de dicamba disponible en el comercio, contenido 600 gramos de glifosato por litro (calculado como ácido de dicamba)

Herbicida Roundup WeatherMAX: solución acuosa de glifosato potasio disponible en el comercio, contenido 540 gramos de glifosato por litro (calculado como ácido de glifosato)

Herbicida Honcho® plus: solución acuosa de la sal de isopropilamonio de glifosato disponible en el comercio, contenido 356 gramos de glifosato por litro (calculado como ácido de glifosato)

III. Preparación de las composiciones de la invención:

a) Premezcla en suspensión

Se sometieron a molienda de microesferas 4,1 kg de saflufenacil tga (97,5 % de pureza) en una fase acuosa que contenía 80 g de lauril sulfato de sodio, 8,0 g de biocida 1, 16,0 g de biocida 2 y 6,4 g de biocida 3, respectivamente, 4,0 g de desespumante 1, 4,5 g de ácido cítrico y 3,78 kg de agua hasta que el tamaño de partícula alcanzó un d_{50} de 1,1 μm de acuerdo con la dispersión estática de láser. (Equipo: Malvern 3000, software: V3.63, modelo de dispersión: Fraunhofer, modelo de análisis: universal)

b) Premezcla en cápsulas

Se mezclaron 280 g de la premezcla en suspensión anterior con 52 g de una solución de tensioactivo A2-1 al 20 % en peso, luego 59 g de precondensado P1 y, finalmente, 32 g de una solución acuosa de ácido cítrico al 10 % en peso. Esta premezcla se calentó hasta +80 °C después de agitar, se mantuvo a +80 °C durante 2 horas, luego se enfrió hasta temperatura ambiente. Se obtuvo una suspensión en microcápsulas con $d_{50} = 4,6 \mu\text{m}$ (Equipo: Malvern 3000, software: V3.63, modelo de dispersión: Fraunhofer, modelo de análisis: universal)

c) Formulación en cápsula

A 10 g de la premezcla en cápsula anterior se agregaron 0,5 g de tensioactivo polimérico de acuerdo con la siguiente tabla y la suspensión se equilibró mediante agitación durante 30 minutos. Se obtuvieron cinco formulaciones en cápsula estabilizadas, CS1 a CS5.

Tabla 1: propiedades de tensioactivos aniónicos A1-1 a A1-5

Ejemplo	Agente dispersante		Mw [g/mol]	Grado de sulfonación [mol de SO ₃ /kg de lignosulfonato]	Inventivo/Comparación
CS1	Tensioactivo aniónico A1-1		43.000	1,9	Inventivo
CS2	Tensioactivo aniónico A1-2		65.000	1,7	Inventivo
CS3	Tensioactivo aniónico A1-3		10.200	1,5	Inventivo
CS4	Tensioactivo aniónico A1-4		3.100	2,9	Comparación
CS5	Tensioactivo aniónico A1-5		6.200	0,7	Comparación

d) Pruebas de miscibilidad

A fin de simular la mezcla en el tanque por un agricultor, se dispersaron 0,7 g de cada una de las CS1 a CS5 anteriores en 100 ml de agua CIPAC D, luego se agregaron 2,1 ml de herbicida Roundup Powermax II, se agitaron y se permitió que la mezcla envejeciera durante 24 horas. Posteriormente, el fluido se vertió en un tamiz de 150 µm, y el residuo que quedó en el tamiz se evaluó visualmente.

Formulación en cápsula	Residuos de tamiz	Conclusión
CS1	trazas	miscible con glifosato, aplicable
CS2	nada	miscible con glifosato, aplicable

CS3	trazas	miscible con glifosato, aplicable
CS4	residuo grande	Incompatible con glifosato, no aplicable
CS5	residuo grande	Incompatible con glifosato, no aplicable

e) Confirmación final de compatibilidad

Formulación en cápsula CS6:

Se terminaron 700 g de la premezcla en cápsula descrita en el párrafo b) con 1,6 g de biocida 2, 0,6 g de biocida 3, 0,8 g de biocida 1, 4,2 g de desespumante 2, 25 g de tensioactivo no iónico 2, 50 g de tensioactivo aniónico A1-3, 2,5 g de goma xantana, 35 g de acetato de amonio, 24 g de amoníaco acuoso al 25 % y 260 g de agua para formar la formulación de saflufenacil CS6.

La formulación CS6 se dispersó en 100 g de agua CIPAC D y se agregaron aditivos de prueba de acuerdo con la siguiente tabla, luego las suspensiones acuosas pudieron envejecer durante 2 horas y, finalmente, se vertieron en un tamiz de 150 µm. Nuevamente, el residuo que quedó en el tamiz se evaluó visualmente.

Ejecución	CS6 [g]	Aditivo 1	[g]	Aditivo 2	[g]	Residuo de tamiz
1	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	-	-	trazas
2	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	trazas
3	0,7	Herbicida Engenia	1,2	-	-	trazas
4	0,7	Herbicida Engenia	1,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	nada
5	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	-	-	nada
6	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	nada
7	1,0	Herbicida Honcho	4,1	-	-	nada

		plus				
8	1,0	Herbicida Honcho plus	4,1	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	nada

f) Formulación en cápsula CS7:

Se terminaron 700 g de la premezcla en cápsula descrita en el párrafo b) con 1,6 g de biocida 2, 0,6 g de biocida 3, 0,8 g de biocida 1, 4,2 g de desespumante 2, 25 g de tensioactivo no iónico 1, 50 g de tensioactivo aniónico A1-2, 2,5 g de goma xantana, 35 g de acetato de amonio, 24 g de amoníaco acuoso al 25 % y 260 g de agua para formar la formulación de saflufenacil CS7.

La formulación CS7 se dispersó en 100 g de agua CIPAC D y se agregaron aditivos de prueba de acuerdo con la siguiente tabla, luego las suspensiones acuosas pudieron envejecer durante 2 horas y, finalmente, se vertieron en un tamiz de 150 µm. Nuevamente, el residuo que quedó en el tamiz se evaluó visualmente.

Ejecución	CS7 [g]	Aditivo 1	[g]	Aditivo 2	[g]	Residuo de tamiz
1	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	-	-	nada
2	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	trazas
3	0,7	Herbicida Engenia	1,2	-	-	trazas
4	0,7	Herbicida Engenia	1,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	nada
5	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	-	-	nada
6	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	nada
7	1,0	Herbicida Honcho plus	4,1	-	-	trazas
8	1,0	Herbicida Honcho plus	4,1	Adyuvante 1 (NH ₄) ₂ SO ₄	0,9 1,0	trazas

g) Formulaci3n en c3psula CS8:

Se terminaron 700 g de la premezcla en c3psula descrita en el p3rrafo b) con 1,6 g de biocida 2, 0,6 g de biocida 3, 0,8 g de biocida 1, 4,2 g de desespumante 2, 25 g de tensioactivo no i3nico 2, 50 g de tensioactivo ani3nico A1-1, 2,5 g de goma xantana, 35 g de acetato de amonio, 24 g de amon3aco acuoso al 25 % y 260 g de agua para formar la formulaci3n de saflufenacil CS8.

La formulaci3n CS8 se dispers3 en 100 g de agua CIPAC D y se agregaron aditivos de prueba de acuerdo con la siguiente tabla, luego las suspensiones acuosas pudieron envejecer durante 2 horas y, finalmente, se vertieron en un tamiz de 150 µm. Nuevamente, el residuo que qued3 en el tamiz se evalu3 visualmente.

Ejecuci3n	CS8 [g]	Aditivo 1	[g]	Aditivo 2	[g]	Residuo de tamiz
1	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	-	-	trazas
2	0,7	Herbicida Roundup Powermax II	3,2	Adyuvante 1 (NH4)2SO4	0,9 1,0	trazas
3	0,7	Herbicida Engenia	1,2	-	-	nada
4	0,7	Herbicida Engenia	1,2	Adyuvante 1 (NH4)2SO4	0,9 1,0	trazas
5	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	-	-	nada
6	1,0	Herbicida Roundup WeatherMAX	3,2	Adyuvante 1 (NH4)2SO4	0,9 1,0	trazas
7	1,0	Herbicida Honcho plus	4,1	-	-	trazas
8	1,0	Herbicida Honcho plus	4,1	Adyuvante 1 (NH4)2SO4	0,9 1,0	trazas

