



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 358**

51 Int. Cl.:  
**A01N 43/12** (2006.01)  
**A01N 41/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785604 .3**  
96 Fecha de presentación : **18.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2197277**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Composición herbicida y método de uso de la misma.**

30 Prioridad: **27.08.2007 US 968108 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.10.2011**

73 Titular/es: **SYNGENTA PARTICIPATIONS AG.**  
**Schwarzwaldallee 215**  
**4058 Basel, CH**

72 Inventor/es: **Dunne, Cheryl, Lynn y**  
**James, John, R.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 358 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición herbicida y método de uso de la misma

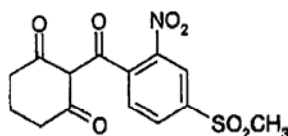
La presente invención se refiere a una composición herbicida que comprende mesotriona y etofumesato. La invención también se refiere a un método para mitigar el crecimiento de malas hierbas y al uso de esta composición.

5 La protección de cultivos contra las malas hierbas y otra vegetación que inhiben el crecimiento de los cultivos es un problema que se repite constantemente en la agricultura y en el manejo del tepe. Además, estéticamente, puede interesar la eliminación de tales malas hierbas y vegetación indeseadas, por ejemplo, cuando el tepe crece en áreas tales como campos de golf, céspedes y parques públicos. Para ayudar a combatir estos problemas, científicos especializados en química sintética han producido una gran variedad de productos químicos y formulaciones químicas, eficaces para la  
10 lucha contra tal crecimiento indeseado. En la bibliografía, se han descrito herbicidas químicos de muchos tipos y una gran cantidad tiene uso comercial. Herbicidas industriales y algunos que todavía están en desarrollo, se describen en 'The Pesticide Manual', 14<sup>ta</sup> edición, publicado en 2006 por el Consejo Británico de Protección de Cultivos.

15 En algunos casos, los ingredientes activos del herbicida han mostrado que son más eficaces combinados que cuando se aplican individualmente, y esto se denomina "sinergismo", puesto que la combinación muestra un nivel de potencia o de actividad que excede el que se esperaría tener, basándose en el conocimiento de las potencias individuales de los componentes. La presente invención reside en el descubrimiento de que mesotriona, o una sal o un quelato metálico de la misma, y etofumesato, ya conocido por sus propiedades herbicidas, muestran un efecto sinérgico cuando se aplican combinados.

20 Los compuestos herbicidas que forman la composición de esta invención se conocen independientemente en la técnica por sus efectos sobre el crecimiento de las plantas. Se describen en in 'The Pesticide Manual', *ibid*, y también están disponibles comercialmente.

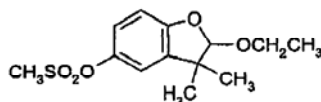
25 La mesotriona (2(2'-nitro-4'-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona) es un miembro de una clase importante de herbicidas selectivos, las tricetonas, y actúa afectando a la biosíntesis de carotenoides. Particularmente, inhibe la enzima 4-hidroxiifenil-piruvato dioxigenasa (es un inhibidor de HPPD). En la forma ácida, su estructura se puede representar como:



30 Además de la forma ácida, la mesotriona también forma sales y quelatos metálicos, por ejemplo, un quelato de cobre. Estos quelatos metálicos se describen, entre otros, en el documento de patente estadounidense nº 5.912.207, en donde se muestra que tienen una estabilidad superior inesperada en determinados entornos, cuando se comparan con mesotriona sin quelación.

35 La mesotriona se conoce mejor por su capacidad para mitigar un amplio espectro de malas hierbas latifoliadas, en un amplio espectro de etapas de crecimiento cuando se aplica posteriormente a la germinación, sobre maíz y hierba de tepe. Se utiliza típicamente con una dosis baja (100-225 gramos de ingrediente activo por hectárea, dependiendo de la formulación del herbicida sobre el ajuste de la aplicación) para mitigar las malas hierbas que están presentes durante la aplicación y que germinan a partir de hasta cuatro semanas más tarde. Una vez aplicada, la mesotriona es absorbida rápidamente por las hojas, los brotes, las raíces y las semillas. En las malas hierbas susceptibles, interrumpe la biosíntesis de carotenoides, un procedimiento esencial para el crecimiento de las plantas y esto conduce a la muerte de la planta. Diferentes malas hierbas, plantas de maíz y ciertas especies de hierbas de tepe son capaces de tolerar la mesotriona descomponiendo rápidamente el compuesto activo en compuestos inactivos.

40 El etofumesato es un herbicida de benzofurano que actúa inhibiendo la síntesis de lípidos. El etofumesato (metanosulfonato de (±)-2-etoxi-2,3-dihidro-3,3-dimetilbenzofuran-5-ilo) se puede representar como:

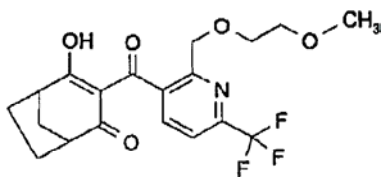


Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición herbicida que comprende una cantidad eficaz como herbicida de una mezcla de mesotriona y de etofumesato.

45 La composición contiene una cantidad eficaz como herbicida de una combinación de mesotriona y de etofumesato. El término "herbicida", tal y como se utiliza en esta memoria, indica un compuesto que mitiga o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad eficaz como herbicida" indica la cantidad de tal compuesto o combinación de tales

compuestos, que es capaz de producir un efecto represor o modificador del crecimiento de las plantas. Los efectos represores o modificadores incluyen todas las desviaciones del desarrollo natural, por ejemplo: destrucción, retardo, quemadura de la hoja, albinismo, enanismo y similares. Por ejemplo, las plantas que no se destruyen, frecuentemente están atrofiadas y no son competitivas, con la floración destruida. El término "plantas" se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo las semillas, las plántulas, los árboles jóvenes, las raíces, los tubérculos, los vástagos, los tallos, el follaje y los frutos.

Se ha observado que la mesotriona es solamente una entre una variedad de herbicidas que actúan como inhibidores de HPPD. Otros inhibidores de HPPD también se conocen y se pueden seleccionar a partir del grupo consistente en tricetonas, isoxazoles, pirazoles, benzobiciclona y cetospiradox. Otros detalles de los compuestos individuales que entran dentro de las tricetonas, isoxazoles y pirazoles, se pueden encontrar en el documento de publicación PCT n° WO 2005/053407, pero se puede mencionar sulcotriona, isoxaflutole, isoxaclortol, benzofenap, pirazolinato y pirazoxifeno. Otros inhibidores de HPPD incluyen tembotriona, topramezona y un compuesto de fórmula I



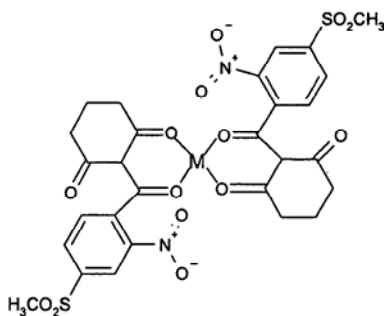
(I) y todas sus formas tautómeras.

Tal y como se utilizado en esta memoria, la denominación "mesotriona" incluye las sales y las formas queladas de mesotriona, así como la forma ácida y también incluye cualquier forma tautómera enólica que pueda dar lugar a isómeros geométricos. Además, en determinados casos, diferentes sustituyentes y/o formas queladas pueden contribuir a isomerismo y/o a estereoisomerismo óptico. Todas estas formas tautómeras, mezclas racémicas e isómeros están incluidas dentro del alcance de la presente invención.

En una realización de la invención, la mesotriona está presente como la forma ácida. En otra realización, la mesotriona está presente como una sal o un quelato metálico.

Las sales adecuadas de mesotriona incluyen sales de cationes o de aniones que son conocidas y aceptadas en la técnica para la formación de sales para uso agrícola u hortícola. Tales sales se pueden formar, por ejemplo, usando aminas, bases de metales alcalinos, bases de metales alcalinotérreos y bases de amonio cuaternario.

Los quelatos metálicos de compuestos de 2-(benzoiil sustituido)-1,3-ciclohexanodiona que incluyen mesotriona, se describen, entre otros, en el documento de patente de EE.UU. n° 5.912.207. En una realización, los quelatos metálicos adecuados de mesotriona tienen la estructura general:



en donde M representa un ion metálico di- o trivalente.

De forma conveniente el ion metálico di- o trivalente puede ser un ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ . De forma más conveniente, el ion metálico puede ser un ion metálico de transición divalente, tal como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ . De forma más conveniente, el ion metálico puede ser  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  y el más conveniente  $\text{Cu}^{2+}$ .

Los quelatos metálicos herbicidas de mesotriona para emplear en esta invención, se pueden preparar por los métodos descritos en el documento de patente norteamericana mencionado anteriormente, o mediante la aplicación y la adaptación de métodos conocidos empleados o descritos en la bibliografía química. En particular, cualquier sal adecuada que pueda ser una fuente de iones metálicos di o trivalentes, se puede utilizar para formar el quelato metálico del compuesto de diona, de acuerdo con esta invención. Las sales particularmente adecuadas incluyen cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fosfatos y acetatos.

De forma conveniente, la composición de la invención comprende mesotriona y etofumesato en una cantidad sinérgicamente eficaz. En las composiciones de esta invención, la relación de la mezcla de mesotriona a etofumesato, en la que

el efecto herbicida es sinérgico, se encuentra en el intervalo desde aproximadamente 1:100 hasta aproximadamente 1:1 en peso. De forma conveniente, la relación de la mezcla de mesotriona a etofumesato es desde aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:1 en peso. Una relación de la mezcla de mesotriona a etofumesato desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 1:1 en peso, es particularmente adecuada.

5 La relación en la que se aplica la composición de la invención dependerá del tipo particular de mala hierba que se va a mitigar, del grado de mitigación requerido y del ajuste y el método de aplicación. En general, las composiciones de la invención se pueden aplicar con una dosis de aplicación de entre 0,005 kilogramos/hectárea (kg/ha) y aproximadamente 5,0 kg/ha, basándose en la cantidad total de ingrediente activo (mesotriona y etofumesato) en la composición. Se prefiere una dosis de aplicación de entre aproximadamente 0,1 kg/ha y aproximadamente 3,0 kg/ha, con una tasa especialmente preferida de aplicación de entre aproximadamente 0,2 kg/ha y 1 kg/ha. Nótese que las dosis utilizadas en los ejemplos más abajo, son dosis de invernadero y son menores que las que se aplican normalmente en el campo, ya que los efectos del herbicida tienden a multiplicarse en tales condiciones.

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para mitigar o modificar el crecimiento de malas hierbas que comprende aplicar en el lugar de tales malas hierbas, una cantidad que sea eficaz como herbicida de una composición de la invención.

15 La composición de la invención se puede utilizar para mitigar una gran cantidad de malas hierbas agrónomicamente relevantes, que incluyen las malas hierbas monocotiledóneas y las malas hierbas dicotiledóneas.

20 Por ejemplo, la invención se puede emplear para mitigar malas hierbas dicotiledóneas, tales como *Abutilon* spp., *Ambrosia* spp., *Amaranthus* spp., *Chenopodium* spp., *Erysimum* spp., *Euphorbia* spp., *Fallopia* spp., *Galium* spp., *Hydrocotyle* spp., *Ipomoea* spp., *Lamium* spp., *Medicago* spp., *Oxalis* spp., *Plantago* spp., *Polygonum* spp., *Richardia* spp., *Sida* spp., *Sinapis* spp., *Solanum* spp., *Stellaria* spp., *Taraxacum* spp., *Trifolium* spp., *Veronica* spp., *Viola* spp. y *Xanthium* spp.

25 La invención también se puede utilizar para mitigar malas hierbas monocotiledóneas, tales como *Agrostis* spp., *Alopecurus* spp., *Apera* spp., *Avena* spp., *Brachiaria* spp., *Bromus* spp., *Digitaria* spp., *Echinochloa* spp., *Eleusine* spp., *Eriochloa* spp., *Leptochloa* spp., *Lolium* spp., *Ottochloa* spp., *Panicum* spp., *Paspalum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Rottboellia* spp., *Setaria* spp., *Sorghum* spp., tanto biotipos intrínsecamente sensibles como resistentes (p. ej., resistentes a ACCasa y/o a ALS) de cualquiera de estas malas hierbas herbáceas, así como malas hierbas monocotiledóneas latifolioladas, tales como *Commelina* spp., *Monochoria* spp., *Sagittaria* spp. y juncos tales como *Cyperus* spp. y *Scirpus* spp.

30 Más específicamente, entre las malas hierbas que se pueden mitigar con la composición de la invención, se pueden mencionar malas hierbas monocotiledóneas tales como hierbas (p. ej., pasto dentado (*Echinochloa crus-galli*), digitarias (*Digitaria sanguinalis*, *Digitaria ischaemum*), capín (*Eleusine indica*), agróstide (*Agrostis* spp.) y anémona) y malas hierbas dicotiledóneas tales como diente de león (*Taraxacum* spp.), trébol blanco y rojo (*Trifolium* spp.), pamplina (*Stellaria media*), ortiga muerta (*Lamium amplexicaule*), borró (*Veronica arvensis*), oca (*Oxalis* spp.), llantén menor y llantén grande (*Plantago lanceolata*, *Plantago major*), hierba del pote (*Hydrocotyle umbellata*), tabaquillo (*Richardia scabra*), apazote (*Chenopodium* spp.), enredadera (*Fallopia* spp.), ambrosía (*Ambrosia artemisiifolia*), violeta (*Viola* spp.), amaranto (*Amaranthus* spp.), mielga negra (*Medicago lupulina*) y jaramago (*Erysimum officinale*).

35 En una realización particular, las composiciones de la invención se pueden utilizar para mitigar malas hierbas monocotiledóneas, tales como cuajalecho o malas hierbas dicotiledóneas, tales como lupulina.

40 Para los fines de la presente invención, la expresión 'malas hierbas' incluye especies de cultivos no deseados tales como cultivos de brote espontáneo. Por ejemplo, en el contexto de cultivos de hierba para tepe, tales como un campo de golf, el tepe del verde de *Agrostis stolonifera* se puede considerar una especie 'de brote espontáneo', si se encuentra en una sección de calle en donde se cultivan diferentes variedades de hierba. Las otras hierbas enumeradas más abajo se pueden considerar, de forma similar, malas hierbas cuando se encuentran en el lugar erróneo.

El 'lugar' incluye suelos, semillas y plántulas, así como una vegetación establecida.

45 Los beneficios de la presente invención se observan sobre todo, cuando la composición pesticida se aplica para destruir malas hierbas en cultivos en crecimiento de plantas útiles: tales como *Zea mays* (maíz) que incluye *Zea mays* var. *indentata*, *Zea mays* var. *evarta* y *Zea mays* var. *saccharata*; algodón, trigo, arroz, avena, patata, remolacha azucarera, cultivos de árboles, cultivos de plantaciones (tales como plátanos, árboles frutales, árboles del caucho, viveros), viñas, espárragos, frutas del bosque (tales como arándanos), moras, grosellas rojas, lino, sorgo, quigombó, menta, ruibarbo, menta verde y caña de azúcar.

'Cultivos' incluyen también diversas hierbas de tepe que incluyen, pero no están limitadas a las mismas, hierbas de tepe para la temporada fría y hierbas de tepe para la temporada cálida. En una realización de la presente invención, el cultivo es hierba de tepe.

55 Las hierbas de tepe para la temporada fría incluyen, por ejemplo, poa común (*Poa L.*), tal como pasto azul de Kentucky (*Poa pratensis L.*), gamilla (*Poa trivialis L.*), pasto azul de Canadá (*Poa compressa L.*) y poa anual (*Poa annua L.*);

5 agróstides (*Agrostis* L.), tales como agróstide estolonífera (*Agrostis palustris* Huds.), agróstide común (*Agrostis tenius* Sibth.), agróstide canina (*Agrostis canina* L.) y agróstide blanca (*Agrostis alba* L.); festucas (*Festuca* L.), tales como festuca alta (*Festuca arundinacea* Schreb.), festuca común (*Festuca elatior* L.) y festucas finas tales como la festuca roja rastrera (*Festuca rubra* L.), festuca roja encespedante (*Festuca rubra* var. *commutata* Gaud.), festuca ovina (*Festuca ovina* L.) y festuca longifolia (*Festuca longifolia*); y *Lolium* (*Lolium* L.), tal como vallico (*Lolium perenne* L.) y vallico de Italia (*Lolium multiflorum* Lam.).

Las hierbas de tepe de temporada cálida incluyen, por ejemplo, gramas (*Cynodon* L. C. Rich), que incluyen Grama de las Bermudas híbrido y común; céspedes de *Zoysia* (*Zoysia Willd.*), pasto de San Agustín (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kuntze); e hierba centípede (*Eremochloa ophiuroides* (Munro.) Hack.).

10 Además, 'cultivos' incluyen los cultivos que se han vuelto tolerantes a plagas y pesticidas, incluyendo herbicidas o clases de herbicidas (y, de forma adecuada, los herbicidas de la presente invención) como resultado de métodos convencionales de mejora o de ingeniería genética. La tolerancia a los herbicidas significa una susceptibilidad reducida frente a los daños producidos por un herbicida particular, comparada con las mejoras de cultivos convencionales. Los cultivos se pueden modificar o mejorar de modo que sean tolerantes, por ejemplo, frente a inhibidores HPPD, tales como mesotriona, inhibidores de EPSPS tales como glifosato o glufosinato. Se ha observado que el maíz es tolerante de forma natural a la mesotriona.

20 La composición de la presente invención es útil para mitigar el crecimiento de vegetación indeseada mediante la aplicación antes de la germinación o después de la germinación en el lugar en donde se desea mitigar, dependiendo del cultivo sobre el que se va a aplicar la combinación. Por tanto, en una realización, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación anterior a la germinación. En otra realización, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación posterior a la germinación.

25 Los compuestos de la invención se pueden aplicar de forma simultánea o secuencial. Si se administran secuencialmente, los componentes se pueden administrar en cualquier orden en un periodo de tiempo adecuado, por ejemplo, sin más de 24 horas entre el momento de la administración del primer componente y el momento de la administración del último componente. De forma adecuada, todos los componentes se administran en un periodo de tiempo de unas pocas horas, tal como una hora. Si los componentes se administran simultáneamente, se pueden administrar de forma separada o como una mezcla en un tanque o como una mezcla formulada previamente de todos los componentes o como una mezcla formulada previamente de algunos de los componentes mezclados en un tanque, mezclados con los componentes restantes. En una realización, la mezcla o la composición de la presente invención se puede aplicar a un cultivo como un tratamiento de las semillas, antes de la plantación.

30 En la práctica, las composiciones de la invención se aplican como una formulación que contiene diversos adyuvantes y vehículos conocidos en la industria o empleados en la misma. Las composiciones de la invención se pueden formular, por tanto, en forma de gránulos (y, de forma adecuada, como gránulos estabilizados, tal y como se describe más abajo), como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como polvos de grano grueso y fino, como fluidos, como soluciones, como suspensiones o emulsiones, o como formas de liberación controlada, tales como microcápsulas. Estas formulaciones pueden contener menos de aproximadamente 0,5% hasta tanto como aproximadamente 95% o más, en peso de ingrediente activo. La cantidad óptima para cualquier compuesto dado, dependerá de la formulación, del equipo de aplicación y de la naturaleza de las plantas que se van a mitigar.

40 Los polvos humectables están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u en otro vehículo líquido. Las partículas contienen el ingrediente activo retenido en una matriz sólida. Matrices sólidas típicas incluyen tierra de batán, arcillas de caolín, sílices y otros sólidos orgánicos o inorgánicos fácilmente humectables. Los polvos humectables contienen normalmente desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 95% del ingrediente activo más una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante.

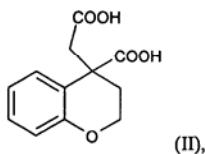
45 Los concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua o en otro líquido y pueden consistir completamente en el compuesto activo con un agente emulsionante líquido o sólido, o pueden contener también un vehículo líquido, tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles. En el uso, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y se aplican normalmente en el área a tratar como un pulverizado. La cantidad de ingrediente activo puede estar en el intervalo desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 95% del concentrado.

50 Las formulaciones granulares incluyen el material extruido y partículas relativamente gruesas y se aplican generalmente sin diluir sobre el área en la que se desea eliminar la vegetación. Vehículos típicos para formulaciones granulares incluyen fertilizantes, arena, tierra de batán, arcilla de atapulgita, arcillas bentonita, arcillas montmorillonita, vermiculita, perlita, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofilita, caolín, dolomita, yeso, harina de madera, mazorcas de maíz molidas, cáscaras de cacahuete molidas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, yeso, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o que se pueden recubrir con el compuesto activo. Particularmente adecuado es un vehículo granular fertilizante. Las formulaciones granulares contienen normalmente desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 25% de ingredientes activos que pueden incluir agentes

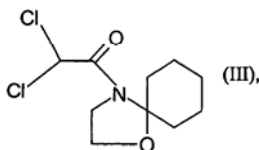
- tensioactivos tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno y otras fracciones del petróleo, o aceites vegetales; y/o adhesivos tales como dextrinas, pegamento o resinas sintéticas. De forma adecuada, la formulación granular puede ser una composición estabilizada que comprende al menos un material granular de sustrato que contiene al menos un quelato metálico de mesotrión y etofumesato. El material granular de sustrato puede ser uno de los vehículos típicos mencionados anteriormente y/o puede ser un material fertilizante, p. ej., fertilizantes de urea/formaldehído, urea, cloruro potásico, compuestos de amonio, compuestos de fósforo, azufre, nutrientes similares a los vegetales y micronutrientes y mezclas o combinaciones de los mismos. El quelato metálico de mesotrión y el etofumesato pueden estar distribuidos homogéneamente alrededor del gránulo o pueden estar impregnados por dispersión o adsorbidos sobre el sustrato granular, después de que se hayan formado los gránulos.
- 5
- 10 Los polvos para espolvorear son mezclas por adición de libre dispersión del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan como agentes dispersantes y vehículos.
- Las microcápsulas son por regla general gotitas o gránulos del material activo, encerradas en una concha inerte porosa que permite la salida del material encerrado hacia los alrededores en dosis controladas. Las gotitas encapsuladas tienen por regla general desde aproximadamente 1 hasta 50 micrómetros de diámetro. El líquido encerrado constituye, por regla general, desde aproximadamente 50 hasta 95% del peso de la cápsula y puede incluir disolvente además del compuesto activo. Los gránulos encapsulados son generalmente gránulos porosos con membranas porosas que sellan las aberturas de los poros del gránulo, que retienen las especies activas en forma líquida dentro de los poros de los gránulos. Los gránulos tienen típicamente un diámetro desde 1 milímetro hasta 1 centímetro, preferentemente 1 a 2 milímetros de diámetro. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o formación de perlas, o se dan de forma natural. Ejemplos de tales materiales son vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla atapulgita, serrín y carbón granular. La concha o los materiales de la membrana incluyen cauchos naturales o sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butanodieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.
- 15
- 20
- 25 Otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas incluyen soluciones individuales de los ingredientes activos en un disolvente en el que son completamente solubles en la concentración deseada, tales como acetona, naftalenos alquilados, xileno y otros disolventes orgánicos. Se pueden usar también pulverizadores presurizados, en los que el ingrediente activo se dispersa de forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo del disolvente dispersante de bajo punto de ebullición.
- 30 Muchas de las formulaciones descritas anteriormente incluyen agentes de humectación, dispersión o emulsionantes. Son ejemplos los sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales, alcoholes polihídricos; alcoholes polietoxilados, ésteres y aminas grasas. Estos agentes, cuando se usan, comprenden normalmente de 0,1% a 15% en peso de la formulación.
- 35 Adyuvantes y vehículos adecuados en la agricultura que son útiles en la formulación de las composiciones de la invención, en los tipos de formulaciones descritos anteriormente, son muy conocidos por los expertos en la técnica. En la lista no limitante que aparece a continuación, se encuentran ejemplos adecuados de las diferentes clases.
- Vehículos líquidos que se pueden emplear incluyen agua, tolueno, xileno, nafta mineral, aceite de cultivos, acetona, metilacetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato amílico, 2-butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, diacetonolcohol, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicolbutiléter, dietilenglicoletiléter, dietilenglicolmetiléter, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicolmetiléter, dipropilenglicoldibenzoato, diproxitol, alquilpirrolidinona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, d-limoneno, etilenglicol, etilenglicolbutiléter, etilenglicolmetiléter, gamma-butirolactona, glicerol, diacetato de glicerol, monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isooctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, metilisoamilcetona, metilisobuticetona, laurato de metilo, octanoato de metilo, oleato de metilo, cloruro de metileno, m-xileno, n-hexano, n-octilamina, ácido octadecanoico, acetato de octilamina, ácido oleico, oleilamina, o-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, propilenglicol, propilenglicol monometiléter, p-xileno, tolueno, trietilfosfato, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de peso molecular más alto tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etc. etilenglicol, propilenglicol, glicerina, N-metil-2-pirrolidinona, y similares. El agua es generalmente el vehículo de elección para la dilución de concentrados.
- 40
- 45
- 50
- 55 Los vehículos sólidos adecuados incluyen talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, tierra de infusorios, creta, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de batán, fertilizante, vainas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, serrín, harina de la cáscara de la nuez, lignina y similares.
- Se emplea ventajosamente una amplia gama de agentes tensioactivos tanto en composiciones líquidas como sólidas, especialmente en las diseñadas para ser diluidas con un vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de naturaleza aniónica, catiónica, no iónica o polimérica y se pueden emplear como agentes emulsionantes,

- agentes humectantes, agentes antisedimentación o para otros propósitos. Agentes tensioactivos típicos incluyen las sales de sulfatos de alquilo, tales como sulfato de dietanolamonio laurilo; sales de alquilarilsulfonatos, tales como dodecilbenzosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo, tales como etoxilato de nonilfenol-C<sub>18</sub>; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo, tales como etoxilato de tridecil alcohol-C<sub>16</sub>; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalensulfonato, tales como dibutilnaftalensulfonato de sodio; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato sódico; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauriltrimetilamonio; ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquifosfato.
- Otros adyuvantes utilizados normalmente en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes antisedimentación, modificadores de las gotas de pulverización, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes de bloqueo ligero, agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes quelantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorizantes, agentes de distribución, ayudas a la penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes, agentes de adherencia, y similares. Las composiciones también se pueden formular con fertilizantes líquidos o sólidos, vehículos de fertilizante en partículas, tales como nitrato de amonio, urea y similares.

Un factor importante para influir sobre la utilidad de un herbicida dado, es su selectividad por los cultivos. En algunos casos, un cultivo beneficioso es susceptible a los efectos del herbicida. Para ser eficaz, un herbicida debe causar un daño mínimo (preferiblemente ningún daño) sobre el cultivo beneficioso, mientras que maximiza el daño a las especies de malas hierbas que invaden el lugar del cultivo. Para conservar los aspectos beneficiosos del uso del herbicida y para minimizar el daño al cultivo, se conoce la aplicación de herbicidas en combinación con un antídoto, si fuera necesario. Tal y como se emplea en esta memoria, un 'antídoto' describe un compuesto que tiene el efecto de establecer una selectividad frente al herbicida, es decir, continuar con la fitotoxicidad del herbicida hacia las especies de malas hierbas y reducir la fitotoxicidad o ser inexistente en las especies del cultivo cultivadas. La expresión 'cantidad eficaz como antídoto' describe una cantidad de un compuesto de antídoto que contrarresta hasta cierto grado una respuesta fitotóxica de un cultivo beneficioso frente a un herbicida. Si es necesario o si se desea para una aplicación o un cultivo particular, la composición de la presente invención puede contener una cantidad eficaz como antídoto de un antídoto para los herbicidas de la invención. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con antídotos que son adecuados para el uso con mesotriona y etofumesato y pueden determinar fácilmente una cantidad eficaz como antídoto para un compuesto y una aplicación particulares. El antídoto puede incluir, por ejemplo, benoxacor, fenclorim, cloquintocet-mexilo, mefenpir-dietilo, furilazol, diciclonona, fluxofenim, diclormid, flurazol, isoxadifen-etilo, fenclorazol-etilo, primisulfuron-metilo, cipro-sulfamida, el compuesto de fórmula II

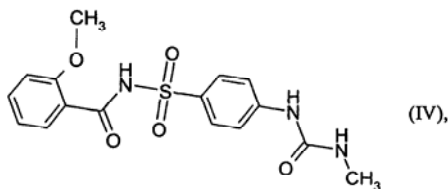


el compuesto de fórmula III

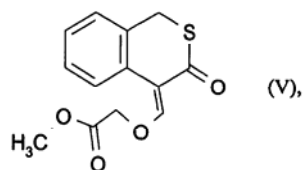


35

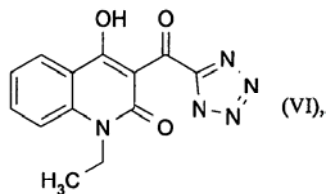
el compuesto de fórmula IV



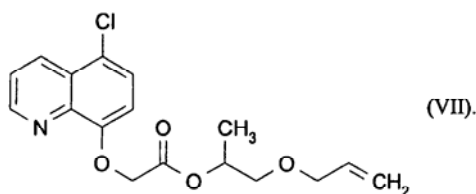
el compuesto de fórmula V



el compuesto de fórmula VI



o el compuesto de fórmula VII



5

Además, otros ingredientes o composiciones activos como biocidas se pueden combinar con la composición herbicida de esta invención. Por ejemplo, las composiciones pueden contener, además de la mesotriona y el etofumesato, otros herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas y/o reguladores del crecimiento vegetal, para ampliar el espectro de la actividad.

10 Cada una de las formulaciones anteriores se puede preparar como un paquete que contiene los herbicidas junto con otros ingredientes de la formulación (diluyentes, emulsionantes, tensioactivos, etc.). Las formulaciones se pueden preparar también por un método de mezclado en un tanque, en el que se obtienen los ingredientes separadamente y se combinan en el sitio de producción.

15 Estas formulaciones se pueden aplicar por métodos convencionales en las áreas en las que se desea mitigar. Las composiciones en polvo y líquidas se pueden aplicar, por ejemplo, mediante el uso de espolvoreadores, escobas y fumigadores manuales y pulverizadores de polvo. Las formulaciones se pueden aplicar también desde aeroplanos como un polvo para pulverizar o como un pulverizado o por aplicaciones mediante mechas aplicadoras. Para modificar o mitigar el crecimiento de las semillas en germinación o de plantas de semillero nacientes, las formulaciones líquidas y en polvo se pueden distribuir en el suelo hasta una profundidad de al menos 1,27 cm por debajo de la superficie del suelo o aplicar sobre la superficie del suelo, fumigando o por aspersión. Las formulaciones también se pueden aplicar por adición de agua de riego. Esto permite la penetración de las formulaciones en el suelo junto con el agua de riego. Las composiciones en polvo, las composiciones granulares o las formulaciones líquidas aplicadas sobre la superficie del suelo, se pueden distribuir por debajo de la superficie del suelo por medios convencionales, tales como arando, excavando u operaciones mixtas.

25 La presente invención se puede utilizar en cualquier situación en la que se desee mitigar las malas hierbas, por ejemplo, en la agricultura, sobre campos de golf o en jardines. La presente invención es particularmente adecuada para mitigar de forma selectiva malas hierbas tales como capín y mielga negra en hierba de tepe. Mezclas de mesotriona y etofumesato que recubren un gránulo de fertilizante o están impregnadas sobre el mismo, son particularmente útiles.

30 Los siguientes ejemplos solo tienen fines ilustrativos. Los ejemplos no pretenden ser forzosamente una representación de todos los ensayos realizados y no pretenden limitar la invención de ningún modo. Tal y como es consciente un experto en la técnica, en los ensayos con herbicidas, una variedad importante de factores que no se pueden controlar fácilmente, puede afectar a los resultados de los ensayos individuales y volverlos irreproducibles. Por ejemplo, los resultados pueden variar dependiendo de factores ambientales, tales como la cantidad de luz solar y de agua, el tipo de suelo, el pH del suelo, la temperatura y la humedad, entre otros. También, la profundidad de la plantación, la dosis de aplicación del herbicida individual y los herbicidas combinados, la tasa de aplicación de cualquier antídoto, y la proporción de herbicidas individuales frente a otros y/o frente a un antídoto, así como la naturaleza de los cultivos o las malas hierbas que se van a someter a ensayo, pueden afectar a los resultados del ensayo. Los resultados pueden variar de cultivo a cultivo, dentro de las variedades de cultivos.

35

## Ejemplos



En los siguientes ensayos, se aplican herbicidas con dosis sobre el terreno reducidas debido a que los efectos del herbicida aumentan en un ambiente de invernadero. Las dosis sometidas a ensayo se seleccionaron para proporcionar entre aproximadamente 50 y 70% de mitigación con herbicidas aplicados solos, de modo que no se pudo detectar ningún efecto sinérgico cuando se sometieron a ensayo las mezclas.

5 Ejemplo 1 - Mitigación de capín con mesotriona y etofumesato aplicados después de la germinación

Se realizó una prueba en invernadero. Semillas de capín se sembraron en una mezcla para macetas de invernadero convencionales (1:1 v/v de Promix:suelo de arena Vero) contenida en macetas cuadradas de plástico de 10 cm. Los tratamientos se repitieron tres veces. La mesotriona (en forma de Callisto® 480SE) se aplicó después de la germinación al capín (*Eleusine indica*) a 100 g ai/ha o 200 g ai/ha, con y sin etofumesato (en forma de Prograss®). Cuando se utilizaba, el etofumesato se aplicó con una dosis de 210g ai/ha, 420g ai/ha o 840 g ai/ha. El sistema de coadyuvante era X-77 al 0,1% v/v en agua desionizada. Se emplearon 200 litros del sistema herbicida/coadyuvante por hectárea. La mitigación general de las semillas se evaluó 7 y 14 días después del tratamiento (DAT). Se observó que todos los herbicidas se aplicaban con dosis sobre el terreno reducidas, ya que los efectos del herbicida aumentaban en un ambiente de invernadero. Las dosis se escogieron de modo que proporcionaran un nivel de mitigación del 50 al 70% con herbicidas aplicados solos, ya que esto permite la detección de cualquier efecto sinérgico cuando se emplean mezclas en tanques.

Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los resultados se evaluaron empleando la fórmula de Colby. El resultado esperado para (A+B) es  $(A+B) - (A \times B / 100)$ , en donde A y B son los resultados 'observados' para A y B solos. La mitigación de la mezcla del tanque es sinérgica si el resultado real es significativamente más elevado que el resultado esperado (significancia basada en la prueba de rango múltiple por el método de Student-Newman-Keuls).

20 TABLA 1

Herbicida	Dosis (g ai/ha)	Más Mesotriona a 100 g ai/ha		Más Mesotriona a 200 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Etofumesato	210	NT	NT	45*	30
Etofumesato	420	37*	25	52*	30
Etofumesato	840	55*	25	72*	30

\* indica sinergia

Ejemplo 2 - Mitigación de mielga negra con mesotriona y etofumesato aplicados después de la germinación

Se realizó una prueba en invernadero, tal y como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que se empleó *Medicago lupulina* (mielga negra) en lugar de capín, y solo se sometió a ensayo una combinación de dosis. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

TABLA 2

Herbicida	Dosis (g ai/ha)	Más Mesotriona a 100 g ai/ha	
		Real	Esperado
Etofumesato	210	94*	85

\* indica sinergia

Los resultados muestran que se observó sinergia cuando se aplicaba una mezcla de mesotriona y etofumesato al capín o a la mielga negra.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para mitigar o modificar el crecimiento del capín o de la mielga negra, que comprende aplicar en el lugar del capín o de la mielga negra una cantidad eficaz de herbicida de una composición que comprende una mezcla de mesotriona y etofumesato
- 5 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mesotriona comprende un quelato metálico de mesotriona.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el quelato metálico de mesotriona comprende el quelato de cobre de mesotriona.
- 10 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el capín o la mielga negra están presentes en la hierba de tepe.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición se aplica después de la germinación.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad combinada de mesotriona y etofumesato aplicada en el lugar de las malas hierbas, es de 0,005 kg/ha a 5 kg/ha.
- 15 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la cantidad combinada de mesotriona y etofumesato aplicada en el lugar de las malas hierbas es de 0,1 kg/ha a 3 kg/ha.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la cantidad combinada de mesotriona y etofumesato aplicada en el lugar de las malas hierbas es de 0,2 kg/ha a 1 kg/ha.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la mezcla está impregnada, adsorbida o recubre un gránulo de fertilizante.
- 20 10. Una composición herbicida que comprende una cantidad eficaz de herbicida de una mezcla de mesotriona y etofumesato.
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la mesotriona comprende un quelato metálico de mesotriona.
- 25 12. La composición de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el quelato metálico de mesotriona comprende el quelato de cobre de mesotriona.
13. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la proporción de la mezcla de mesotriona a etofumesato es de 1:50 hasta 1:1 en peso.
14. La composición de acuerdo con la reivindicación 13, en donde la proporción de la mezcla de mesotriona a etofumesato es de 1:10 hasta 1:1 en peso.
- 30 15. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde la mezcla se impregna, se adsorbe o recubre un gránulo de fertilizante.