

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 411**

51 Int. Cl.:  
**A01N 43/12** (2006.01)  
**A01N 43/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08785602 .7**  
96 Fecha de presentación: **18.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2197275**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Composición herbicida y procedimiento de uso de la misma**

30 Prioridad:  
**27.08.2007 US 968120 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.05.2012**

73 Titular/es:  
**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG  
SCHWARZWALDALLEE 215  
4058 BASEL, CH**

72 Inventor/es:  
**DUNNE, Cheryl, Lynn y  
JAMES, John, R.**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 381 411 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 procedimiento de uso de la misma

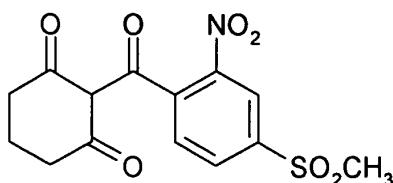
5 La presente invención se refiere a una composición herbicida que comprende mesotriona y oxadiazon en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:100 hasta 1:1 en peso. La invención también se refiere a un procedimiento de control del crecimiento de trébol blanco y al uso de esta composición.

10 La protección de los cultivos frente a las malas hierbas y otra vegetación que inhiben el crecimiento del cultivo es un problema constante recurrente en agricultura y el manejo de césped. Además, estéticamente, puede ser de interés para retirar tales malas hierbas y vegetación indeseadas, por ejemplo, cuando se cultiva el césped en áreas tales como campos de golf, jardines y parques públicos. Para ayudar a combatir estos problemas, en el campo de la química sintética los investigadores han producido una extensa variedad de productos químicos y formulaciones químicas eficaces en el control de tal crecimiento no deseado. Herbicidas químicos de muchos tipos se han divulgado en la bibliografía y un gran número son de uso comercial. Los herbicidas comerciales y algunos que todavía están en desarrollo se describen en 'The Pesticide Manual', 14ª Edición, publicado en 2006 por el Consejo Británico de la Protección de Cultivos.

15 En algunos casos, los ingredientes activos herbicidas han demostrado ser más eficaces en combinación que cuando se aplican individualmente y esto se denomina sinergismo, ya que la combinación demuestra un nivel de potencia o actividad superior a la que se esperaba tener en base al conocimiento de las potencias individuales de los componentes. La presente invención reside en el descubrimiento de que mesotriona, o una sal o quelato metálico del mismo y oxadiazon, conocidos individualmente por sus propiedades herbicidas, muestran un efecto sinérgico cuando se aplican en combinación.

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. Los mismos se divulgan en 'The Pesticide Manual', ibid y están también disponibles en el mercado.

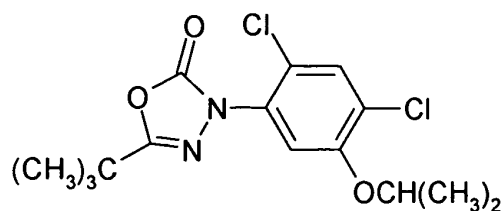
25 Mesotriona (2-(2'-nitro-4'-metilsulfonylbenzoyl)-1,3-ciclohexanodiona) es miembro de una clase importante de herbicidas selectivos, las tricetonas y funciona influyendo sobre la biosíntesis de carotenoide. En particular, la misma inhibe la enzima 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (es un inhibidor de HPPD). En la forma ácida, su estructura puede representarse como:



30 Además de la forma ácida, mesotriona también forma sales y quelatos metálicos, por ejemplo, un quelato de cobre. Estos quelatos metálicos se divulgan, entre otros, en la Patente de los Estados Unidos N° 5.912.207 donde se ha demostrado que tienen estabilidad inesperadamente superior en ciertos ambientes en comparación con mesotriona no quelada.

35 Mesotriona se conoce mejor por su capacidad de control de un amplio espectro de malas hierbas de hoja ancha en una amplia gama de etapas del crecimiento cuando se aplica después de la emergencia sobre maíz y hierba para césped. Se usa normalmente en una cantidad baja (100-225 gramos de ingrediente activo por hectárea dependiendo de la formulación herbicida al momento de aplicación) para control de malas hierbas que están presentes en la aplicación y que emergen hasta cuatro semanas después. Una vez aplicada, mesotriona rápidamente la absorben las hojas, los tallos, las raíces y las semillas. En las malas hierbas susceptibles, la misma interrumpe la biosíntesis de carotenoide, un proceso fundamental para el crecimiento de la planta y esto lleva a la muerte de plantas. A diferencia de las malas hierbas, las plantas de maíz y ciertas especies de césped son capaces de tolerar mesotriona mediante la degradación rápida del compuesto activo en compuestos inactivos.

40 Oxadiazon es un herbicida de oxadiazol que actúa inhibiendo la protoporfirinógeno oxidasa. Oxadiazon (5-terc- butil-3-(2,4-dicloro-5-isopropoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-ona) se puede representar como:

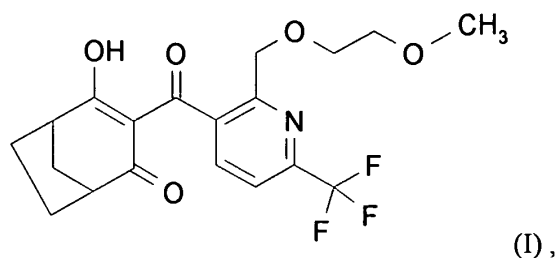


5 El documento DE19859224 desvela numerosas mezclas de ingredientes activos herbicidas. El documento WO2007/011847 se refiere a composiciones en gránulo de mesotriona no dañinas para el césped. Hartley M.J. y col. (New Zealand Plant Protection (2000), 53, páginas 23-27) se refiere a evaluaciones de cubierta vegetal en un huerto de manzana y desvela oxadiazon es activo frente al trébol blanco.

Por consiguiente, la presente invención proporciona una composición herbicida que comprende una cantidad con eficacia herbicida de una mezcla de mesotriona y oxadiazon en la que la proporción de mezcla es de 1:100 a 1:1 en peso.

10 La composición contiene una cantidad con eficacia herbicida de una combinación de mesotriona y oxadiazon. El término 'herbicida' como se usa en el presente documento representa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. El término 'cantidad con eficacia herbicida' indica la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de tales compuestos que es capaz de producir un efecto de control o de modificación sobre el crecimiento de las plantas. Los efectos de control o modificación incluyen toda desviación del desarrollo natural, por ejemplo: muerte, retraso, quemaduras en las hojas, albinismo, enanismo y similares. Por ejemplo, las plantas que no mueren a menudo están atrofiadas y son no competitivas con floración alterada. El término plantas se refiere a todas las partes físicas de una planta, incluyendo semillas, plántulas, árboles jóvenes, raíces, tubérculos, tallos, troncos, follaje y frutos.

15 Cabe señalar que mesotriona es sólo uno de varios herbicidas que actúan como inhibidores de HPPD. Otros inhibidores de HPPD se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en tricetonas, isoxazoles, pirazoles, benzobiciclon y ketospiradox. Detalles adicionales de los compuestos individuales que entran dentro de la tricetonas, isoxazoles y pirazoles pueden encontrarse en la Publicación PCT N° WO 2005/053407 pero se puede mencionar sulcotriona, isoxaflutol, isoxaclortol, benzofenap, pirazolinato y pirazoxifeno. Otros inhibidores de HPPD incluyen tembotriona, topramezona y un compuesto de fórmula I



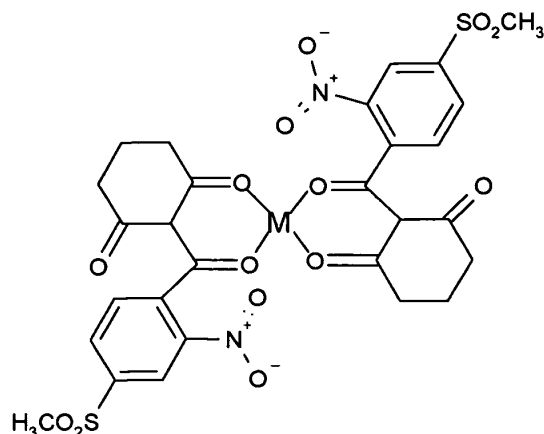
25 y todas sus formas tautómeras.

30 Como se usa en la presente 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 una realización más, mesotriona está presente como una sal o un quelato metálico.

35 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.

Quelatos metálicos adecuados de 2-(benzoiil sustituido)-1,3-ciclohexanodiona que incluyen mesotriona, se describen, entre otros, en la Patente de los Estados Unidos N° 5.912.207. En una realización, los quelatos metálicos adecuados de mesotriona tienen la estructura general:



en la que M representa un ión metálico di- o trivalente.

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

Quelatos metálicos herbicidas de mesotriona para su uso en la presente invención, se pueden preparar por los procedimientos descritos en la Patente de los Estados Unidos mencionada anteriormente o mediante la aplicación y la adaptación de procedimientos 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 usar para formar el quelato metálico del compuesto de diona, de acuerdo con la presente invención. Sales particularmente adecuadas incluyen cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fosfatos y acetatos.

De forma conveniente, la composición de la invención comprende mesotriona y oxadiazon en una cantidad sinérgicamente eficaz. En las composiciones de esta invención, la proporción de la mezcla de mesotriona a oxadiazon, 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 oxadiazon es desde aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:1 en peso. Una proporción de la mezcla de mesotriona a oxadiazon desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:1 en peso, es particularmente adecuada.

La proporción en la que se aplica la composición de la invención dependerá del tipo particular de mala hierba que se va a controlar, del grado de control necesario y del tiempo y el procedimiento de aplicación. En general, las composiciones de la invención se pueden aplicar con una cantidad 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 oxadiazon) en la composición. Se prefiere una cantidad de aplicación de entre aproximadamente 0,1 kg/ha y aproximadamente 3,0 kg/ha, con una cantidad especialmente preferida de aplicación de entre aproximadamente 0,2 kg/ha y 1 kg/ha. Nótese que las cantidades usadas en los ejemplos más abajo, son cantidades 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.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un procedimiento de control o modificación del crecimiento de trébol blanco que comprende aplicar en el lugar de tales malas hierbas, una cantidad con eficacia herbicida de una composición de la invención, en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:100 hasta 1:1 en peso.

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

Por ejemplo, la invención se puede usar para controlar 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..

La invención también se puede usar para controlar 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., *Ottlochloa* spp., *Panicum* spp., *Paspalum* spp., *Phalaris* spp., *Poa* spp., *Rottboelliaspp.*, *Setaria* spp., *Sorghum* spp., biotipos tanto intrínsecamente sensibles como resistentes (por ejemplo, resistentes a ACCasa y/o a ALS) de cualquiera de estas malas hierbas herbáceas, así como malas hierbas monocotiledóneas latifoliladas, tales como *Commelina* spp., *Monochoria* spp., *Sagittaria* spp. y juncos tales como

*Cyperus spp.* y *Scirpus spp.*

Más específicamente, entre las malas hierbas que se pueden controlar mediante la composición de la invención, se pueden mencionar malas hierbas monocotiledóneas tales como gramíneas (por ejemplo, pasto dentado (*Echinochloa crus-galli*), digitarias grande y lisa (*Digitaria sanguinalis*, *Digitaria ischaemum*), capín (*Eleusine indica*), agróstide (*Agrostis spp.*) y estepicursos, y malas hierbas dicotiledóneas tales como diente de león (*Taraxacum spp.*), trébol blanco y rojo (*Trifolium spp.*), pamplina (*Stellaria media*), ortiga muerta (*Lamium amplexicaule*), verónica arvense (*Veronica arvensis*), oxalis (*Oxalis spp.*), llantén menor y llantén mayor (*Plantago lanceolata*, *Plantago major*), ombligo de Venus (*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*).

En una realización particular, las composiciones de la invención se pueden usar para controlar malas hierbas dicotiledóneas, tales como trébol blanco.

Para los propósitos de la presente invención, el término 'malas hierbas' incluye especies de cultivos no deseados tales como cultivos de brote espontáneo. Por ejemplo, en el contexto de cultivos de hierba para césped, tales como en un campo de golf, el césped rastrero bentgrass del "tee" se puede considerar un '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' pretende incluir suelos, semillas y plántulas, así como una vegetación establecida.

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 maíz, que incluye maíz de campo, maíz para palomitas y maíz dulce; algodón, trigo, arroz, avena, patata, remolacha azucarera, cultivos de plantación (tales como plátanos, árboles frutales, árboles del caucho, viveros), viñas, espárragos, frutas del bosque (tales como arándanos), moras, grosellas rojas, lino, sorgo, quingombó, menta, ruibarbo, menta verde y caña de azúcar.

'Cultivos' se comprende que también incluyen diversas hierbas de césped que incluyen, pero sin limitación, hierbas de césped para la temporada fría y hierbas de césped para la temporada cálida. En una realización de la presente invención, el cultivo es hierba para césped.

Las hierbas de césped 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.*); agróstides (*Agrostis L.*), tales como agróstide estolonífera (*Agrostis palustris Huds.*), agróstide común (*Agrostis tenuis 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 encespada (*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 césped 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.*).

Además 'cultivos' se comprende que 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 procedimientos convencionales de reproducción o de ingeniería genética. La tolerancia a los herbicidas significa una susceptibilidad reducida frente a los daños producidos por un herbicida particular, en comparación con los 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.

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

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, no 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, los mismos 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.

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, como se describe a continuación), 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 el 0,5 % hasta tanto como aproximadamente el 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 controlar.

Los polvos humectables están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua o 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 el 5 % hasta aproximadamente el 95 % del ingrediente activo más una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante.

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. Durante el uso, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y se aplican normalmente en el área a tratar como una pulverización. La cantidad de ingrediente activo puede estar en el intervalo desde aproximadamente el 0,5 % hasta aproximadamente el 95 % del concentrado.

Las formulaciones granulares incluyen tanto material extruido como 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 de bentonita, arcillas de 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 el 5 % hasta aproximadamente el 25 % de ingredientes activos que pueden incluir agentes tensioactivos tales como naftas aromáticas pesadas, queroseno y otras fracciones de 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 oxadiazon. El material granular de sustrato puede ser uno de los vehículos típicos mencionados anteriormente y/o puede ser un material fertilizante, por ejemplo fertilizantes de urea/formaldehído, urea, cloruro potásico, compuestos de amonio, compuestos de fósforo, azufre, nutrientes y micronutrientes similares a los vegetales y mezclas o combinaciones de los mismos. El quelato metálico de mesotrión y el oxadiazon pueden estar distribuidos homogéneamente a través del gránulo o pueden estar impregnados por pulverización o adsorbidos sobre el sustrato granular, después de que se hayan formado los gránulos.

Los polvos son mezclas por adición fluidas 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 normalmente gotitas o gránulos del material activo encerradas en una cubierta inerte porosa que permite la salida del material encerrado hacia los alrededores en cantidades controladas. Las gotitas encapsuladas tienen normalmente desde aproximadamente 1 hasta 50 micrómetros de diámetro. El líquido encerrado constituye normalmente desde aproximadamente el 50 hasta el 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 normalmente 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 son de origen natural. Los ejemplos de tales materiales son vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla atapulgita, serrín y carbón granular. Los materiales de la cubierta o la membrana incluyen gomas naturales o sintéticas, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butanodieno, poliácridonitrilos, poliácridatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas incluyen soluciones sencillas 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.

Muchas de las formulaciones descritas anteriormente incluyen agentes de humectantes, de 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 del 0,1 % al 15 % en peso de la formulación.

Los 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, metil etil cetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato amílico, 2-butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, diacetonalcohol, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, N,N-dimetil formamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol metil éter, dipropilenglicol dibenzoato, diproxitol, alquilpirrolidinona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfapineno, d-limoneno, etilenglicol, etilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter, gamma-butirolactona, glicerol, diacetato de glicerol, monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol, hexadecano, hexilenglicol, acetato de isoamilo, acetato de isobornilo, isoctano, isoforona, isopropilbenceno, miristato de isopropilo, ácido láctico, laurilamina, óxido de mesitilo, metoxi-propanol, metil isoamil cetona, metil isobutil cetona, 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, oxileno, 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-2pirrolidinona, y similares. El agua es generalmente el vehículo de elección para la dilución de concentrados.

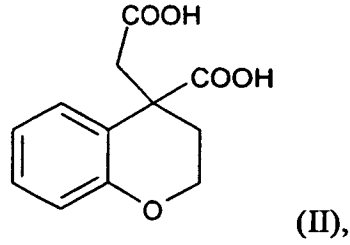
Vehículos sólidos adecuados incluyen talco, dióxido de titanio, arcilla pirofilita, sílice, arcilla atapulgita, tierra de infusorios, creta, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de batán, fertilizante, vainas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, 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 alquilenos, tales como etoxilato de nonilfenolC18; productos de adición de alcohol-óxido de alquilenos, tales como etoxilato de tridecil alcohol-C16; 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 bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y di-alquilfosfato.

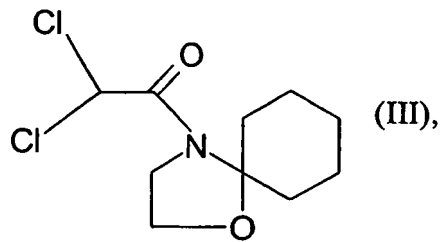
Otros adyuvantes usados normalmente en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de las gotas de pulverización, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes de bloqueo ligero, agentes compatibilizantes, 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 (preferentemente 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 oxadiazon y pueden determinar

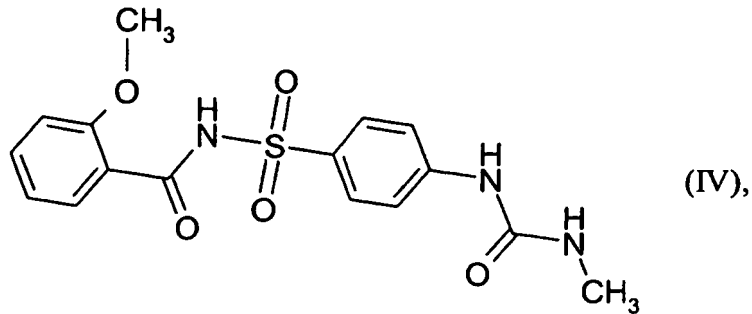
fácilmente una cantidad eficaz como antídoto para un compuesto y una aplicación particulares. El antídoto puede incluir, por ejemplo, benoxacor, fenclorim, cloquintocet-mexilo, mepfenirdietilo, furilazol, diclonona, fluxofenim, diclormid, flurazol, isoxadifen-etilo, fenclorazol-etilo, primisulfuron-metilo, cipsosulfamida, el compuesto de fórmula II



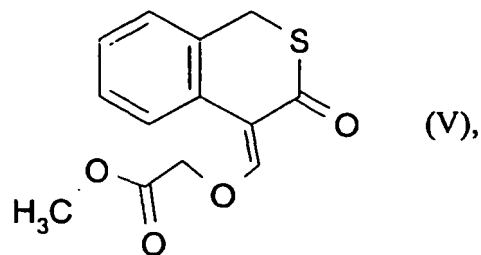
5 el compuesto de fórmula III



el compuesto de fórmula IV



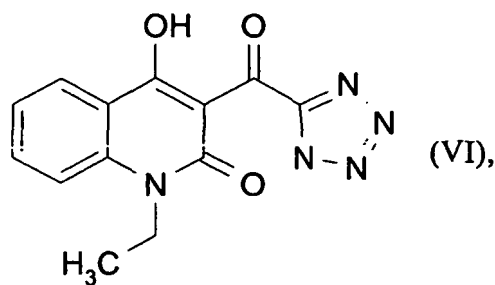
el compuesto de fórmula V



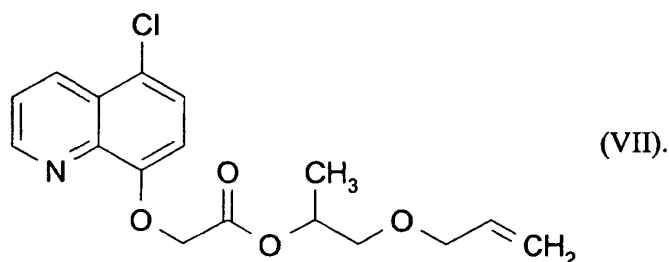
10

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 oxadiazon, 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 procedimiento de mezclado en un tanque, en el que se obtienen los ingredientes por separado y se combinan en el sitio de producción.

15 Estas formulaciones se pueden aplicar por procedimientos convencionales en las áreas en las que se desea el control. 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 controlar el crecimiento de las semillas en emergencia o de plántulas 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 únicamente 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  
20 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 usar en cualquier situación en la que se desee controlar las malas hierbas, por ejemplo, en la agricultura, sobre campos de golf o en jardines. La presente invención es particularmente adecuada para controlar de forma selectiva malas hierbas tales como trébol blanco en hierba para césped. Las mezclas de mesotriona y oxadiazon que recubren un gránulo de fertilizante o están impregnadas sobre el mismo, son particularmente útiles.

30 Los siguientes ejemplos sólo tienen fines ilustrativos. Los ejemplos no pretenden ser necesariamente una representación de todos los ensayos realizados y no tienen por objeto 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 cantidad de aplicación del herbicida individual y los herbicidas combinados, la cantidad 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  
35 los resultados del ensayo. Los resultados pueden variar de cultivo a cultivo, dentro de las variedades de cultivos.

### Ejemplos

En los siguientes ensayos, se aplicaron herbicidas con cantidades sobre el terreno reducidas debido a que los

efectos del herbicida aumentan en un ambiente de invernadero. Las cantidades sometidas a ensayo se seleccionaron para proporcionar entre aproximadamente el 50 y el 70 % de control con herbicidas aplicados solos, de modo que no se pudo detectar ningún efecto sinérgico cuando se sometieron a ensayo las mezclas.

**Ejemplo 1 - Control de trébol blanco con mesotriona y oxadiazon aplicados después de la emergencia**

5 Se realizó una prueba en invernadero. Semillas de trébol blanco se sembraron en una mezcla para macetas de invernadero convencional (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 emergencia al trébol blanco (*Trifolium repens*) a 100 g ai/ha o 150 g ai/ha, con o sin oxadiazon (en forma de Ronstar®). Cuando se usaba, el oxadiazon se aplicó a una cantidad de 210 g ai/ha o 420g ai/ha. El sistema de coadyuvante era X77 al 0,1 % v/v en agua desionizada. Se emplearon 200 litros del sistema herbicida/coadyuvante por hectárea. El control general de las semillas se evaluó 7 y 14 días después del tratamiento (DAT). Se observó que todos los herbicidas se aplicaban en cantidades reducidas sobre el terreno, ya que los efectos del herbicida aumentaban en un ambiente de invernadero. Las cantidades se escogieron de modo que proporcionaran un nivel de control 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  $(A+B) - (AxB/100)$ , en donde A y B son los resultados 'observados' para A y B solos. El control de la mezcla del tanque es sinérgico si el resultado real es significativamente más elevado que el resultado esperado (significancia basada en la prueba de rango múltiple por el procedimiento de Student-Newman-Keuls).

20

TABLA 1

Herbicida	Cantidad (g ai/ha)	Más Mesotriona a 100 g ai/ha		Más Mesotriona a 150 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Oxadiazon	210	48n	48	77*	68
Oxadiazon	420	75*	49	77*	69

n' indica que no se observe sinergia; \* indica sinergia

**Ejemplo 2 - Control de trébol blanco con mesotriona y oxadiazon aplicados después de la emergencia**

[0057] Se realizó una prueba en invernadero, tal y como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto que la composición herbicida se aplicó antes de la emergencia y se usaron cantidades menores de mesotriona como se indica más adelante. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

25

TABLA 2

Herbicida	Cantidad (g ai/ha)	Más Mesotriona a 25 g ai/ha		Más Mesotriona a 50 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Oxadiazon	210	100*	77	98*	83
Oxadiazon	420	97*	96	100*	97

Los resultados muestran que se observó sinergia cuando se aplicaba una mezcla de mesotriona y oxadiazon al trébol blanco en diversas cantidades.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para controlar o modificar el crecimiento del trébol blanco, que comprende aplicar en el lugar del trébol blanco una cantidad con eficacia herbicida de una composición que comprende una mezcla de mesotriona y oxadiazon, en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:100 hasta 1:1 en peso.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que mesotriona comprende un quelato metálico de mesotriona.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el quelato metálico de mesotriona comprende el quelato de cobre de mesotriona.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el trébol blanco está presente en el césped.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición se aplica antes de la emergencia
- 10 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición se aplica después de la emergencia.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad combinada de mesotriona y oxadiazon aplicada en el lugar de las malas hierbas es entre 0,005 kg/ha y 5 kg/ha.
8. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la cantidad combinada de mesotriona y oxadiazon aplicada en el lugar de las malas hierbas está entre 0,1 kg/ha y 3 kg/ha.
- 15 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla está impregnada en, adsorbida en o recubriendo un gránulo de fertilizante.
10. Una composición herbicida que comprende una cantidad con eficacia herbicida de una mezcla de mesotriona y oxadiazon, en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:100 hasta 1:1 en peso.
11. La composición de la reivindicación 10, en la que mesotriona comprende un quelato metálico de mesotriona.
- 20 12. La composición de la reivindicación 11, en la que el quelato metálico de mesotriona comprende el quelato de cobre de mesotriona.
13. La composición de la reivindicación 10, en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:50 hasta 1:1 en peso.
- 25 14. La composición de la reivindicación 13, en la que la proporción de mezcla de mesotriona a oxadiazon es desde 1:20 hasta 1:1 en peso.
15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en la que la mezcla está impregnada en, adsorbida en o recubriendo un gránulo de fertilizante.