(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 399 358**

(51) Int. Cl.:

A01N 41/10 (2006.01)
A01N 33/18 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007** **E 07813094 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012** **EP 2046118**

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

(30) Prioridad:

19.07.2006 US 807750 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2013

(73) Titular/es:

SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
SCHWARZWALDALLEE 215
4058 BASEL, CH

(72) Inventor/es:

DUNNE, CHERYL LYNN y
JAMES, JOHN, R.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 358 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

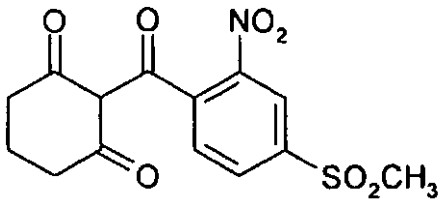
La presente invención se refiere a una composición herbicida que comprende mesotriona y prodiamina. La invención también se refiere a un método para controlar el crecimiento de malas hierbas y al uso de esta composición.

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 césped. Además, estéticamente, puede ser de interés eliminar dichas malas hierbas y vegetación no deseadas, por ejemplo, cuando se hace crecer césped en áreas tales como campos de golf, pastos y parques públicos. Para ayudar a combatir estos problemas, los investigadores en el campo de la química sintética han producido una amplia variedad de compuestos químicos y formulaciones químicas eficaces en el control de dicho crecimiento no deseado. Se han descrito herbicidas químicos de muchos tipos en la bibliografía, y un gran número están en uso comercial. Los herbicidas comerciales y algunos que aún están en desarrollo se describen en “The Pesticide Manual”, 13ª edición, publicado en 2003 por la British Crop Protection Council.

En algunos casos, los ingredientes activos herbicidas han mostrado que son más eficaces combinados que cuando se aplican individualmente, y esto se denomina “sinergia”, puesto que la combinación demuestra un nivel de potencia o de actividad que excede el que sería de esperar que tuviese 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 prodiamina, ya conocida por sus propiedades herbicidas, muestran un efecto sinérgico cuando se aplican en combinación.

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 “The Pesticide Manual”, *ibid*, y también están disponibles comercialmente.

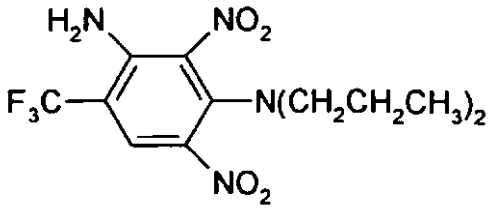
La mesotriona (2-(2”-nitro-4”-metilsulfonilbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona) es un miembro de una clase importante de herbicidas selectivos, las tricetonas, y actúa afectando a la biosíntesis de carotenoides. Particularmente, inhibe la enzima 4-hidroxifenil-piruvato dioxigenasa (es un inhibidor de HPPD).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



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 la patente estadounidense nº 5.912.207, en la que se muestran que tienen una estabilidad inesperadamente superior en determinados entornos, cuando se comparan con mesotriona sin quelación.

La mesotriona se conoce mejor por su capacidad para controlar un amplio espectro de malas hierbas de hoja ancha en un amplio espectro de etapas de crecimiento cuando se aplica postemergencia sobre maíz y hierba de césped. Se utiliza típicamente con una dosis baja (100-225 gramos de ingrediente activo por hectárea, dependiendo de la formulación herbicida al momento de aplicación) para controlar malas hierbas que están presentes durante la aplicación y que emergen durante 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 proceso esencial para el crecimiento de las plantas, y esto conduce a la muerte de la planta. 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.

La prodiamina es un herbicida selectivo que actúa como un inhibidor de la división celular inhibiendo el ensamblaje de microtúbulos. La prodiamina (N^3,N^3-di-n-propil-2,4-dinitro-6-(trifluorometil)-m-fenilendiamina) se puede representar como:

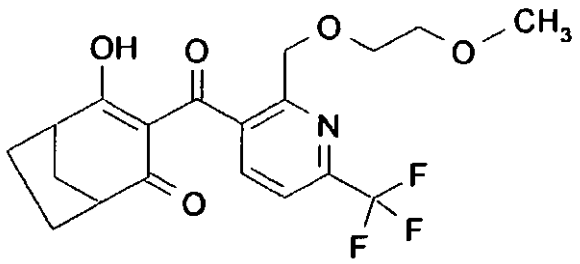


La publicación de Solicitud de Patente Internacional número WO02/21917 se refiere a composiciones herbicidas que comprenden mesotriona y un herbicida de 2,6-dinitroanilina. No describe expresamente la prodiamina.

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

La composición contiene una cantidad herbicidamente eficaz de una combinación de mesotriona y prodiamina. El término “herbicida”, como se usa en este documento, representa un compuesto que controla o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión “cantidad herbicidamente eficaz” indica la cantidad de tal compuesto o combinación de tales compuestos que es capaz de producir un efecto controlador o modificador en el crecimiento de las plantas. Los efectos controladores o modificadores incluyen toda desviación del desarrollo natural, por ejemplo: muerte, retraso, quema de hojas, albinismo, enanismo y similares. Por ejemplo, las plantas que no mueren son a menudo raquíticas y no competitivas, con floración interrumpida. 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.

Cabe señalar que mesotriona es sólo uno de varios herbicidas que actúan como inhibidores de HPPD. Se conocen también otros inhibidores de HPPD, y se pueden usar en la composición de la presente invención en lugar de mesotriona. De forma adecuada, otros inhibidores de HPPD para uso en la presente invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en tricetonas, isoxazoles, pirazoles, benzobiciclona y ketospiradox. Pueden encontrarse detalles adicionales de los compuestos individuales que caen dentro de las tricetonas, isoxazoles y pirazoles en la Publicación PCT nº WO 2005/053407, aunque pueden mencionarse sulcotriona, isoxaflutol, isoxaclortol, benxofenap, pirazolinato y pirazoxifeno. Inhibidores de HPPD adecuados adicionales para uso en la presente invención en lugar de mesotriona incluyen tembotriona, topramezona y un compuesto de la fórmula

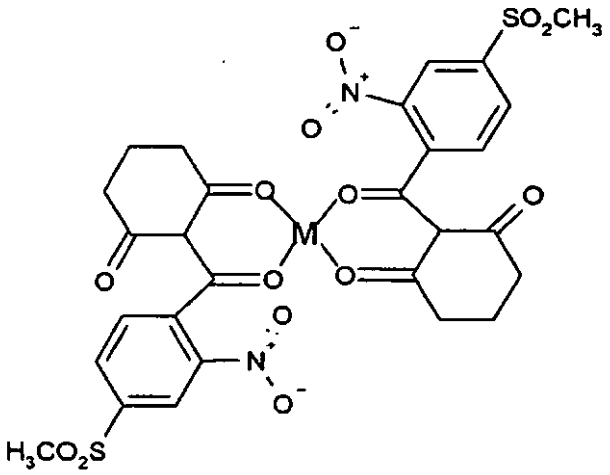


Como se usa en la presente memoria, la denominación “mesotriona” incluye las sales y las formas queladas de mesotriona, así como la forma ácida, y también incluye cualquier forma tautómera enólica que pueda dar lugar a isómeros geométricos. Además, en determinados casos, los diversos sustituyentes y/o formas queladas pueden contribuir a isomería óptica y/o a estereoisomería. Todas estas formas tautómeras, mezclas racémicas e isómeros están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

En una realización de la invención, la mesotriona está presente como la forma ácida. En una realización adicional, 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 alcalino-térreos y bases de amonio cuaternario.

Los quelatos metálicos de compuestos de 2-(benzoilo sustituido)-1,3-ciclohexanodiona que incluyen mesotriona se describen, *entre otros*, en la Patente US nº 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 adecuada, el ión metálico di- o trivalente puede ser un ión Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Ti^{3+} o Fe^{3+}. De forma más adecuada, el ión metálico puede ser un ión de metal de transición divalente tal como Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} y Co^{2+}. De forma más adecuada, el ión metálico puede ser Cu^{2+} y Zn^{2+}, y lo más adecuadamente Cu^{2+}.

Los quelatos metálicos herbicidas de mesotriona para uso en esta invención se pueden preparar por los métodos descritos en la Patente US mencionada anteriormente, o mediante la aplicación y adaptación de métodos conocidos usados 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 según 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 prodiamina en una cantidad sinérgicamente eficaz. En las composiciones de esta invención, la relación en peso de mesotriona a prodiamina, en la que el efecto herbicida es sinérgico, se encuentra en el intervalo entre alrededor de 1:100 y alrededor de 1:1. De forma preferible, la relación en peso de mesotriona a prodiamina está entre alrededor de 1:50 y alrededor de 1:1. Se prefiere especialmente una relación en peso de mesotriona a prodiamina entre alrededor de 1:35 y alrededor de 1:1.

La dosis a la que se aplica la composición de la invención dependerá del tipo particular de mala hierba a controlar, el grado de control que se necesita y el ritmo y método de aplicación. En general, las composiciones de la invención pueden aplicarse a una dosis de aplicación de entre 0,005 kilogramos/hectárea (kg/ha) y alrededor de 5,0 kg/ha, en base a la cantidad total de ingrediente activo (mesotriona y prodiamina) en la composición. Se prefiere una dosis de aplicación de entre alrededor de 0,1 kg/ha y alrededor de 3,0 kg/ha, prefiriéndose especialmente una dosis de aplicación de entre alrededor de 0,2 kg/ha y 1 kg/ha. Se observa que las dosis usadas en los ejemplos más abajo son dosis de invernadero, y son menores que las aplicadas normalmente en el campo, ya que los efectos herbicidas tienden a magnificarse en tales condiciones.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona un método para controlar o modificar el crecimiento de malas hierbas, que comprende aplicar al locus de tales malas hierbas una cantidad herbicidamente eficaz de una composición de la invención.

La composición de la invención puede usarse contra un gran número de malas hierbas agronómicamente importantes, que incluyen, pero no se limitan a, malas hierbas monocotiledóneas *Agrostis spp., Digitaria spp.* (por ejemplo *D. ischaemum, D. sanguinalis*), *Avena spp., Setaria spp., Lolium spp., Echinochloa spp., Eleusine spp.* (por ejemplo *Eleusine indica*), *Scirpus spp., Monochoria spp., Sagillaria spp., Bromus spp., Alopecurus spp., Sorghum halepense, Rottboellia spp., Cyperus spp.* (por ejemplo *Cyperus esculentus* y malas hierbas dicotiledóneas tales como *Stellaria spp., Nasturtium spp., Sinapis spp., Solanum spp., Phaseolus spp., Taraxacum spp.* (por ejemplo *Taraxacum officinale*), *Trifolium spp.* (por ejemplo *Trifolium repens*), *Abutilon spp., Sida spp., Xanthium spp., Amaranthus spp., Chenopodium spp., Ipomoea spp., Chrysanthemum spp., Galium spp., Viola spp.* y *Veronica 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, digitaria grande y digitaria lisa, capín, agróstides, y estepicursores), y malas hierbas dicotiledóneas tales como diente de león, trébol blanco y rojo, pamplina, ortiga muerta, verónica arvense, oxalis, llantén menor y llantén mayor, hidrocotilos, tabaquillo, quenopodio, enredadera, ambrosía, violeta, amaranto, y jaramago. En una realización particular, las composiciones de la invención se pueden usar para controlar malas hierbas monocotiledóneas tales como gramíneas. De forma adecuada, la gramínea es digitaria grande o capín.

Para los fines de la presente invención, la expresión “malas hierbas” incluye especies de cultivos no deseados tales como cultivos de generación espontánea. Por ejemplo, en el contexto de cultivos de hierba para césped, tales como en un campo de golf, el césped de Agrostis stolonifera del terreno del hoyo se puede considerar una especie “de generación espontánea” si se encuentra en una sección de la calle en la que se cultiva una variedad diferente de hierba. Las otras hierbas enumeradas más abajo se pueden considerar, de forma similar, malas hierbas cuando se encuentran en el lugar erróneo.

El “locus” pretende incluir tierra, semillas y plántulas, así como vegetación establecida.

Los beneficios de la presente invención se ven mejor cuando la composición plaguicida se aplica para matar malas hierbas en cultivos en crecimiento de plantas útiles: tales como plantas de maíz (maíz) que incluyen el campo de maíz, maíz palomero y maíz dulce, algodón, trigo, arroz, avenas, patata, remolacha azucarera, cultivos de plantación (tales como plátanos, árboles frutales, árboles de caucho, viveros), viñas, espárragos, bayas de arbustos (tales como el arándano), zarzamora, arándano agrio, lino, sorgo en grano, quimbombó, menta pieprita, ruibarbo, hierbabuena y caña de azúcar.

“Cultivos” se entiende que incluye además diversos céspedes que incluyen, aunque no están limitados a, los céspedes de estación fría y los céspedes de estación cálida.

Los céspedes de estación fría incluyen, por ejemplo, poáceas (*Poa L.*), tal como grama de los prados (*Poa pratensis* L.), poa común (*Poa trivialis* L.), poa chata (*Poa compressa* L.) y espiguilla (*Poa annua* L.); agrostis (*Agrostis* L.), tal como agrostis rastrero (*Agrostis palustris* Huds.), agrostis común (*Agrostis tenius* Sibth.), agrostis de terciopelo (*Agrostis canina* L.) y agrostis blanca (*Agrostis alba* L.); cañuelas (*Festuca* L.), tales como cañuela alta (*Festuca arundinacea* Schreb.), festuca de los prados (*Festuca elatior* L.) y festucas finas tal como festuca roja rastrera (*Festuca rubra* L.), festuca roja falaz (*Festuca rubra* variedad commutata Gaud.), cañuela ovina (*Festuca ovina* L.) y cañuela durilla (*Festuca longifolia*); y ray-grass (*Lolium* L.), tal como ray-grass inglés (*Lolium perenne* L.) y ray-grass italiano (*Lolium multiflorum* Lam.).

Los céspedes de estación cálida incluyen, por ejemplo, hierbas Bermuda (*Cynodon* L.C. Rich), que incluyen hierba Bermuda híbrida y común; Zoysia japónicas (*Zoysia Willd.*), hierba de San Agustín (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kuntze); y hierba de ciempiés (*Eremochloa ophiuroides* (Munro.) Hack.).

Además, se entiende que “cultivos” incluyen aquellos cultivos que se han hecho tolerantes a plagas y plaguicidas, incluyendo herbicidas o clases de herbicidas (y, adecuadamente, los herbicidas de la presente invención), como resultado de métodos convencionales de reproducción o ingeniería genética. La tolerancia a herbicidas significa una susceptibilidad reducida al daño provocado por un herbicida particular comparado con cepas de cultivo convencionales. Los cultivos pueden modificarse o reproducirse de manera que sean tolerantes, por ejemplo, a inhibidores de HPPD tal como mesotriona, inhibidores de EPSPS tal como glifosato o a glufosinato. Se señala que el maíz es tolerante de forma natural a la mesotriona.

La composición de la presente invención es útil en el control del crecimiento de vegetación indeseable por aplicación pre-emergencia o post-emergencia al locus donde se desea el control, dependiendo del cultivo sobre el que se aplica la combinación. En una realización, por lo tanto, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación pre-emergente. En una realización adicional, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación post-emergente.

Los compuestos de la invención puede aplicarse de forma simultánea o secuencial. Si se administran de forma secuencial, los componentes pueden administrarse en cualquier orden en una escala de tiempo adecuada, por ejemplo con no más de 24 horas entre el tiempo de administración del primer componente y el tiempo de administración del último componente. De forma adecuada, todos los componentes se administran en una escala de tiempo de unas pocas horas, tal como una hora. Si los componentes se administran de forma simultánea, pueden administrarse de forma separada o como una mezcla en tanque o como una mezcla pre-formulada de todos los componentes o como una mezcla pre-formulada de algunos de los componentes mezclados en tanque con los componentes restantes.

En la práctica, las composiciones de la invención se aplican como una formulación que contiene los diversos adyuvantes y vehículos conocidos o usados en la industria. Las composiciones de la invención pueden así formularse como gránulos (y, de forma adecuada, como gránulos estabilizados, como se describe más abajo), como polvos humectables, como concentrados emulsionables, como polvos o polvillos, como compuestos que fluyen, como disoluciones, como suspensiones o emulsiones, o como formas de liberación controlada tal como microcápsulas. Estas formulaciones pueden contener tan poco como alrededor de 0,5% a tanto como alrededor de 95% o más en peso de ingrediente activo. La cantidad óptima para cualquier compuesto dado dependerá de la formulación, equipo de aplicación y la naturaleza de las plantas a controlar.

Los polvos humectables están en forma de partículas finamente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otros vehículos líquidos. Las partículas contienen el ingrediente activo retenido en una matriz sólida. Las matrices sólidas típicas incluyen tierra de fuller, arcillas de caolín, sílices y otros sólidos orgánicos e inorgánicos fácilmente

húmedos. Los polvos humectables contienen normalmente alrededor de 5% a alrededor de 95% del ingrediente activo más una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante.

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

Las formulaciones granulares incluyen tanto extrusados como partículas relativamente gruesas, y se aplican normalmente sin dilución al área en que se desea la supresión de vegetación. Vehículos típicos para formulaciones granulares incluyen fertilizante, arena, tierra de fuller, arcilla de atapulgita, arcillas de bentonita, arcilla de montmorillonita, vermiculita, perlita, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofilita, caolín, dolomita, yeso, harina de madera, mazorcas de maíz molidas, vainas molidas de cacahuete, azúcares, cloruro sódico, sulfato sódico, silicato sódico, borato sódico, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, yeso, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos e inorgánicos que absorben o que pueden recubrirse con el compuesto activo. Es particularmente adecuado un vehículo de gránulo de fertilizante. Las formulaciones granulares normalmente contienen alrededor de 5% a alrededor de 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, cola o resinas sintéticas. De forma adecuada, la formulación granular puede ser una composición estabilizada que comprende al menos un material sustrato granular que contiene al menos un quelato metálico de mesotriona y prodiamina. El material sustrato granular puede ser uno de los vehículos típicos mencionados anteriormente, y/o puede ser un material fertilizante, por ejemplo fertilizantes de urea/formaldehído, urea, cloruro de potasio, compuestos de amonio, compuestos de fósforo, azufre, nutrientes vegetales similares y micronutrientes, y mezclas o combinaciones de los mismos. El quelato metálico de mesotriona y la prodiamina puede distribuirse de forma homogénea a lo largo del gránulo, o puede impregnarse por pulverización o absorberse sobre el sustrato granular después de formarse los gránulos.

Los polvos para espolvorear son mezclas de flujo libre del ingrediente activo con sólidos finamente divididos, tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos, que actúan como dispersantes y vehículos.

Las microcápsulas son típicamente gotitas o gránulos del material activo encerrado en una cubierta porosa inerte que permite la fuga del material encerrado a los alrededores a velocidades controladas. Las gotitas encapsuladas son típicamente de alrededor de 1 a 50 micrómetros de diámetro. El líquido encerrado constituye típicamente alrededor del 50 a 95% en 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 poros de los gránulos, que retienen las especies activas en forma líquida dentro de los poros de los gránulos. Los gránulos oscilan típicamente de 1 milímetro a 1 centímetro, preferiblemente 1 a 2 milímetros de diámetro. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o encapsulado, o se producen de forma natural. Ejemplos de tales materiales son vermiculita, arcilla aglomerada, caolín, arcilla de atapulgita, serrín y carbono granular. Los materiales de la cubierta o membrana incluyen cauchos naturales o sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

Otras formulaciones útiles para aplicaciones herbicidas incluyen disoluciones sencillas de los ingredientes activos en un disolvente en el que es completamente soluble a la concentración deseada, tal como acetona, naftalenos alquilados, xileno y otros disolventes orgánicos. También pueden usarse los pulverizadores a presión, en los que el ingrediente activo se dispersa en forma finamente dividida como resultado de la vaporización de un vehículo disolvente dispersante de bajo punto de ebullición.

Muchas de las formulaciones descritas anteriormente incluyen agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Ejemplos son sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales, alcoholes polihidroxilados, alcoholes polietoxilados, ésteres y aminas grasas. Estos agentes, cuando se usan, comprenden normalmente de 0,1% a 15% en peso de la formulación.

Adyuvantes y vehículos agrícolas adecuados que son útiles en la formulación de las composiciones de la invención en los tipos de formulación descritos anteriormente son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos adecuados de las diferentes clases se encuentran en la lista no limitante más abajo.

Los vehículos líquidos que pueden emplearse incluyen agua, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 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-dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol-metil-éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquilpirrolidinona, acetato de etilo, 2-etilhexanol, carbonato de etileno, 1,1,1-tricloroetano, 2-heptanona, alfa-pineno, 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, isooctano, isoforona, isopropil-benceno, 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, o-xileno, fenol, polietilenglicol (PEG400), ácido propiónico, propilenglicol, propilenglicol-monometil-éter, p-xileno, tolueno, fosfato de trietilo, trietilenglicol, ácido xilenosulfónico, parafina, aceite mineral, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, metanol, etanol, isopropanol, y alcoholes de mayor peso molecular 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.

Vehículos sólidos adecuados incluyen talco, dióxido de titanio, arcilla de pirofilita, sílice, arcilla de atapulgita, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal viva, carbonato de calcio, arcilla de bentonita, tierra de fuller, fertilizante, vainas de semilla de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina y similares.

Se emplea de forma ventajosa un amplio intervalo de agentes tensioactivos en dichas composiciones tanto líquidas como sólidas, especialmente las diseñadas para ser diluidas con el vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico, no iónico o polimérico, y pueden emplearse como agentes emulsionantes, agente humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Los agentes tensioactivos típicos incluyen sales de sulfatos de alquilo, tales como laurilsulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecilbencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileno, tales como etoxilato de C_{18} de nonilfenol; productos de adición de alcohol-óxido de alquileno, tales como etoxilato de C_{16} de alcohol tridecílico; 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 de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como cloruro de lauril-trimetilamonio; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno; y sales de ésteres de mono- y dialquilfosfato.

Otros adyuvantes utilizados comúnmente en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de lacristalización, modificadores de viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de la gota de pulverización, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, bloqueantes ligeros, agentes de compatibilización, agentes antiespumantes, agentes quelantes, agentes de neutralización y tampones, inhibidores de la corrosión, tintes, aromas, agentes extensores, agentes auxiliares de la penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes, agentes de pegajosidad, y similares. Las composiciones también pueden formularse con fertilizantes líquidos o vehículos de fertilizante en partículas sólido, tal como nitrato de amonio, urea y similares.

Un factor importante para influir en la utilidad de un herbicida dado es su selectividad frente a los cultivos. En algunos casos, un cultivo beneficioso es susceptible a los efectos del herbicida. Para ser eficaz, un herbicida debe provocar el mínimo daño (preferiblemente sin daño) al cultivo beneficioso a la vez que maximiza el daño a especies de malas hierbas que infestan el locus del cultivo. Para conservar los aspectos beneficiosos del uso del herbicida y para minimizar el daño del cultivo, se sabe cómo aplicar herbicidas en combinación con un antídoto, si fuera necesario. Como se usa en este documento, “antídoto” describe un compuesto que tiene el efecto de establecer la selectividad del herbicida, es decir, fitotoxicidad herbicida continuada para especies de malas hierbas mediante el herbicida y fototoxicidad reducida o sin fototoxicidad a las especies de cultivo cultivadas. El término “cantidad eficaz en forma de antídoto” describe una cantidad de un compuesto antídoto que contrarresta en cierto grado una respuesta fitotóxica de un cultivo benéfico a un herbicida. Si es necesario o se desea para una aplicación o cultivo particular, la composición de la presente invención puede contener una cantidad eficaz en forma de antídoto de un antídoto para los herbicidas de la invención. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con antídotos que son adecuados para usar con mesotriona y prodiamina, y pueden determinar fácilmente una cantidad eficaz en forma de antídoto para un compuesto y aplicación particulares.

Además, adicionalmente, otros ingredientes biocidamente activos o composiciones pueden combinarse con la composición herbicida de esta invención. Por ejemplo, las composiciones pueden contener, además de mesotriona y prodiamina, otros herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas y/o reguladores del crecimiento de las plantas, para ampliar el espectro de actividad.

Cada una de las formulaciones de arriba puede prepararse como un envase que contiene los herbicidas junto con otros ingredientes de la formulación (diluyentes, emulsionantes, tensioactivos, etc.). Las formulaciones también pueden prepararse mediante un método de mezcla en tanque, en el que los ingredientes se obtienen de forma separada y se combinan en el sitio del productor.

Estas formulaciones pueden aplicarse a las áreas donde se desea el control por métodos convencionales. Pueden aplicarse composiciones en polvo y líquidas, por ejemplo, mediante el uso de espolvoreadores eléctricos, escoba y pulverizadores manuales y espolvoreadores por pulverización. Las formulaciones también pueden aplicarse desde aeroplanos como un polvo fino o una pulverización, o mediante aplicaciones con mecha de cuerda. Para modificar o controlar el crecimiento de semillas germinantes o plántulas emergentes, las formulaciones en polvo fino y líquidas

pueden distribuirse en el suelo hasta una profundidad de al menos media pulgada por debajo de la superficie del suelo, o pueden aplicarse a la superficie del suelo solamente, mediante pulverización o riego. Las formulaciones también pueden aplicarse mediante adición de agua de irrigación. Esto permite la penetración de las formulaciones en el suelo junto con el agua de irrigación. Las composiciones en polvo fino, las composiciones granulares o las formulaciones líquidas aplicadas a la superficie del suelo pueden distribuirse por debajo de la superficie del suelo por medios convencionales tales como operaciones de pase de grada de discos, arrastre o mezclamiento.

La presente invención puede usarse en cualquier situación en la que se desee el control de las malas hierbas, por ejemplo en agricultura, en campos de golf, o en jardines. La presente invención es particularmente adecuada para el control selectivo de malas hierbas tales como digitaria grande y copín en césped. Son particularmente útiles las mezclas de mesotriona y prodiamina recubiertas en o impregnadas en un gránulo de fertilizante.

Los siguientes ejemplos son sólo para fines ilustrativos. Los ejemplos no pretenden ser necesariamente representativos del ensayo total llevado a cabo, y no pretenden limitar la invención de ningún modo. Como un experto en la técnica sabe, en el ensayo herbicida, un número significativo de factores que no son fácilmente controlables pueden afectar los resultados de ensayos individuales y volverlos no reproducibles. Por ejemplo, los resultados pueden variar dependiendo de factores medioambientales, tales como cantidad de luz solar y agua, tipo de suelo, pH del suelo, temperatura y humedad, entre otros. También, la profundidad de la plantación, la tasa de aplicación de los herbicidas individuales y combinados, la tasa de aplicación de cualquier antídoto, y la relación de los herbicidas individuales a cualquier otro y/o a un antídoto, además de la naturaleza de los cultivos o malas hierbas que se ensayan, pueden afectar los resultados del ensayo. Los resultados pueden variar de cultivo a cultivo en las variedades de cultivo.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 - Control de digitaria grande con mesotriona y prodiamina aplicadas post-emergencia.

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero. Se sembraron semillas de digitaria grande en mezcla para macetas de invernadero estándar (suelo de arena Promix:Vero 1:1 v/v) contenida en macetas de plástico de 10 cm cuadrados. Los tratamientos se replicaron tres veces. Se aplicó mesotriona (en la forma Callisto® 480SE) post-emergencia a la digitaria grande (*Digitaria sanguinalis*) a 12 g ai/ha o 24 g ai/ha con o sin prodiamina (en la forma Barricade® 4FL). Cuando se usó, la prodiamina se aplicó a una tasa de 210 g ai/ha o 420 g ai/ha. El sistema adyuvante fue X-77 a 0,1% v/v en agua desionizada. Se usaron 200 litros de sistema herbicida/adyuvante por hectárea. El control de malas hierbas general se evaluó a los 7 y 14 días después del tratamiento (DAT). Se observa que todos los herbicidas se aplicaron a tasas de campo reducidas porque los efectos del herbicida se magnifican en un medioambiente de invernadero. Las tasas se eligieron para dar de un 50 a 70% de nivel de control con herbicidas aplicados solos, ya que esto permite la detección de cualquier efecto sinérgico cuando se usan mezclas en tanque.

Se observa que el control de digitaria grande con mesotriona sola fue relativamente elevado a 7 DAT; de este modo no fue posible detectar sinergia cuando se mezcló mesotriona con prodiamina 7 DAT. Digitaria grande superó el control inicial por mesotriona a 14 DAT, y se observó sinergia para una combinación de mesotriona y prodiamina 14 DAT: la Tabla 1 muestra estos resultados. Los resultados se evaluaron usando la fórmula de Colby. El resultado esperado para (A+B) es (A+B) - (AxB/100), en la que A y B son los resultados “observados” para A y B por sí mismos. El control procedente de la mezcla en tanque es sinérgico si el resultado real es significativamente mayor que el resultado esperado (significancia basada en el ensayo de múltiples rangos de Student-Newman-Keuls).

TABLA 1

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 12 g ai/ha		Más mesotriona a 24 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Prodiamina	210	60,0	46,7	73,3	66,7
Prodiamina	420	61,7	46,7	73,3	66,7

Prodiamina no proporcionó control de digitaria grande (*Digitaria sanguinalis*) por sí misma; mesotriona proporcionó 46,7% y 66,7% de control a menores y mayores tasas, respectivamente. Usando la fórmula de Colby y el ensayo de múltiples rangos de Student-Newman-Keuls, se observó sinergia tanto a tasas elevadas y bajas de mesotriona como a tasas elevadas y bajas de prodiamina cuando se usó una combinación de prodiamina y mesotriona para controlar digitaria grande. Una repetición de este experimento confirmó estos resultados:

TABLA 2

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 12 g ai/ha		Más mesotriona a 24 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Prodiamina	210	52,0	37,0	78,0	68,0
Prodiamina	420	52,0	37,0	82,0	68,0

Ejemplo 2 - Control de digitaria grande con mesotriona y prodiamina aplicadas pret-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero. Se sembraron semillas de digitaria grande en mezcla para macetas de invernadero estándar (suelo de arena Promix:Vero 1:1 v/v) contenida en macetas de plástico de 10 cm cuadrados. Los tratamientos se replicaron tres veces. Se aplicó mesotriona (en la forma Callisto® 480SE) pre-emergencia a la digitaria grande a 12 g ai/ha o 24 g ai/ha con o sin prodiamina (en la forma Barricade® 4FL). Cuando se usó, la prodiamina se aplicó a una tasa de 53 g ai/ha o 105 g ai/ha. El sistema adyuvante fue X-77 a 0,1% v/v en agua desionizada. Se usaron 200 litros de sistema herbicida/adyuvante por hectárea. El control de malas hierbas general se evaluó a los 7 y 14 días después del tratamiento (DAT).

Se observa que el control de digitaria grande con mesotriona sola aplicada pre-emergencia a la tasa más elevada (24 g ai/ha) fue elevado; de este modo no fue posible detectar sinergia cuando se mezcló mesotriona con prodiamina. Además, no se observó sinergia usando prodiamina a la tasa más baja. La Tabla 3 muestra los resultados a 7 DAT para mesotriona aplicada a la tasa más baja en combinación con prodiamina aplicada a la tasa más elevada. Los resultados se evaluaron usando la fórmula de Colby. El resultado esperado para (A+B) es (A+B) - (AxB/100), en la que A y B son los resultados “observados” para A y B por sí mismos. El control procedente de la mezcla en tanque es sinérgico si el resultado real es significativamente mayor que el resultado esperado (significancia basada en el ensayo de múltiples rangos de Student-Newman-Keuls).

TABLA 3

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 12 g ai/ha	
		Real	Esperado
Prodiamina	105	94	88

Prodiamina (aplciada pre-emergencia a 105 g ai/ha) proporcionó 76% de control de digitaria grande por sí misma; mesotriona proporcionó 50% de control a una tasa de 12 g ai/ha. Usando la fórmula de Colby y el ensayo de múltiples rangos de Student-Newman-Keuls, se observó sinergia a las tasas bajas de mesotriona y tasa elevada de prodiamina cuando se usó una combinación de prodiamina y mesotriona para controlar digitaria grande. Una repetición de este experimento confirmó estos resultados:

TABLA 4

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha		Más mesotriona a 50 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Prodiamina	53	89	79	100	89
Prodiamina	105	99	87	98	93

Ejemplo 3 - Control de digitaria grande con gránulos de mesotriona y prodiamina aplicados post-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero como se describe en el Ejemplo 1, excepto que mesotriona y prodiamina se aplicaron en forma de gránulos. Los gránulos de mesotriona se obtuvieron pulverizando una base de molturación de mesotriona (formulación de 28% de SC) en un vehículo granular, Agsorb LVM-GA 24/48. Los gránulos de prodiamina se obtuvieron añadiendo Barricade 65MC (65%) y gránulos de Agsorb LVM-GA 24/48 en una centrífuga, seguido de la pulverización con aceite sunspray 6N y un aglutinante, HiSil 233.

Para ensayar mezclas de mesotriona y prodiamina, se pesó y se mezcló perfectamente el número apropiado de gránulos para cada herbicida. Los gránulos se pesaron para cada maceta individual usando una cantidad

equivalente a las tasas enumeradas en la Tabla 5, y, en base al área superficial de maceta de 10 cm^2, se rociaron a mano cuidadosamente en las plantas surgidas y la superficie de la maceta.

TABLA 5

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha	
		Real	Esperado
Prodiamina	210	45	37
Prodiamina	420	51	43

Ejemplo 4 - Control de digitaria grande con gránulos de mesotriona y prodiamina aplicados pre-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero como se describe en el Ejemplo 3, excepto que los gránulos se aplicaron pre-emergencia.

Los gránulos se pesaron para cada maceta individual usando una cantidad equivalente a las tasas enumeradas en la Tabla 6, y, en base al área superficial de maceta de 10 cm^2, se rociaron a mano cuidadosamente en la superficie de la maceta.

TABLA 6

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha		Más mesotriona a 50 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Prodiamina	53	68*	62*	95	88
Prodiamina	105	78	66	96	89

Ejemplo 5 - Control de copín con pulverización de mesotriona y prodiamina aplicada post-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero como se describe en el Ejemplo 1, excepto que se usó *Eleusine indica* (copín) en lugar de digitaria grande.

TABLA 7

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha	
		Real	Esperado
Prodiamina	210	46	45
Prodiamina	420	56	52

Ejemplo 6 - Control de copín con gránulo de mesotriona y prodiamina aplicado post-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero como se describe en el Ejemplo 3, excepto que se usó *Eleusine indica* (copín) en lugar de digitaria grande.

TABLA 8

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha	
		Real	Esperado
Prodiamina	420	40	35

Ejemplo 7 - Control de copín con gránulo de mesotriona y prodiamina aplicado pre-emergencia

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero como se describe en el Ejemplo 4, excepto que se usó *Eleusine indica* (copín) en lugar de digitaria grande.

TABLA 9

Herbicida	Tasa (g ai/ha)	Más mesotriona a 25 g ai/ha		Más mesotriona a 50 g ai/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
Prodiamina	53	43	26	72	60
Prodiamina	105	44	30	85	62

Ejemplo 8 – Control de otras malas hierbas con mezclas de mesotriona y prodiamina

Se llevaron a cabo ensayos en invernadero como se describe en los Ejemplos 1 a 7, ensayando mezclas de mesotriona y prodiamina sobre otras especies de malas hierbas. No se observó sinergia frente a trébol blanco (*Trifolium repens*) post-emergencia, diente de león (*Taraxacum officinale*) pre-emergencia, o juncia avellanada (*Cyperus esculentus*) pre- o post-emergencia.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar o modificar el crecimiento de digitaria grande o copín, que comprende aplicar al locus de digitaria grande o copín una cantidad herbicidamente eficaz de una composición que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de una mezcla de mesotriona y prodiamina.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la digitaria grande o copín está presente en el césped.

3. El método de la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que la composición se aplica (i) pre-emergencia o (ii) post-emergencia.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad combinada de mesotriona y prodiamina aplicada al locus de las malas hierbas está entre 0,005 kg/ha y 5 kg/ha.

5. El método de la reivindicación 4, en el que la cantidad combinada de mesotriona y prodiamina aplicada al locus de las malas hierbas está entre 0,1 kg/ha y 3 kg/ha.

6. El método de la reivindicación 5, en el que la cantidad combinada de mesotriona y prodiamina aplicada al locus de las malas hierbas está entre 0,2 kg/ha y 1 kg/ha.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la mezcla está impregnada en o revestida sobre un gránulo de fertilizante.

8. Una composición herbicida que comprende una cantidad herbicidamente eficaz de una mezcla de mesotriona y prodiamina.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que mesotriona está en una forma quelatada.

10. La composición de la reivindicación 9, en la que se usa el quelato de cobre de mesotriona.

11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que la relación en peso de mesotriona a prodiamina está entre 1:100 y 1:1.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que la relación en peso de mesotriona a prodiamina está entre 1:50 y 1:1.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que la relación en peso de mesotriona a prodiamina está entre 1:35 y 1:1.

14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en la que la mezcla se impregna en o se reviste sobre un gránulo de fertilizante.