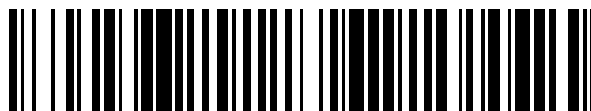


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 688**

51 Int. Cl.:

A01N 41/10 (2006.01)

A01N 37/22 (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 07799715 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2046128**

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

30 Prioridad:

19.07.2006 US 807753 P

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

11.04.2013

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 2 400 688 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

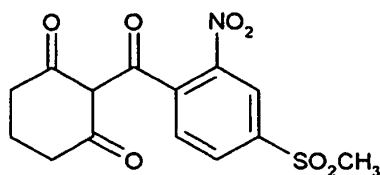
5 La presente invención se refiere a un método para reprimir el crecimiento de malas hierbas, en particular la escobilla blanda y el trébol blanco, utilizando una composición herbicida que comprende mesotriona y un s-metolacloro.

10 La protección de cultivos frente a malas hierbas y otra vegetación que inhiben el crecimiento del cultivo es un problema constantemente recurrente en agricultura y en el tratamiento del grama. Además, estéticamente, puede ser de interés eliminar malas hierbas y vegetación indeseadas de este tipo, por ejemplo cuando la grama se desarrolla en zonas tales como campos de golf, céspedes decorativos y parques públicos. Para ayudar a combatir estos problemas, los investigadores del sector de la química de síntesis han producido una amplia diversidad de productos químicos y formulaciones químicas eficaces para reprimir un desarrollo indeseado de este tipo. En la bibliografía se han descrito herbicidas químicos de muchos tipos y un gran número se encuentra en uso comercial. Herbicidas comerciales y algunos que se encuentran todavía en desarrollo se describen en "The Pesticide Manual", 13ª edición, publicada en 2003 por la British Crop Protection Council. D. E. Shoup et al., Weed Technology, vol. 18, nº 2, 1 de abril de 2004, páginas 332-340 reseña ensayos de mesotriona + metolacloro contra malas hierbas.

20 En algunos casos, los ingredientes activos herbicidas han demostrado ser más eficaces en combinación que cuando se aplican individualmente, y a esto se alude como "sinergismo", dado que esta combinación demuestra una potencia o nivel de actividad que excede a la que sería de esperar 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 de metal de la misma, y s-metolacloro, ya conocido individualmente por sus propiedades herbicidas, exhiben un efecto sinérgico cuando se aplican en combinación a malas hierbas tales como escobilla blanda y trébol blanco.

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

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

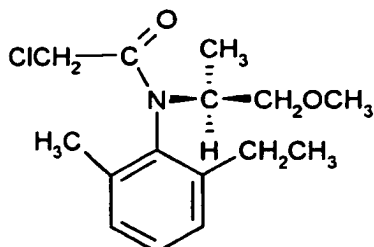


40 Además de la forma ácida, la mesotriona forma también sales y quelatos de metales, por ejemplo un quelato de cobre. Estos quelatos de metales se describen, *entre otros*, en la patente de EE.UU. nº 5.912.207, en donde se demuestra que tienen una estabilidad inesperadamente superior en determinados entornos cuando se comparan con mesotriona no quelada.

45 La mesotriona se conoce mejor por su capacidad para reprimir un amplio espectro de malas hierbas de hoja ancha en una amplia gama de fases del crecimiento cuando se aplican después del brote en maíz y césped deportivo. Típicamente se utiliza a una baja tasa (100-225 gramos de ingrediente activo por hectárea dependiendo de la formulación herbicida de la cadencia de la aplicación) para reprimir malas hierbas que están presentes en la aplicación y que brotan hasta cuatro semanas más tarde. Una vez aplicada, mesotriona es absorbida rápidamente por las hojas, brotes, raíces y semillas. En malas hierbas susceptibles, interrumpe la biosíntesis de carotenoides, un proceso esencial en el desarrollo de la planta, y esto conduce a la muerte de la planta. A diferencia de las malas hierbas, las plantas gramíneas y determinadas especies de césped deportivo son capaces de tolerar mesotriona disgregando rápidamente el compuesto activo en compuestos inactivos.

S-metolacloro es un herbicida de cloroacetamida e inhibe la división celular. Su estructura se puede representar

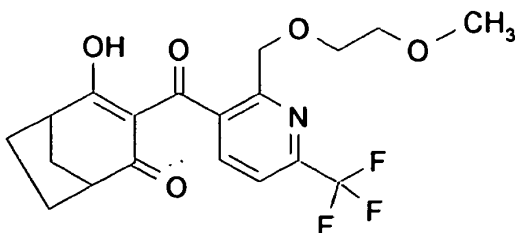
como:



5 Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para reprimir o modificar el crecimiento de la escobilla blanda o el trébol blanco, que comprende aplicar al lugar de la escobilla blanda o del trébol blanco una cantidad eficaz como herbicida de una composición que comprende una mezcla de mesotriona y s-metolacloro.

10 La composición contiene una cantidad eficaz como herbicida de una combinación de mesotriona y s-metolacloro. El término "herbicida", tal como se utiliza en esta memoria, designa a un compuesto que reprime o modifica el crecimiento de las plantas. La expresión "cantidad eficaz como herbicida" indica la cantidad de un compuesto de este tipo o combinación de compuestos de este tipo que es capaz de producir un efecto represor o modificador sobre el crecimiento de plantas. Efectos represores o modificadores incluyen todas las desviaciones de un desarrollo natural, por ejemplo: exterminio, retardo, quemadura de las hojas, albinismo, enanismo y similares. Por ejemplo, plantas que no son exterminadas son a menudo atrofiadas y no son competitivas, interrumpiéndose la
15 floración. El término "planta" se refiere a todas las partes físicas de una planta incluidas semillas, plantones, retoños, raíces, tubérculos, tallos, cañas, follaje y frutos.

20 Es de señalar que mesotriona es solo uno de un cierto número de herbicidas que actúan en calidad de inhibidores de HPPD. También se conocen otros inhibidores de HPPD y se pueden utilizar en la composición de la presente invención en lugar de mesotriona. De manera adecuada, otros inhibidores de HPPD para uso en la presente invención se pueden seleccionar del grupo que consiste en tricetonas, isoxazoles, pirazoles, benzobicyclona y cetospiradox. Detalles adicionales de los compuestos individuales que caen dentro de las tricetonas, isoxazoles y pirazoles se pueden encontrar en la publicación PCT nº WO 2005/053407, pero se pueden mencionar sulcotriona, isoxaflutol, isoxaclorortol, benxofenap, pirazolinato y pirazoxifeno. Inhibidores de HPPD adicionales adecuados
25 para uso en la presente invención en lugar de mesotriona incluyen tembotriona, topramezona, y un compuesto de la fórmula



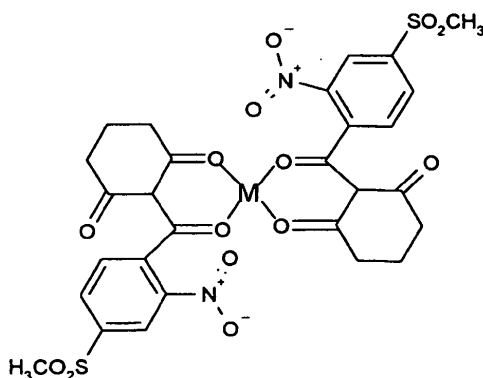
30 Tal como se utiliza en esta memoria, la designación "mesotriona" incluye las sales y formas queladas de mesotriona, así como la forma ácida y también incluye cualesquiera formas tautómeras enólicas que pueden dar origen a isómeros geométricos. Además de ello, en determinados casos, los diversos sustituyentes y/o formas queladas pueden contribuir a un isomerismo óptico y/o estereoisomerismo. Todas las formas tautoméricas, mezclas racémicas e isómeros de este tipo están incluidos dentro del alcance de la presente invención.

35 En una realización de la invención, la mesotriona está presente como la forma ácida. En una realización adicional, mesotriona está presente en forma de una sal o un quelato de metal.

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

Los quelatos de metales de compuestos de 2-(benzoilo sustituido)-1,3-ciclohexanodiona, incluida mesotriona, se describen, *entre otros*, en la patente de EE.UU. nº 5.912.207. En una realización, quelatos de metales adecuados

de mesotriona tienen la estructura general:



en donde M representa un ion de metal divalente o trivalente.

- 5 De manera adecuada, el ion de metal divalente o trivalente puede ser un ion Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ti^{3+} o Fe^{3+} . De manera más adecuada, el ion de metal puede ser un ion de metal de transición divalente tal como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Co^{2+} . De manera más adecuada, el ion de metal puede ser Cu^{2+} y Zn^{2+} y, de la manera más adecuada, Cu^{2+} .
- 10 Quelatos de metales herbicidas de mesotriona para uso en esta invención se pueden preparar por los métodos descritos en la patente de EE.UU. antes mencionada, o mediante la aplicación y adaptación de métodos conocidos utilizados o descritos en la bibliografía química. En particular, cualquier sal apropiada que pueda ser una fuente de un ion de metal divalente o trivalente se puede utilizar para formar el quelato de metal del compuesto diona de acuerdo con esta invención. Sales particularmente adecuadas incluyen cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos,
- 15 fosfatos y acetatos.
- De manera adecuada, la composición para uso en la invención comprende mesotriona y s-metolacloro en una cantidad sinérgicamente eficaz. En las composiciones para uso en la invención, la relación ponderal de mesotriona a s-metolacloro a la cual el efecto herbicida es sinérgico se encuentra dentro del intervalo de entre
- 20 aproximadamente 1:100 y aproximadamente 1:1. Preferiblemente, la relación ponderal de mesotriona a s-metolacloro oscila entre aproximadamente 1:85 y aproximadamente 1:10. Más preferiblemente, la relación ponderal de mesotriona a herbicida de s-metolacloro oscila entre aproximadamente 1:5 y aproximadamente 1:25, siendo especialmente preferida una relación ponderal entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 4:20.
- 25 La tasa a la que se aplica la composición de la invención dependerá del tipo particular de mala hierba a reprimir, del grado de represión requerido y de la cadencia y método de aplicación. En general, las composiciones de la invención se pueden aplicar a una tasa de aplicación entre 0,005 kilogramos/hectárea (kg/ha) y aproximadamente 5,0 kg/ha, basado en la cantidad total de ingrediente activo (mesotriona y s-metolacloro) en la composición. Se prefiere una tasa de aplicación entre aproximadamente 0,1 kg/ha y aproximadamente 3,0 kg/ha, siendo
- 30 especialmente preferida una tasa de aplicación entre aproximadamente 0,5 kg/ha y 1,2 kg/ha. Es de señalar que las tasas utilizadas en los ejemplos que figuran más abajo son tasas en invernadero y son menores que las que normalmente se aplican en el campo, ya que los efectos herbicidas tienden a aumentar bajo este tipo de condiciones.
- 35 Además de la escobilla blanda y el trébol blanco, la composición de la invención puede utilizarse contra un gran número de malas hierbas agrónomicamente importantes, que incluyen, pero no se limitan a malas hierbas monocotiledóneas tales como *Agrostis spp.*, *Digitaria spp.* (p. ej. *D. ischaemum*, *D. sanguinalis*), *Avena spp.*, *Setaria spp.*, *Lolium spp.*, *Echinochloa spp.*, *Eleusine spp.* (p. ej. *Eleusine indica*), *Scirpus spp.*, *Monochoria spp.*, *Sagittaria spp.*, *Bromus spp.*, *Alopecurus spp.*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia spp.*, *Cyperus spp.* (p. ej. *Cyperus esculentus*) y malas hierbas dicotiledóneas tales como *Stellaria spp.*, *Nasturtium spp.*, *Sinapis spp.*, *Solanum spp.*, *Phaseolus spp.*, *Taraxacum spp.* (p. ej. *Taraxacum officinale*), *Trifolium spp.* (p. ej. *Trifolium repens*), *Abutilon spp.*, *Sida spp.*, *Xanthium spp.*, *Amaranthus spp.*, *Chenopodium spp.*, *Ipomoea spp.*, *Chrysanthemum spp.*, *Galium spp.*, *Viola spp.* y *Veronica spp.*.
- 40
- 45 Más específicamente, entre las malas hierbas que pueden ser reprimidas por la composición de la invención se

5 pueden mencionar malas hierbas monocotiledóneas tales como gramas (p. ej. escobilla blanda y garranchuelo liso, *Agrostis* y *Muhlenbergia schreberi*) y malas hierbas dicotiledóneas tales como diente de león, tréboles (por ejemplo, trébol blanco y trébol rojo), hierba gallinera, *Lamium amplexicaule*, borroncillo, oxalis, llantén menor y llantén mayor, hidrocotilo, golondrina blanca, cenizo blanco, alforfón, *Ambrosia*, violetas salvajes, amaranto y madreSelva. En una realización particular, las composiciones de la invención se pueden usar para reprimir malas hierbas monocotiledóneas tales como gramas, o malas hierbas dicotiledóneas tales como trébol. De manera adecuada, la grama es la escobilla blanda y el trébol es trébol blanco.

10 Para los fines de la presente invención, la expresión “malas hierbas” incluye especies de plantas de cultivo indeseables tales como plantas de cultivo voluntarias. Por ejemplo, en el contexto de cultivos de césped deportivo tal como en un campo de golf, el césped del green para patear de *Agrostis palustris* puede considerarse un “voluntario” si se encuentra en una sección de la calle en donde se cultiva una variedad diferente de grama. Las otras gramas listadas más abajo pueden considerarse, similarmente, malas hierbas cuando se encuentren en el lugar erróneo.

15 El “lugar” pretende incluir tierra, semillas y plantones, así como vegetación establecida.

20 Los beneficios de la presente invención se observan en su mayor parte cuando la composición plaguicida se aplica para exterminar malas hierbas en cultivos en desarrollo de plantas útiles: tales como maíz, que incluye maíz de campo, maíz para palomitas y maíz dulce; algodón, trigo, arroz, avenas, patata, remolacha azucarera, cultivos de plantación (tales como bananos, frutales, árboles del caucho, viveros), vides, espárrago, bayas de arbustos (tales como arándanos), moras, arándanos rojos, lino, sorgo en grano, gombo, menta piperita, rubarbo, menta verde y caña de azúcar.

25 “Cultivos” se entiende que incluyen también diversos céspedes deportivos que incluyen, pero no se limitan a los céspedes deportivos de estación fría y los céspedes deportivos de estación cálida.

30 Céspedes deportivos de estación fría incluyen, por ejemplo, poa de los prados (*Poa L.*) tal como pasto azul de Kentucky (*Poa pratensis L.*), poa común (*Poa trivialis L.*), poa de Canadá (*Poa compressa L.*) y poa anual (*Poa annua L.*); hierba agróstide (*Agrostis L.*) tal como agróstide palustre (*Agrostis palustris Huds.*), agróstide tenue (*Agrostis tenuis Sibth.*), agróstide canina (*Agrostis canina L.*) y cundidora (*Agrostis alba L.*); cañuelas (*Festuca L.*), tal como cañuela alta (*Festuca arundinacea Schreb.*), festuca media (*Festuca elatior L.*) y festucas finas tales como festuca roja (*Festuca rubra L.*), festuca roja var. *commutata* (*Festuca rubra var. commutata Gaud.*), festuca ovina (*Festuca ovina L.*) y festuca dura (*Festuca longifolia*); y raigrás (*Lolium L.*), tal como raigrás perenne (*Lolium perenne L.*) y raigrás anual (italiano) (*Lolium multiflorum Lam.*).

35 Céspedes deportivos de estación cálida incluyen, por ejemplo, pastos de las Bermudas (*Cynodon L. C. Rich*), incluidos pastos de las Bermudas híbrido y común; *Zoysia Willd.*, pastos de San Agustín (*Stenotaphrum secundatum* (Walt.) Kuntze); y pasto centípedo (*Eremochloa ophiuroides* (Munro.) Hack.).

40 Además, ha de entenderse que “cultivos” incluyen aquellos cultivos que han sido hechos tolerantes a plagas y plaguicidas, incluidos herbicidas o clases de herbicidas (y, de manera adecuada, los herbicidas de la presente invención) como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética. Tolerancia a herbicidas significa una susceptibilidad reducida a daños provocados por un herbicida particular en comparación con cultivos de cosechas convencionales. Las cosechas se pueden modificar o cultivar de modo que sean tolerantes, por ejemplo, a inhibidores de HPPD tales como mesotriona, inhibidores de EPSPS tales como glifosato o a glufosinato. Es de señalar que el maíz es inherentemente tolerante a mesotriona.

45 La composición de la presente invención es útil para reprimir el crecimiento de vegetación indeseable mediante la aplicación antes del brote o después del brote en el lugar en el que se desee la represión, dependiendo del cultivo sobre el que se aplique la combinación. Por lo tanto, en una realización, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación antes del brote. En una realización adicional, la composición herbicida de la invención se aplica como una aplicación después del brote.

55 Los compuestos de la invención se pueden aplicar simultánea o secuencialmente. Si se administran secuencialmente, los componentes se pueden administrar en cualquier orden en una escala de tiempo adecuada, por ejemplo con no más de 24 horas entre el tiempo de administrar el primer componente y el tiempo de administrar el último componente. De manera adecuada, todos los componentes se administran dentro de una

escala de tiempo de unas pocas horas tal como una hora. Si los componentes se administran simultáneamente, estos se pueden administrar por separado o como una mezcla del tanque o como una mezcla pre-formulada de todos los componentes o como una mezcla pre-formulada de algunos de los componentes mezclados en el tanque con los componentes restantes.

5 En la práctica, las composiciones de la invención se aplican como una formulación que contiene a los diversos coadyuvantes y vehículos conocidos por o utilizados en la industria. Las composiciones de la invención se pueden formular, así, en forma de gránulos (y, de manera adecuada, en forma de gránulos estabilizados tal como se describe más abajo), en forma de polvos humectables, en forma de concentrados emulsionables, en forma de
10 polvos o polvos espolvoreables, en forma de productos fluidos, en forma de disoluciones, en forma de suspensiones o emulsiones, o como formas de liberación controlada tal como microcápsulas. Estas formulaciones pueden contener una cantidad tan pequeña como aproximadamente 0,5% hasta tan grande 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 a reprimir.

15 Polvos humectables se encuentran 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. Matrices sólidas típicas incluyen tierra de fuller, arcillas de caolín, sílices y otros sólidos orgánicos o inorgánicos fácilmente húmedos. Polvos humectables contienen normalmente aproximadamente 5% hasta aproximadamente 95% del
20 ingrediente activo más una pequeña cantidad de agente humectante, dispersante o emulsionante.

Concentrados emulsionables son composiciones líquidas homogéneas dispersables en agua u otro líquido y pueden consistir en su totalidad en el compuesto activo con un agente emulsionante líquido o sólido, o también pueden contener un vehículo líquido tal como xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes
25 orgánicos no volátiles. En uso, estos concentrados se dispersan en agua u otro líquido y normalmente se aplican como un spray a la zona a tratar. La cantidad de ingrediente activo puede oscilar entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 95% del concentrado.

Formulaciones granulares incluyen tanto productos extrudidos como partículas relativamente toscas y habitualmente se aplican sin dilución a la zona en la que se desea la supresión de vegetación. Vehículos típicos para formulaciones granulares incluyen fertilizantes, arena, tierra de fuller, arcilla atapulgita, arcillas bentonita, arcilla montmorillonita, vermiculita, perlita, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofillita, caolín, dolomita, escayola, serrín, mazorcas de maíz machacadas, cáscaras de cacahuetes molidas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio,
30 óxido de antimonio, criolita, yeso, tierra de diatomeas, sulfato de calcio y otros materiales orgánicos o inorgánicos que absorben o que pueden ser revestidos con el compuesto activo. Particularmente adecuado es un vehículo granular de fertilizante. Formulaciones granulares contienen normalmente 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 agentes de pegajosidad
35 tales como dextrinas, cola o resinas sintéticas. De manera adecuada, la formulación granular puede ser una composición estabilizada que comprende al menos un material de sustrato granular que contiene al menos un quelato de metal de mesotriona y s-metolacoloro. El material del sustrato granular puede ser uno de los vehículos típicos mencionados arriba y/o puede ser un material fertilizante, p. ej. fertilizantes de urea/formaldehído, urea, cloruro de potasio, compuestos de amonio, compuestos de fósforo, azufre, nutrientes y micronutrientes vegetales
40 similares y mezclas o combinaciones de los mismos. El quelato de metal de mesotriona y el s-metolacoloro pueden estar homogéneamente distribuidos por todo el gránulo o pueden ser impregnados por pulverización o absorbidos sobre el sustrato del gránulo después de que se forman los gránulos.

45 Los polvos espolvoreables son mezclas libremente fluyentes del ingrediente activo con sólidos finamente divididos tales como talco, arcillas, harinas y otros sólidos orgánicos e inorgánicos que actúan en calidad de dispersantes y vehículos.

Las microcápsulas son típicamente gotitas o gránulos del material activo encerrados en una envuelta porosa inerte que permite el escape del material encerrado al entorno a velocidades controladas. Las gotitas encapsuladas son típicamente de un diámetro de aproximadamente 1 a 50 micras. El líquido encerrado constituye típicamente
55 aproximadamente 50 a 95% del peso de la cápsula y puede incluir disolvente, además del compuesto activo. Gránulos encapsulados son generalmente gránulos porosos con membranas porosas que sellan los orificios de los poros del gránulo, reteniendo a la especie activa en forma líquida dentro de los poros de los gránulos. Los gránulos

oscilan típicamente entre 1 milímetro y 1 centímetro, preferiblemente de 1 a 2 milímetros de diámetro. Los gránulos se forman por extrusión, aglomeración o nodulación, o se producen de forma natural. Ejemplos de materiales de este tipo son vermiculita, arcilla sinterizada, caolín, arcilla atapulgita, polvo de serrín y carbono granular. Materiales de la envuelta o membrana incluyen cauchos naturales y sintéticos, materiales celulósicos, copolímeros de estireno-butadieno, poliacrilonitrilos, poliacrilatos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliuretanos y xantatos de almidón.

Otras formulaciones útiles para las aplicaciones herbicidas incluyen disoluciones simples de los ingredientes activos en un disolvente en el que son completamente solubles a la concentración deseada tales como acetona, naftaleno alquilado, xileno y otros disolventes orgánicos. También se pueden utilizar pulverizadores presurizados en donde 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 estas formulaciones arriba descritas incluyen agentes humectantes, dispersantes o emulsionantes. Ejemplos son sulfonatos y sulfatos de alquilo y alquilarilo y sus sales, alcoholes polihídricos; alcoholes polietoxilados, ésteres y aminas grasas. Estos agentes, cuando se utilizan, 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 para uso en la invención en los tipos de formulación arriba descritos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Ejemplos adecuados de las diferentes clases se encuentran en la lista no limitante que figura a continuación.

Vehículos líquidos que se pueden emplear incluyen agua, tolueno, xileno, nafta del petróleo, aceite para cultivos, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, anhídrido acético, acetonitrilo, acetofenona, acetato de amilo, 2-butanona, clorobenceno, ciclohexano, ciclohexanol, acetatos de alquilo, alcohol de diacetona, 1,2-dicloropropano, dietanolamina, p-dietilbenceno, dietilenglicol, abietato de dietilenglicol, dietilen-glicol-butil-éter, dietilen-glicol-etil-éter, dietilen-glicol-metil-éter, N,N-dimetil-formamida, dimetilsulfóxido, 1,4-dioxano, dipropilenglicol, dipropilenglicol-metil-éter, dibenzoato de dipropilenglicol, diproxitol, alquil-pirrolidinona, 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, 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, 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 elevado peso molecular tales como alcohol amílico, alcohol tetrahidrofurfurílico, hexanol, octanol, etc., etilenglicol, propilenglicol, glicerol, N-metil-2-pirrolidinona, y similares. 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, kieselguhr, greda, tierra de diatomeas, cal, carbonato de calcio, arcilla bentonita, tierra de fuller, fertilizante, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, serrín, harina de la cáscara de nueces, lignina y similares.

Una amplia gama de agentes tensioactivos se emplean ventajosamente en ambas de dichas composiciones líquida y sólida, especialmente las diseñadas para ser diluidas con vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico, no iónico o polimérico y pueden emplearse en calidad de agentes emulsionantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Agentes tensioactivos típicos incluyen sales de sulfatos de alquilo tales como lauril-sulfato de dietanolamonio; sales de alquilarilsulfonato tales como dodecibencenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquileo tales como etoxilato de nonilfenol-C₁₈; productos de adición de alcohol-óxido de alquileo tales como etoxilato de alcohol tridecílico-C₁₆; jabones tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftalenosulfonato tales como dibutilnaftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales 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; esterés 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 di- alquil-fosfato.

- Otros coadyuvantes comúnmente utilizados en composiciones agrícolas incluyen inhibidores de la cristalización, modificadores de la viscosidad, agentes de suspensión, modificadores de las gotitas de pulverización, pigmentos, antioxidantes, agentes espumantes, agentes bloqueadores de la luz, agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorantes, agentes extendedores, coadyuvantes de penetración, micronutrientes, emolientes, lubricantes, agentes de pegajosidad y similares. Las composiciones también se pueden formular con fertilizantes líquidos o vehículos fertilizantes en partículas, sólidos, tales como nitrato de amonio, urea y similares.
- Un factor importante para influir en la utilidad de un herbicida dado es su selectividad hacia los cultivos. En algunos casos, un cultivo beneficioso es susceptible a los efectos del herbicida. Para que sea eficaz, un herbicida debe provocar un daño mínimo (preferiblemente ningún daño) al cultivo beneficioso, al tiempo que maximice el daño a las especies de malas hierbas que infestan el lugar del cultivo. Para preservar los aspectos beneficiosos del uso del herbicida y minimizar el daño al cultivo, es conocido aplicar herbicidas en combinación con un antídoto, si es necesario. Tal como se utiliza en esta memoria, "antídoto" describe un compuesto que tiene el efecto de establecer una selectividad herbicida, es decir, una fitotoxicidad herbicida continua a especies de malas hierbas por parte del herbicida y una fitotoxicidad reducida o ninguna a las especies vegetales cultivadas. La expresión "cantidad eficaz como antídoto" describe una cantidad de un compuesto antídoto que contrarresta en cierta medida una respuesta fitotóxica de un cultivo beneficioso 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 como antídoto de un antídoto para los herbicidas de la invención. A los expertos en la técnica les resultarán familiares antídotos que sean adecuados para uso con mesotriona y s-metolacloro y pueden fácilmente determinar una cantidad eficaz como antídoto para un compuesto y aplicación particulares.
- Adicionalmente, 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 mesotriona y s-metolacloro, otros herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, acaricidas, nematocidas y/o reguladores del crecimiento de plantas, con el fin de ampliar el espectro de actividad.
- Cada una de las formulaciones anteriores se puede preparar como un paquete que contiene al herbicida junto con otros ingredientes de la formulación (diluyentes, emulsionantes, tensioactivos, etc.). Las formulaciones también se pueden preparar por un método de mezcla en tanque, en el que los ingredientes se obtienen por separado y se combinan en el sitio de cultivo.
- Estas formulaciones se pueden aplicar por métodos convencionales a las zonas en las que se desea una represión. Composiciones en polvo espolvoreable y líquidas, por ejemplo, se pueden aplicar mediante el uso de pulverizadores de polvo, pulverizadores de escobilla y manuales y pulverizadores de spray. Las formulaciones también se pueden aplicar a partir de avionetas en forma de un polvo espolvoreable o una pulverización o mediante aplicaciones de cuerda con una porción de mecha. Para modificar o reprimir el crecimiento de semillas en germinación o plantones emergentes, formulaciones en forma de polvo espolvoreable y líquidas se pueden distribuir en la tierra hasta una profundidad de al menos media pulgada (12,7 cm) por debajo de la superficie del suelo o se pueden aplicar sólo a la superficie del suelo mediante pulverización o aspersión. Las formulaciones también se pueden aplicar mediante adición al agua de riego. Esto permite la penetración de las formulaciones en el suelo junto con el agua de riego. Composiciones de polvo espolvoreable, composiciones granulares o formulaciones líquidas aplicadas a la superficie del suelo se pueden distribuir por debajo de la superficie del suelo por medios convencionales tales como mediante discos, arrastre u operaciones de mezcladura.
- La presente invención se puede utilizar en cualquier situación en la que se desee una represión de las malas hierbas, por ejemplo en agricultura, en campos de golf o en jardines. La presente invención es particularmente adecuada para la represión selectiva de malas hierbas tales como la escobilla blanda y el trébol blanco en céspedes deportivos. Mezclas de mesotriona y s-metolacloro revestidas sobre o impregnadas en un gránulo fertilizante son particularmente útiles.
- Los siguientes ejemplos son únicamente para fines ilustrativos. No se pretende que los ejemplos sean necesariamente representativos del ensayo global realizado y no pretenden limitar de modo alguno la invención. Tal como conoce un experto en la técnica, en el ensayo de herbicidas un número significativo de factores que no son fácilmente controlables pueden afectar a los resultados de los ensayos individuales y hacerlos no reproducibles. Por ejemplo, los resultados pueden variar en función de factores medioambientales tales como la

cantidad de la luz solar y el agua, tipo de suelo, pH del suelo, temperatura y humedad, entre otros. También la profundidad de la plantación, la tasa de aplicación de herbicidas individuales y combinados, la tasa de aplicación de cualquier antídoto y la relación de los herbicidas individuales entre sí y/o con un antídoto así como la naturaleza de los cultivos o malas hierbas que estén siendo sometidos a ensayo pueden afectar a los resultados del ensayo.

5

EJEMPLOS

Ejemplo 1 – Represión de la escobilla blanda con mesotriona y s-metolacloro aplicados después del brote

10

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero. Semillas de escobilla blanda se sembraron en una mezcla para macetas de invernadero estándar (tierra de arena Promix:Vero 1:1 v/v) contenida en macetas de plástico de 10 cm cuadrado. Los tratamientos se repitieron tres veces. Mesotriona (en forma de Callisto® 480SE) se aplicó después del brote a escobilla blanda (*Digitaria sanguinalis*) a razón de 12 g de ia/ha o 24 g de ia/ha con o sin s-metolacloro (en la forma de Dual Magnum®). Cuando se utilizó, s-metolacloro se aplicó a una tasa de 500 g de ia/ha o 1000 g de ia/ha. El sistema adyuvante era X-77 al 0,1% v/v en agua desionizada. Por hectárea se utilizaron 200 litros de herbicida/sistema adyuvante. La represión general de las malas hierbas se evaluó a los 7 y 14 días después del tratamiento (DAT – siglas en inglés). Es de señalar que todos los herbicidas se aplicaron a tasas de campo reducidas, debido a que los efectos herbicidas aumentan en un entorno de invernadero. Las tasas se eligieron para dar un nivel de represión de 50 a 70% con herbicidas aplicados solos, ya que esto permite la detección de cualquier efecto sinérgico cuando se utilizan mezclas de tanque.

15

20

Es de señalar que la represión de la escobilla blanda con mesotriona sola era relativamente elevada a los 7 DAT; así, no era posible detectar una sinergia cuando mesotriona se mezcló con s-metolacloro el 7 DAT. La escobilla blanda rebasó la represión inicial por parte de mesotriona al 14 DAT y se observó una sinergia para una combinación de mesotriona y s-metolacloro el 14 DAT: la Tabla 1 muestra estos resultados. Los resultados se evaluaron utilizando la fórmula de Colby. El resultado esperado para (A + B) es $(A + B) - (A \times B / 100)$, en que A y B son los resultados “observados” para A y B por sí mismos. La represión a partir de la mezcla del tanque es sinérgica, si el resultado real es significativamente mayor que el resultado esperado (significancia basada en el test de intervalos múltiples de Student-Newman-Keuls).

25

30

TABLA 1

Herbicida	Tasa (g de ia/ha)	Más mesotriona a razón de 12 g de ia/ha		Más mesotriona a razón de 24 g de ia/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
s-metolacloro	500	70,0	46,7	82,0	66,7
s-metolacloro	1000	75,0	46,7	85,0	66,7

35

S-metolacloro no proporcionó represión de la escobilla blanda (*Digitaria sanguinalis*) por sí mismo; mesotriona proporcionó una represión de 46,7% y 66,7% a las tasas más baja y más elevada, respectivamente. Utilizando la fórmula de Colby y el test de intervalos múltiples de Student-Newman-Keuls se observó una sinergia tanto a las tasas alta como baja de mesotriona y a las tasas baja y alta de s-metolacloro cuando se utilizaba una combinación de mesotriona y s-metolacloro para reprimir la escobilla blanda. Una repetición de este experimento confirmó estos resultados:

40

TABLA 2

Herbicida	Tasa (g de ia/ha)	Más mesotriona a razón de 12 g de ia/ha		Más mesotriona a razón de 24 g de ia/ha	
		Real	Esperado	Real	Esperado
S-metolacloro	500	62,0	37,0	73,0	68,0
S-metolacloro	1000	65,0	37,0	85,0	68,0

45

Es de señalar que en este último experimento, s-metolacloro proporcionó una represión del 7% a los 14 DAT cuando se utiliza a ambas tasas (500 g de ia/ha y 1000 g de ia/ha) en ausencia de mesotriona.

También es de señalar que cuando el experimento se llevó a cabo con la aplicación antes del brote de los herbicidas, no se observó sinergismo, pero esto era debido a que a la tasa utilizada de s-metolacloro (5 g de ia/ha) la represión de la escobilla blanda era casi completa (95%), incluso en ausencia de mesotriona.

5 Ejemplo 2 – Represión del trébol blanco con mesotriona y s-metolacloro aplicados después del brote

Se llevó a cabo un ensayo en invernadero. Semillas de trébol blanco se sembraron en una mezcla para macetas de invernadero estándar (tierra de arena Promix:Vero 1:1 v/v) contenida en macetas de plástico de 10 cm cuadrado. Los tratamientos se repitieron tres veces. Mesotriona (en forma de Callisto® 480SE) se aplicó después del brote a trébol blanco (*Trifolium repens*) a razón de 50 g de ia/ha o 100 g de ia/ha con o sin s-metolacloro (en la forma de Dual Magnum®). Cuando se utilizó, s-metolacloro se aplicó a una tasa de 1000 g de ia/ha. El sistema adyuvante era X-77 al 0,1% v/v en agua desionizada. Por hectárea se utilizaron 200 litros de herbicida/sistema adyuvante. La represión general de las malas hierbas se evaluó a los 10 y 16 días después del tratamiento (DAT). Es de señalar que todos los herbicidas se aplicaron a tasas de campo reducidas, debido a que los efectos herbicidas aumentan en un entorno de invernadero. Las tasas se eligieron para dar un nivel de represión de 50 a 70% con herbicidas aplicados solos, ya que esto permite la detección de cualquier efecto sinérgico cuando se utilizan mezclas de tanque.

La sinergia se observó para una combinación de mesotriona y s-metolacloro el 16 DAT cuando ambos se utilizaron a tasas bajas: la Tabla 3 muestra estos resultados. Los resultados se evaluaron utilizando la fórmula de Colby. El resultado esperado para (A + B) es $(A + B) - (A \times B / 100)$, en que A y B son los resultados “observados” para A y B por sí mismos. La represión a partir de la mezcla del tanque es sinérgica, si el resultado real es significativamente mayor que el resultado esperado (significancia basada en el test de intervalos múltiples de Student-Newman-Keuls).

TABLA 3

Herbicida	Tasa (g de ia/ha)	Más mesotriona a razón de 50 g de ia/ha	
		Real	Esperado
s-metolacloro	500	48,3	34,0

S-metolacloro proporcionó una muy pequeña represión del trébol blanco (*Trifolium repens*) por sí mismo (represión del 3% a una tasa de 500 g de ia/ha); mesotriona proporcionó una represión de 32% a la tasa más baja. Utilizando la fórmula de Colby y el test de intervalos múltiples de Student-Newman-Keuls se observó una sinergia a la tasa baja de mesotriona y a la tasa baja de s-metolacloro cuando se utilizaba una combinación de mesotriona y s-metolacloro para reprimir el trébol blanco.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un método para reprimir o modificar el desarrollo de la escobilla blanda o el trébol blanco, que comprende aplicar al lugar de la escobilla blanda o del trébol blanco una cantidad eficaz como herbicida de una composición que comprende una mezcla de mesotriona y s-metolacloro.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que mesotriona se encuentra en una forma quelada.
- 10 3.- El método de la reivindicación 2, en el que se utiliza el quelato de cobre de mesotriona.
- 4.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación ponderal de mesotriona a s-metolacloro oscila entre 1:100 y 1:1.
- 15 5.- El método de la reivindicación 4, en el que la relación ponderal de mesotriona a s-metolacloro oscila entre 1:85 y 1:10.
- 6.- El método de la reivindicación 5, en el que la relación ponderal de mesotriona a s-metolacloro oscila entre 1:10 y 1:20.
- 20 7.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la escobilla blanda o el trébol blanco está presente en césped deportivo.
- 8.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición se aplica (i) antes del brote o (ii) después del brote.
- 25 9.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad combinada de mesotriona y s-metolacloro aplicada al lugar de las malas hierbas oscila entre 0,005 kg/ha y 5 kg/ha.
- 30 10.- El método de la reivindicación 9, en el que la cantidad combinada de mesotriona y s-metolacloro aplicada al lugar de las malas hierbas oscila entre 0,1 kg/ha y 3 kg/ha.
- 11.- El método de la reivindicación 10, en el que la cantidad combinada de mesotriona y s-metolacloro aplicada al lugar de las malas hierbas oscila entre 0,5 kg/ha y 1,2 kg/ha.
- 35 12.- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la mezcla se impregna en o se reviste sobre un gránulo de fertilizante.