

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 055**

51 Int. Cl.:

**A01P 13/00** (2006.01)  
**A01N 41/10** (2006.01)  
**A01N 37/02** (2006.01)  
**A01N 37/06** (2006.01)  
**A01N 47/36** (2006.01)  
**A01N 25/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2008 E 08750637 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2152073**

54 Título: **Composiciones herbicidas**

30 Prioridad:

**21.05.2007 GB 0709710**

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

**02.06.2015**

73 Titular/es:

**SYNGENTA LIMITED (100.0%)**  
**European Regional Centre - Priestley Road**  
**Surrey Research Park**  
**Guildford Surrey GU2 7YH , GB**

72 Inventor/es:

**NETTLETON-HAMMOND, JOHN, HENRY;**  
**WILLIAMS, KIRSTY, JANE y**  
**BROQUET, JEAN-CHARLES, DANIEL, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 537 055 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

Composiciones herbicidas.

La presente invención se refiere a una composición herbicida que comprende un herbicida de sulfonilurea y un herbicida inhibidor de p-hidroxifenil piruvato dioxigenasa (HPPD, por sus siglas en inglés). Las composiciones herbicidas que comprenden herbicidas inhibidores de ALS y herbicidas inhibidores de HPPD se conocen en la técnica. Por ejemplo, la patente europea EP-A-0915652 describe, entre otros, mezclas de diversos herbicidas de sulfonilurea con 2-[4-metilsulfonil]-2-nitrobenzoil]-1,3-ciclohexanodiona. P. B. Sutton et al., describen la asociación de nicosulfurón y mesotriona para proporcionar un control eficaz de las malas hierbas en el maíz (El Congreso de Brighton de 1.999 – Malas Hierbas, Asociación Británica para la Protección de Cultivos, páginas 225-230). Además, C. L. Schuster describe la aplicación de una mezcla de herbicidas de mesotriona y sulfonilurea en formulaciones que comprenden 1% en vol., de producto de concentración de coadyuvante de aceite vegetal emulsionado al 95% (Resumen de una Tesis Doctoral titulada "Weed Science Education and Research: The Agronomy Learning Farm and Mesotrione and Sulfonylurea Herbicide Interactions", Universidad del Estado de Kansas, 2.007).

Sin embargo, debido a sus respectivas propiedades intrínsecas, los herbicidas de sulfonilurea e inhibidores de HPPD son sensibles a la descomposición química, en particular en formulaciones líquidas, y como tales estos herbicidas se mezclan típicamente juntos justo antes de su aplicación, un procedimiento conocido como mezcla en tanque. Se sabe que los productos de concentración de coadyuvante de aceite vegetal emulsionado al 95%, que comprenden ácidos grasos o sus ésteres, aumentan la eficacia de los herbicidas, especialmente los herbicidas de tricetona (Patente de EE.UU. 5238604). También, se sabe que los ácidos grasos proporcionan control sinérgico cuando se combinan con ciertos herbicidas, incluyendo bensulfurón (Patente de EE.UU. 6034034).

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que los ácidos grasos pueden estabilizar significativamente químicamente estos herbicidas en composiciones herbicidas. La capacidad para proporcionar estos herbicidas como una composición "premezclada" estable presenta diversas ventajas significativas. Además de proporcionar estabilidad química mejorada, las composiciones herbicidas de la presente invención también proporcionan una función biológica comparable o mejorada en comparación con las composiciones de mezcla en tanque, tanto en términos de eficacia como de selectividad.

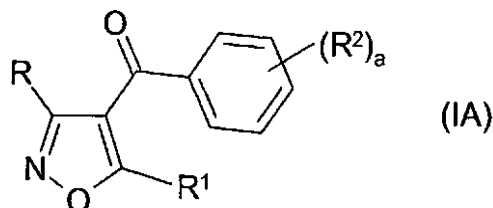
Así, según la presente invención se proporciona una composición herbicida que comprende:

- a. al menos un herbicida de sulfonilurea;
- b. al menos un herbicida inhibidor de HPPD y
- c. al menos un ácido graso saturado o insaturado de 1% a 95% en peso.

El herbicida de sulfonilurea se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: amidosulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, yodosulfurón, isosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón-metilo, prosulfurón, pirazosulfurón-etilo, rimsulfurón, sulfometurón-metilo, sulfosulfurón, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón, triflusulfurón-metilo y tritosulfurón o una sal de los mismos. En particular se prefiere nicosulfurón.

El inhibidor de HPPD se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: isoxazoles, tricetonas, pirazoles, benzobiciclón y cetospiradox.

En una realización preferida, el isoxazol es un compuesto de la fórmula (IA):



en el que:

R es hidrógeno o  $-\text{CO}_2\text{R}^3$ ;

R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1-4</sub> o cicloalquilo C<sub>3-6</sub> opcionalmente sustituido por alquilo C<sub>1-6</sub>;

R<sup>2</sup> se selecciona independientemente del grupo que consiste en: halógeno, nitro, ciano, amino, alquilo C<sub>1-4</sub>,

haloalquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alquilo C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alcoxi C<sub>2-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alcoxi-C<sub>2-6</sub>-alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi-C<sub>1-4</sub>; haloalcoxi- C<sub>1-4</sub>-alquilo C<sub>1-4</sub>, -(CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>)<sub>c</sub>S(O)<sub>b</sub>R<sup>6</sup>, -S(O)<sub>b</sub>R<sup>6</sup>, -OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup> y -N(R<sup>7</sup>)SO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>;

R<sup>3</sup> es alquilo C<sub>1-4</sub>;

R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1-4</sub>;

5 R<sup>6</sup> es alquilo C<sub>1-4</sub>;

R<sup>7</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1-6</sub>;

a es uno, dos o tres;

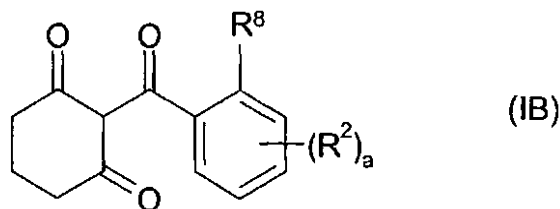
b es cero, uno o dos y

c es uno o dos (donde c es dos, los grupos (CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>) pueden ser iguales o diferentes).

10 En una realización preferida, R es hidrógeno; R<sup>1</sup> es ciclopropilo; R<sup>2</sup> es halógeno (preferiblemente cloro) o haloalquilo C<sub>1-4</sub> (preferiblemente trifluorometilo) y a es dos.

Compuestos preferidos en particular de la fórmula (IA) incluyen: 5-ciclopropil-4-(2-metilsulfonyl-4-trifluorometil)benzoilisoaxazol (isoxaflutol) y 4-(2-cloro-4-metilsulfonyl)benzoil-5-ciclopropilisoaxazol (isoxaclortol), especialmente isoxaflutol.

15 En una realización preferida, la tricetona es una 2-benzoil-1,3-ciclohexanodiona de la fórmula (IB),



en la que:

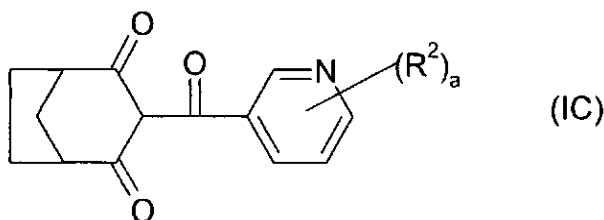
R<sup>8</sup> se selecciona del grupo que consiste en: halógeno, nitro, alquilo C<sub>1-4</sub>, haloalquilo C<sub>1-4</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alquilo C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alcoxi C<sub>2-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>-alcoxi C<sub>2-6</sub>-alquilo C<sub>1-6</sub>, haloalcoxi C<sub>1-4</sub> y haloalcoxi C<sub>1-4</sub>-alquilo C<sub>1-4</sub>.

20 Preferiblemente, R<sup>8</sup> es cloro o nitro.

Con respecto a los compuestos de la fórmula (IB), R<sup>2</sup> se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> y 2,2,2 trifluoroetoximetilo.

25 Los compuestos preferidos de la fórmula (IB) son: 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonylbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona (mesotriona), 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonyloxibenzoil)-1,3-ciclohexanodiona, 2-(2'-cloro-4'-metilsulfonylbenzoil)-1,3-ciclohexanodiona (sulcotriona), 2-[2-cloro-4-(metilsulfonyl)-3-[2,2,2-trifluoroetoxi]metil]benzoil]-1,3-ciclohexanodiona (tembotriona), 4,4-dimetil-2-(4-metanosulfonyl-2-nitrobenzoil)-1,3-ciclohexanodiona, 2-(2-cloro-3-etoxi-4-metanosulfonylbenzoil)-5-metil-1,3-ciclohexanodiona y 2-(2-cloro-3-etoxi-4-etanosulfonylbenzoil)-5-metil-1,3-ciclohexanodiona.

La tricetona también puede ser de la fórmula (IC):

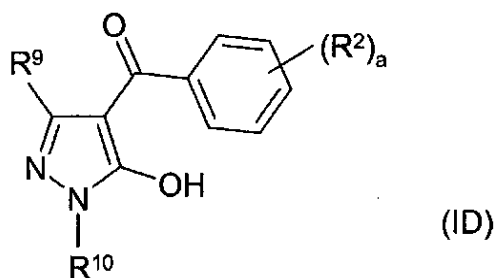


30 Con respecto a los compuestos de la fórmula (IC), R<sup>2</sup> se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: -SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> y metoxietoximetilo.

En una realización preferida en particular, la tricetona de la fórmula (IC) es 4-Hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-

trifluorometilpiridin-3-carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

Convenientemente, el pirazol es un compuesto de la fórmula (ID):



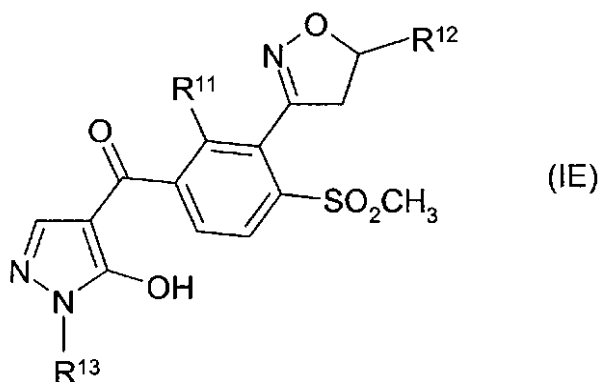
en el que:

- 5  $R^9$  y  $R^{10}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: hidrógeno, halo y alquilo  $C_{1-4}$ ;

Con respecto a compuestos de la fórmula (ID),  $R^2$  se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: metilo, - $SO_2CH_3$  y  $CF_3$ .

En una realización preferida en particular, el pirazol de la fórmula (ID) es 5-hidroxi-1,3-dimetil-1 H-pirazol-4-il][2-(metilsulfonyl)-4-(trifluorometil)fenil]metanona (pirasulfotol).

- 10 Más ejemplos de pirazoles son compuestos de la fórmula (IE):



en los que:

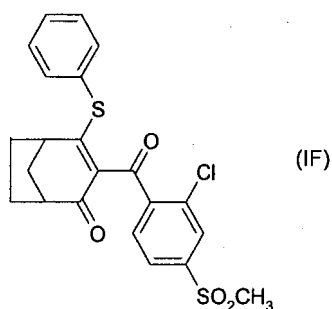
$R^{11}$  es alquilo  $C_{1-2}$  o cloro;

$R^{12}$  es hidrógeno o alquilo  $C_{1-4}$  y

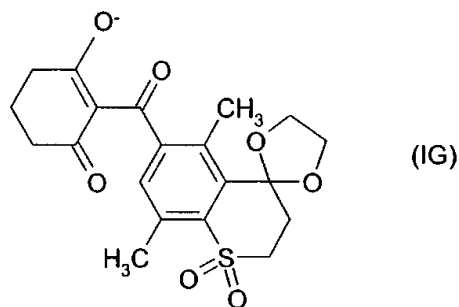
- 15  $R^{13}$  es alquilo  $C_{1-4}$ .

En una realización preferida, el pirazol de compuesto (IE) es [3-(4,5-dihidro-3-isoxazolil)-2-metil-4-(metilsulfonyl)fenil][5-hidroxi-1-metil-1H-pirazol-4-il]metanona (topramesona).

Benzobicyclón es un compuesto de la fórmula (IF):



Cetospiradox es un compuesto de la fórmula (IG):



5 Se debería entender que la referencia a los herbicidas anteriores también incluye, por ejemplo, referencia a tautómeros y sales agrícolamente aceptables de los mismos. Ejemplos de sales agrícolamente aceptables incluyen sales de metal alcalino tales como sodio o potasio, sales de metal alcalino-térreo tales como magnesio o calcio, sales de amina tales como una monometilamina, dimetilamina, trietilamina, sales de amonio o sales de dimetilamonio. El herbicida también se puede proporcionar como un quelato de metal. Los iones metálicos que pueden ser útiles en la formación del quelato de metal incluyen iones de metal de transición di- y trivalentes tales como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

En una realización preferida de la invención el herbicida inhibidor de HPPD se selecciona del grupo que consiste en: mesotriona, sulcotriona, tembotriona, 4-Hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometilpiridin-3-carbonil]-bíciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona), isoxaflutol y pirasulfotol. Se prefiere en particular en el que el herbicida inhibidor de HPPD es mesotriona.

15 La composición de la presente invención puede contener típicamente tan poco como aproximadamente 0,5% a tanto como aproximadamente 95% o más en peso de cada ingrediente activo. Preferiblemente, la composición contiene de 1% a 10% de cada ingrediente activo. En una realización preferida en particular, el herbicida de sulfonilurea está presente en la composición de 0,5 a 10% p/v, más preferiblemente de 0,5 a 5% p/v; el herbicida inhibidor de HPPD está presente en la composición de 0,5 a 10% p/v, más preferiblemente de 5 a 10% p/v. La relación del herbicida de sulfonilurea al herbicida inhibidor de HPPD dependerá de la aplicación particular. Típicamente, la relación es 10:1 a 1:10. La suma de los ingredientes individuales en la composición es 100%.

25 Preferiblemente, el ácido graso saturado o insaturado comprende una cadena de al menos 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 10 a 20 átomos de carbono, incluso más preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono. Preferiblemente, el ácido graso es insaturado. El ácido graso saturado o insaturado se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido erúcico, ácido brasídico, ácido caprílico, ácido caproleico, ácido palmitoleico, ácido vacénico, ácido elaidico, ácido araquídico y ácido cáprico. Se prefiere en particular ácido oleico. La concentración del ácido graso en la composición es de 1% a 95% en peso, preferiblemente de 5% a 90% en peso e incluso más preferiblemente de 10% a 90% en peso.

30 Sorprendentemente, se ha demostrado que un ácido graso saturado o insaturado proporciona estabilidad mejorada desde un punto de vista químico de tanto el herbicida de sulfonilurea como de inhibidor de HPPD en la formulación.

35 La composición herbicida de la presente invención puede ser una formulación "sólida", por ejemplo, un gránulo dispersible en agua (GA) pero es preferiblemente una composición líquida - en particular una "dispersión oleosa" (DO) - especialmente en la que los componentes herbicidas están presentes en suspensión en el componente de ácido graso. En una realización preferida, el diámetro de tamaño de partícula mediano del herbicida inhibidor de HPPD y/o el herbicida de sulfonilurea en la composición herbicida líquida es aproximadamente dos micrómetros o menos, ya que se ha demostrado que las composiciones que comprenden partículas de este tamaño presentan estabilidad física mejorada.

40 La composición de la presente invención puede comprender además uno o más componentes adicionales, por ejemplo, tensioactivos, incluyendo tensioactivos aniónicos y no iónicos. Ejemplos de tales tensioactivos incluyen, sulfonatos de alquilo, sales de alquilbencenosulfonato, sales de alquilnaftalenosulfonatos, ligninasulfonatos, poliarilfenoles, polioxietilenglicol alquil éteres, fosfatos y sulfatos de poliarilfenil éter, polioxietileno lauril éteres, polioxietileno alquil éteres, polioxietileno alquilaril éteres, ésteres de ácido graso y polioxietileno, ésteres de ácido graso y polioxipropileno, ésteres de ácido graso y polioxietileno - sorbitán; polioxietileno estiril fenil éteres, policarboxilatos; sulfosuccinatos de dialquilo, sulfatos de alquil diglicol éter, sulfatos de polioxietileno alquil aril éter, ésteres de ácido fosfórico, aceites de ricino hidrogenados de polioxietileno, benzoatos, poliglicéridos de ácidos grasos, ésteres de ácido graso y glicerina, monooleatos de sorbitán, monolauratos de polioxietileno y sorbitán, ésteres

de poliglicol y alcohol de ácido graso, sales de alquilsulfatos, jabones, ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, alquilpoliglicósido, aminas cuaternarias, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, sales de ésteres de mono y dialquifosfato, alquilenglicol alquil éteres, etc. Se prefiere en particular que la composición de la presente invención incluya un tensioactivo de poliarilfenol y en particular triestirilfenol etoxilado (comercialmente disponible como Soprophor BSU) ya que este tensioactivo proporciona una excepcionalmente buena combinación de estabilidad química y fisicoquímica de la composición herbicida. Otros componentes de la formulación adicionales tales como un antiespumante, un agente estructurante (por ejemplo, un espesante), un portador sólido o una carga también pueden estar incluidos en la formulación de la presente invención. Ejemplos de tales componentes incluyen: carboximetilcelulosa, goma xantana, sílice pirogénica, sílice precipitada, tierra de diatomeas, cal apagada, carbonato de calcio, talco, carbono blanco, caolín, bentonita, almidón, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, zeolita etc. La sílice pirogénica el rango Aerosil® es un espesante preferido. La cantidad de estos componentes de formulación adicionales en la composición herbicida es típicamente de 0,5% a 30% p/v.

La composición de la presente invención puede comprender además un aceite vegetal y/o un aceite mineral y/o un éster alquílico. Ejemplos de aceites vegetales incluyen, por ejemplo, aceite de oliva, aceite de capoc, aceite de ricino, aceite de papaya, aceite de camelia, aceite de nuez de coco, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de salvado de arroz, aceite de cacahuate, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de girasol y cártamo y ácidos grasos originados de ahí y ésteres alquílicos de los ácidos grasos. El éster metílico de aceite de colza (MRSO, por sus siglas en inglés) se prefiere en particular. Los aceites minerales incluyen, por ejemplo, parafina tal como parafina líquida y petróleo de parafina. Ésteres alquílicos incluyen, por ejemplo, acetatos de alquilo.

La composición herbicida de la presente invención puede comprender además una pequeña cantidad de agua y opcionalmente, un ácido. Preferiblemente, el contenido en agua es de 0,5 a 20% v/v, más preferiblemente de 0,5 a 5% v/v e incluso más preferiblemente de 0,5 a 2% p/v. El agua se puede introducir en la composición herbicida por adición en una fase adecuada en la fabricación o usando los ingredientes activos como una "pasta húmeda" en la preparación de la composición. Es evidente que el efecto estabilizante proporcionado por la presente invención es particularmente evidente cuando está presente una pequeña cantidad de agua en la formulación, especialmente formulaciones de DO que comprenden tricetonas tales como mesotrióna. Ejemplos de ácidos adecuados incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido o-fosfórico o un ácido carboxílico, tal como ácido acético.

La composición herbicida de la presente invención puede comprender además un ingrediente pesticida adicional, por ej., un herbicida, fungicida o insecticida, adicional. Ejemplos de ingredientes pesticidas adicionales incluyen herbicidas tales como: acetoclor, aclonifen, alaclor, atrazina, benazolin, bentazon, bromoxinilo, cletodim, clopiralid, cloransulam metilo, cianazina, cicloxidim, dicamba, dimetenamid (incluyendo dimetenamid-P), fenoxaprop, fluazifop, fluroxipir, fluazifop-P, flufenacet, flumetsulam, fomesafen, glufosinato, glifosato, haloxifop, imazamox, imazaquin, imazetapir, metolaclor (incluyendo S-metolaclor), metribuzin, pendimetalin, petoxamid, piritiobac sodio, simazina, terbutilazina y tiencarbazona. En una realización preferida en particular, el ingrediente pesticida adicional es glifosato y/o glufosinato. El contenido del ingrediente pesticida adicional en la composición es típicamente 0,2 - 40%, preferiblemente 0,5 - 20% en peso.

La composición herbicida de la presente invención también se puede usar como una mezcla junto con o en asociación con otros productos químicos agrícolas, adyuvantes de mezcla en tanque, productos de concentración de coadyuvante de aceite vegetal emulsionado al 95%, fertilizantes y/o protectores.

La composición herbicida de la presente invención es preferiblemente una formulación de "premezcla" líquida - que se diluirá previamente a su uso. La dilución de la composición herbicida de la presente invención dará como resultado típicamente una suspoemulsión.

La presente invención proporciona además un método para la preparación de una composición herbicida de la presente invención que comprende mezclar juntos, de manera simultánea o de manera secuencial en cualquier orden los componentes a, b y c.

La presente invención proporciona aún además un método para controlar vegetación no deseable en un sitio que comprende diluir una composición herbicida de acuerdo con la presente invención con agua y aplicar una cantidad que controle las malas hierbas de la composición diluida al sitio. La aplicación de la composición puede variar dentro de amplios límites y depende de la naturaleza del suelo, el método de aplicación (pre- o post-aparición; tratamiento de las semillas; aplicación al surco para siembra, etc.), la planta de cultivo, la vegetación no deseada que se tiene que controlar, las condiciones climáticas dominantes y otros factores.

El sitio puede incluir vegetación tanto "deseable" como "no deseable". La vegetación deseable es por ejemplo, un cultivo que no se ve afectado sustancialmente por la aplicación del herbicida. Ejemplos de cultivos incluyen por ejemplo cultivos perennes tales como cítricos, vides, nueces, palmera oleaginosa, olivas, fruta de pepita, fruta de hueso y caucho y cultivos herbáceos anuales, tales como cereales, por ejemplo cebada y trigo, algodón, colza oleaginosa, maíz, arroz, sojas, remolacha azucarera, caña de azúcar, girasoles, ornamentales y verduras. Las composiciones de la presente invención son adecuadas en particular para control de la vegetación no deseada en el maíz. La vegetación no deseada puede incluir malas hierbas incluyendo especies monocotiledóneas, por ejemplo

*Agrostis, Alopecurus, Avena, Bromus, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Lolium, Monochoria, Rottboellia*, ejemplo *Abutilon, Amaranthus, Chenopodium, Chrysanthemum, Galium, Ipomoea, Nasturtium, Sinapis, Solanum, Stellaria, Veronica, Viola y Xanthium*.

- 5 El término “cultivo” se tiene que entender que incluye también un cultivo que se ha modificado genéticamente y en particular uno que se ha hecho tolerante a los herbicidas o clases de herbicidas (por ej., inhibidores de ALS, GS, EPSPS, PPO y HPPD).

La tasa de aplicación del herbicida de sulfonilurea será típicamente de 5 a 150 g/ha, más preferiblemente de 10 a 100 g/ha. La tasa de aplicación del herbicida inhibidor de HPPD será típicamente de 10 a 2.000 g/ha, preferiblemente de 50 a 500 g/ha.

- 10 La presente invención proporciona además el uso de un ácido graso saturado o insaturado para estabilizar de manera química una composición herbicida líquida que comprende al menos un herbicida de sulfonilurea y al menos un herbicida inhibidor de HPPD.

Ejemplo 1

Estudios de estabilidad.

- 15 Preparación de la formulación F1.

Se solubiliza Hypermer B246 en el aceite mineral. Los tensioactivos y los espesantes se añaden después como se indica en líneas generales en la tabla a continuación. Después se dispersan mesotriona (como una pasta húmeda) y nicosulfurón (como material de calidad técnica) en la mezcla. La dispersión se muele después junta en un molino de bolas. Se obtiene una dispersión fina de mesotriona y nicosulfurón en el aceite.

- 20 Preparación de las formulaciones F2 a F14

Se solubiliza Hypermer B246 en aceite de colza metilado y después se dispersa mesotriona (como una pasta húmeda) y nicosulfurón (como material de calidad técnica) en la mezcla. La dispersión se muele después junta en un molino de bolas. Se obtiene una dispersión fina de mesotriona y nicosulfurón en el aceite de colza metilado.

- 25 Después se añade la base del molino anterior bajo mezcla a las mezclas de los portadores apropiados (aceites) con tensioactivos y espesantes como se indica en líneas generales en la tabla a continuación. Se obtiene una dispersión fina de mesotriona y nicosulfurón.

Las formulaciones anteriores también se pueden proporcionar usando un denominado procedimiento en un recipiente único según lo cual todos los ingredientes se mezclan juntos y se muele la mezcla resultante en un molino de bolas.

- 30 Todas las muestras se pusieron en almacenamiento a una temperatura elevada (8 semanas a 40°C) para simular estabilidad a largo plazo a temperatura más moderada.

Ejemplo 1A:

Las cantidades de los componentes presentes en las muestras F1 a F7 se proporcionan a continuación. Los valores se refieren en % p/v.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Mesotriona	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Nicosulfurón	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Hypermer ® B246 <sup>1</sup>	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Sal de dodecilmecanosulfonato de calcio	3,0	3,0	3,0	-	3,0	3,0	3,0
Aceite de ricino etoxilado con 35 unidades etoxi	3,0	3,0	3,0	-	3,0	3,0	3,0
Triestirilfenol etoxilado, 16 unidades etoxi	-	-	-	10,0	-	-	-
Bentone ® 34 <sup>2</sup>	1,0	1,0	-	-	1,0	1,5	1,0

## ES 2 537 055 T3

Carbonato de propileno	0,3	0,3	-	-	0,3	3,5	0,3
Aerosil ® R972 <sup>3</sup>	-	-	1,5	-	-	-	-
Aerosil ® 200 <sup>4</sup>	-	-	3,5	1,3	-	-	-
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Exxsol® D100 <sup>5</sup>	81,1	-	-	-	-	-	-
Agnique® ME 18 RD <sup>6</sup>	-	81,1	77,4	77,1	12,6	12,6	12,6
Aceite de girasol	-	-	-	-	68,5	64,8	-
Ácido oleico	-	-	-	-	-	-	68,5
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

<sup>1</sup> Hypermer ® B246 es un copolímero de bloque de ácido polihidroxiesteárico y polialquilenglicoles.

<sup>2</sup> Bentone ® 34 es una sal de amonio cuaternario de montmorillonita

<sup>3</sup> Aerosil ® R972 es una sílice hidrófoba de combustión.

<sup>4</sup> Aerosil ® 200 es una sílice de combustión.

<sup>5</sup> Exxsol ® D100 es un aceite mineral (una mezcla de hidrocarburos alifáticos y alicíclicos (C13-C16)).

<sup>6</sup> Agnique ® ME 18 RD es un aceite de colza metilado.

Los datos de estabilidad proporcionados a continuación muestran la cantidad de descomposición de mesotrión y nicosulfurón en las diversas dispersiones oleosas después de almacenamiento (8 semanas a 40 °C). La descomposición se valoró usando Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

Dispersiones oleosas	Descomposición de mesotrión	Descomposición de nicosulfurón
F1 (aceite mineral)	7,6%	11,5%
F2 (éster metílico de aceite de colza)	12,2%	12,3%
F3 (éster metílico de aceite de colza)	5,6%	7,1%
F4 (éster metílico de aceite de colza)	17,5%	45,5%
F5 (aceite de girasol)	12,7%	7,4%
F6 (aceite de girasol)	17,1%	35,6%
F7 (ácido oleico)	0,0%	2,8%

Estos resultados muestran la estabilidad mejorada de tanto mesotrión como nicosulfurón en composiciones herbicidas que comprenden ácido oleico comparado con composiciones que comprenden aceite mineral, aceite de colza metilado o aceite de girasol. Se puede observar que la estabilidad de tanto la mesotrión como el nicosulfurón mejora considerablemente en composiciones que comprenden ácido oleico.

5

### Ejemplo 2

Se realizan experimentos adicionales usando las formulaciones F4 y F8 a F14, la composición de las cuales se indica en líneas generales en la tabla a continuación. Los valores se refieren en % en peso.



## ES 2 537 055 T3

	F4	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14
Mesotriona	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7	7,7
Nicosulfurón	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Hypermer® B246	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Triestirilfenol etoxilado, 16 unidades etoxi	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3	10,3
Aerosil® 200	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Agnique® ME 18 RD	76,5	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0
Aceite de nuez de coco	-	63,5	-	-	-	-	-	-
Ácido oleico	-	-	63,5	-	-	-	-	-
Ácido linoleico	-	-	-	63,5	-	-	-	-
Ácido linolénico	-	-	-	-	63,5	-	-	-
Ácido láurico	-	-	-	-	-	63,5	-	-
Ácido cáprico	-	-	-	-	-	-	63,5	-
Ácido caprílico	-	-	-	-	-	-	-	63,5
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100

Los datos de estabilidad proporcionados a continuación muestran la cantidad de descomposición de mesotriona y nicosulfurón en las diversas dispersiones oleosas después de almacenamiento (8 semanas a 40°C). La descomposición se valoró usando Cromatografía Líquida de Alta Resolución.

Dispersiones oleosas	Descomposición de mesotriona	Descomposición de nicosulfurón
F4 (aceite de colza metilado)	17,5%	45,5%
F8 (aceite de nuez de coco - aceite vegetal)	10,3%	44,8%
F9 (AG monoinsaturado C <sub>18</sub> )	1,8%	10,5%
F10 (AG diinsaturado C <sub>18</sub> )	1,1%	11,3%
F11 (AG triinsaturado C <sub>18</sub> )	1,1%	12,9%
F12 (AG saturado C <sub>12</sub> )	1,6%	10,0%
F13 (AG saturado C <sub>10</sub> )	2,2%	12,7%
F14 (AG saturado C <sub>8</sub> )	0,8%	22,1%

- 5 Estos resultados muestran la estabilidad de tanto mesotriona como nicosulfurón en composiciones herbicidas que comprenden diversos ácidos grasos (AG) comparado con composiciones que comprenden aceite de colza metilado o aceite de nuez de coco (que comprende principalmente triglicéridos saturados C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>). Se puede observar que la estabilidad de tanto la mesotriona como el nicosulfurón mejora considerablemente en composiciones que comprenden un ácido graso.

### 10 Ejemplo 3

Se realizan experimentos adicionales para buscar la estabilidad de otro inhibidor de HPPD con nicosulfurón en ácido oleico frente al aceite de colza metilado (MRSO, por sus siglas en inglés). Se prepara muestras de manera similar a como se describió previamente. Los datos de estabilidad proporcionados a continuación muestran la cantidad de descomposición del inhibidor de HPPD y el inhibidor de ALS después de almacenamiento a 40 °C durante 47 días.

Combinación de Herbicida	% restante después de almacenamiento			
	Inhibidor de HPPD		Sulfonilurea	
	Ácido Oleico	MRSO	Ácido Oleico	MRSO
Isoxaflutol / Nicosulfurón	87,9	87,0	96,2	95,0
Sulcotriona / Nicosulfurón	99,9	92,8	97,0	95,6
Tembotriona / Nicosulfurón	99,3	87,7	97,1	95,5
Compuesto A* / Nicosulfurón	98,1	90,4	93,9	96,5
Pirasulfotol / Nicosulfurón	99,2	98,6	96,7	97,7

Compuesto A = 4-Hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometilpiridin-3-carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona).

#### Ejemplo 4

Se realizan experimentos adicionales para buscar la estabilidad de mesotriona con diversos herbicidas inhibidores de ALS en ácido oleico frente al aceite de colza metilado (MRSO). Se preparan muestras de una manera similar a como se describió previamente. Los datos de estabilidad proporcionados a continuación muestran la cantidad de descomposición del inhibidor de HPPD y el inhibidor de ALS después de almacenamiento a 40°C durante 47 días.

Combinación Herbicida	% restante después de almacenamiento			
	Inhibidor de HPPD		Sulfonilurea	
	Ácido Oleico	MRSO	Ácido Oleico	MRSO
Mesotriona / Oxasulfurón	97,6	52,8	59,0	6,1
Mesotriona / Triasulfurón	98,7	95,5	96,5	95,7
Mesotriona / Prosulfurón	99,4	81,2	34,4	0,0
Mesotriona / Primisulfurón-metilo	97,8	86,7	88,3	21,2
Mesotriona / Tribenurón-metilo	91,7	38,4	0,0	0,0
Mesotriona / Sulfometurón-metilo	99,5	87,7	94,7	89,8
Mesotriona / Flazasulfurón	100,0	58,2	77,2	0,0
Mesotriona / Clorimurón-etilo	99,0	84,3	77,9	1,5
Mesotriona / Trifloxisulfurón	95,5	15,5	61,8	0,0
Mesotriona / Clorsulfurón	99,0	74,2	76,7	0,0

#### Ejemplo 5

Se realizan experimentos adicionales para buscar la estabilidad de tres formas de combinaciones herbicidas en ácido oleico frente al aceite de colza metilado (MRSO). Se preparan muestras de una manera similar a como se describió previamente. Los datos de estabilidad proporcionados a continuación muestran la cantidad de descomposición del inhibidor de HPPD y el inhibidor de ALS después de almacenamiento a 40°C durante 47 días.

## ES 2 537 055 T3

Combinación Herbicida	% restante después de almacenamiento					
	Componente (1)		Componente (2)		Componente (3)	
	Ácido Oleico	MRSO	Ácido Oleico	MRSO	Ácido Oleico	MRSO
Mesotriona (1) / Nicosulfurón (2) / Piritiobac-sodio (3)	93,4	7,6	91,7	34,8	99,2	68,0

### Ejemplo 6

5 Se realizan experimentos para buscar el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la estabilidad física de las composiciones de la presente invención. La formulación F9 como se refirió previamente se molió en un molino de bolas a dos diferentes especificaciones:

(1) F14A con un tamaño de partícula mediano de 3,1 µm

(2) F14B con un tamaño de partícula mediano de 2,1 µm

Se midió el tamaño de partícula usando difracción láser.

10 Se controló la separación (porcentaje de capa clara) a temperatura ambiente a diversos instantes de tiempo, indicado en la tabla a continuación.

	Después de 10 días	Después de 24 días	Después de 45 días	Después de 143 días
F14A	0,6%	1,6%	2,8%	12,8%
F14B	0,4%	0,8%	1,2%	9,4%

Estos resultados muestran la estabilidad física mejorada de la formulación cuando se muele a un tamaño de partícula inferior.

### Ejemplo 7

15 Se realizan estudios de campo experimentales para buscar la realización biológica de las composiciones de la presente invención. Se realizan experimentos usando una formulación de nicosulfurón sólo (NSU) 40g/l SC (Milagro®), una formulación de mesotriona sólo (MST) 100 g/l SC (Callisto®), una mezcla en tanque de las dos formulaciones solas, una formulación de mesotriona/nicosulfurón premezclada con aceite de colza metilado como el principal portador (F3) y una formulación de mesotriona/nicosulfurón premezclada con ácido oleico como el principal portador (F9). La realización de estas formulaciones se ensayó en diversas especies de malas hierbas monocot y dicot - y los resultados se proporcionan en las tablas a continuación. Las figuras proporcionadas muestran el daño/control obtenido con las diversas formulaciones comparado con plantas de control.

#### Resultados Monocot

	NSU	NSU:MST Mezcla en Tanque	NSU:MST (F3)	NSU:MST (F9)
Tasa g/ha	30	30:75	30:75	30:75
DIGSA	40,0	60,3	50,6	56,4
ECHCG	76,1	89,3	76,9	87,9
POAAN	100,0	100,0	100,0	100,0
SORHA	92,2	93,8	94,7	93,5

## ES 2 537 055 T3

DIGSA = *Digitaria sanguinalis*; ECHCG = *Echinochloa crus-galli*; POAAN = *Poa annua*; SORHA = *Sorghum halepense*.

### Resultados Dicot

	MST	NSU:MST (Mezcla en Tanque)	NSU:MST (F3)	NSU:MST (F9)
Tasa g ia/ha	30	30:75	30:75	30:75
ABUTH	95,3	93,8	98,0	95,7
AMABL	50,0	96,3	82,5	99,0
AMARE	93,8	98,5	98,7	99,1
CHEAL	99,7	99,9	98,3	99,8
CHEPO	100,0	100,0	100,0	99,5
DATST	100,0	100,0	100,0	100,0
HIBTR	16,7	56,7	56,7	65,0
POLCO	20,0	33,3	10,0	26,7
POLLA	98,3	97,7	91,5	95,5
POLPE	92,3	94,0	90,7	95,0
SENVU	96,0	98,5	99,0	98,5
SINAR	100,0	100,0	100,0	100,0
SOLNI	99,1	99,5	99,9	99,4
SOLVI	100,0	100,0	100,0	100,0
STAAN	100,0	100,0	100,0	100,0
STEME	100,0	90,0	83,3	83,3
VERPE	82,5	96,5	96,5	95,5
VIOAR	91,7	73,8	64,8	76,7
XANSP	67,5	72,8	72,7	63,3
XANST	88,3	86,7	88,3	90,0

- 5 ABUTH = *Abutilon theophrasti*; AMABL = *Amaranthus blitoides*; AMARE = *Amaranthus retroflexus*; CHEAL = *Chenopodium album*; CHEPO = *Chenopodium polyspermum*; DATST = *Datura stramonium*; HIBTR = *Hibiscus trionum*; POLCO = *Polygonum convolvulus*; POLLA = *Polygonum lapathifolium*; POLPE = *Polygonum persicaria*; SENVU = *Senecio vulgaris*; SINAR = *Sinapis arvensis*; SOLNI = *Solanum nigrum*; SOLVI = *Solanum viarum*; STAAN = *Stachys annua*; STEME = *Stellaria media*; VERPE = *Veronica persica*; VIOAR = *Viola arvensis*; XANSP = *Xanthium spinosum*; XANST = *Xanthium strumarium*.
- 10

## REIVINDICACIONES

1. Una composición herbicida que comprende:
  - a. al menos un herbicida de sulfonilurea;
  - b. al menos un herbicida inhibidor de HPPD y
- 5 c. al menos un ácido graso saturado o insaturado de 1% a 95% en peso.
2. Una composición herbicida según la reivindicación 1, en la que el herbicida de sulfonilurea se selecciona del grupo que consiste en: amidosulfurón, bensulfurón-metilo, clorimurón-etilo, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón-metilo, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón-metilo, imazosulfurón, yodosulfurón, isosulfurón-metilo, mesosulfurón-metilo, metsulfurón-metilo, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón-metilo, prosulfurón, pirazosulfurón-etilo, rimsulfurón, sulfometurón-metilo, sulfosulfurón, tifensulfurón-metilo, triasulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón, triflusulfurón-metilo y tritosulfurón o una sal agrícolamente aceptable de los mismos.
- 10 3. Una composición herbicida según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el herbicida de urea de sulfonilurea es nicosulfurón.
- 15 4. Una composición herbicida según cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que el herbicida inhibidor de HPPD se selecciona del grupo que consiste en: mesotriona, sulcotriona, tembotriona, 4-Hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometilpiridin-3-carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona), isoxaflutol y pirasulfotol.
5. Una composición herbicida según la reivindicación 4, en la que el herbicida inhibidor de HPPD es mesotriona.
- 20 6. Una composición herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que el ácido graso saturado o insaturado comprende una cadena de al menos 10 átomos de carbono.
7. Una composición herbicida según la reivindicación 6, en la que el ácido graso saturado o insaturado se selecciona del grupo que consiste en: ácido láurico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido cáprico.
8. Una composición herbicida según la reivindicación 7, en la que el ácido graso saturado o insaturado es ácido oleico.
- 25 9. Una composición herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición comprende además un tensioactivo.
10. Una composición herbicida según la reivindicación 9, en la que el tensioactivo es un poliarilfenol.
11. Una composición herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición comprende además un ingrediente pesticida adicional.
- 30 12. Una composición herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en la que la composición es una dispersión oleosa.
13. Una composición herbicida según la reivindicación 12, en la que la dispersión oleosa comprende además de 0,5 a 5% v/v de agua.
- 35 14. Un método para la preparación de una composición herbicida según una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende mezclar juntos los componentes a, b y c.
15. Un método para controlar la vegetación no deseada en un sitio que comprende diluir con agua una composición herbicida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y aplicar una cantidad para controlar las malas hierbas de la composición diluida al sitio.
- 40 16. Uso de un ácido graso saturado o insaturado para estabilizar de manera química una composición herbicida que comprende al menos un herbicida de sulfonilurea y al menos un herbicida inhibidor de HPPD.