

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 538 456**

(51) Int. Cl.:

A01N 41/10 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)
A01N 25/26 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)
C05G 3/02 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2007 E 07723003 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 1993359**

(54) Título: **Gránulos estabilizados de plaguicidas**

(30) Prioridad:

06.03.2006 US 779514 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2015

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**JAMES, JOHN;
PEARSON, ANDREW y
REYNOLDS, JOHNNY**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 538 456 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

Gránulos estabilizados de plaguicidas

CAMPO DEL INVENTO

5 El presente invento se refiere a unas composiciones plaguicidas granulares, a su preparación y a su uso. En particular, el presente invento se refiere a unas composiciones plaguicidas granulares que tienen una mejorada estabilidad química sobre unos substratos sólidos que se usan para una aplicación por esparcimiento al voleo.

ANTECEDENTES

10 La protección de plantas cultivadas con respecto de las malezas y otra vegetación indeseada que inhibe el crecimiento de las plantas cultivadas es un problema constantemente recurrente en agricultura, horticultura y otras prácticas de cultivación de plantas. Con el fin de ayudar a combatir este problema, los investigadores en el campo de la química de síntesis han producido una extensa variedad de productos químicos y de formulaciones químicas que son eficaces en la represión de dicho crecimiento indeseado. Se han descrito en la bibliografía agentes herbicidas químicos de muchos tipos, y un gran número de ellos se encuentran en uso comercial. Unos herbicidas comerciales y algunos que todavía se encuentran en la fase de desarrollo se describen en la obra *The Pesticide Manual* [El manual de los plaguicidas] 13^a edición, publicado en 2003 por el British Crop Protection Council.

15 Muchos herbicidas dañan también a las plantas cultivadas. La represión de malezas en presencia de una planta cultivada en crecimiento requiere por lo tanto el uso de unos denominados herbicidas "selectivos" que se escogen para aniquilar a las malezas mientras que se deja sin dañar a la planta cultivada. En la práctica, pocos herbicidas son plenamente selectivos, por el hecho de que ellos aniquilarán a todas las hierbas y dejarán sin afectar a la planta cultivada con una tasa de aplicación particular. El uso de la mayor parte de los herbicidas selectivos constituye actualmente un equilibrio entre la aplicación de suficientes cantidades de herbicidas para reprimir de una manera aceptable a la mayor parte de las malezas y causar solamente un mínimo daño a las plantas cultivadas.

20 Los herbicidas se pueden formular como polvos humectables, gránulos dispersables en agua, concentrados para suspensión, concentrados emulsionables, polvos o polvos finos para espolvorear, materiales capaces de fluir, soluciones, suspensiones, formas de liberación controlada como microcápsulas, o como gránulos secos diseminables o esparcibles al voleo. Los herbicidas pueden ser formulados concomitantemente con otros plaguicidas tales como otros herbicidas, unos insecticidas o unos fungicidas. La elección del tipo de formulación puede ser influenciada por el modo de aplicación. Tanto el tipo de la formulación como el modo de acción para cualquier herbicida selectivo establecido pueden afectar tanto a su actividad como a su selectividad. De modo correspondiente, la óptima formulación para cualquier herbicida selectivo particular dependerá de la modalidad de la aplicación y de la naturaleza de las plantas y de cualesquiera otras plagas que hayan de ser reprimidas.

25 Para ciertas aplicaciones agrícolas, aplicaciones hortícolas, y otras aplicaciones de represión de plagas, con frecuencia es deseable formular unos plaguicidas en forma de gránulos diseminables o esparcibles al voleo en seco, al contrario que los polvos humectables o que los gránulos dispersables en agua, que están diseñados para añadirse y mezclarse en grandes volúmenes de agua tales como unas mezclas de depósito (en inglés "tank mixes") y para ser pulverizados finalmente sobre unos sitios que han de ser sometidos a tratamiento. El desafío de suministrar unos productos químicamente estables para estos dos enfoques puede ser diferente.

30 Unos herbicidas selectivos formulados en forma de unos gránulos diseminables en seco son unos importantes productos comerciales a causa de su aptitud para eliminar una indeseable vegetación en grandes áreas de vegetación cultivada y a causa de su facilidad de aplicación, ya sea a mano o por unos medios mecánicos. Por ejemplo, un enfoque práctico y ahorrativo de trabajo para el suministro de herbicidas selectivos en unas zonas tales como campos de golf, parques, céspedes, jardines o terrenos arbolados ha consistido en efectuar la aplicación por esparcimiento al voleo de productos herbicidas granulares mediante un dispositivo diseminador rotatorio.

35 40 Los herbicidas granulares esparcidos al voleo pueden ser un herbicida selectivo aplicado sobre un material inerte, tal como arcilla, cáscaras de cacahuete o mazorcas de maíz trituradas, o puede ser una combinación de un fertilizante y un herbicida, en donde el herbicida selectivo es aplicado a un material fertilizante, es decir a una composición de "maleza y alimento".

45 50 En una forma granular, un herbicida selectivo es impregnado, absorbido o aplicado como revestimiento dentro de o sobre un soporte granular inerte o un material fertilizante granular. El producto herbicida granular es suministrado dentro de una bolsa de material plástico, en un tambor de material plástico o en un barrilito fibroso. El producto herbicida granular es aplicado a una vegetación diseminando directamente con una tasa de dosificación apropiada unos gránulos de herbicidas sobre la vegetación.

Una clase importante de herbicidas selectivos la constituye la clase de las tricetonas, que incluye aquellos compuestos que se describen, entre otras citas ("*inter alia*") en los documentos de patentes de los Estados Unidos

de América nº 4.780,127, 4.938.796, 5.006.158 y 5.089.046. Un herbicida de tricetona conocido es la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona. Un desafío que se considera con la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona, cuando se usa en la forma ácida, es la estabilización química en ciertos entornos, en un estado líquido, en un estado líquido aplicado sobre o a un soporte sólido, y sobre o en un soporte sólido. Se conocen unas formulaciones de gránulos que contienen la forma ácida de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona (University of Maryland Department of Natural Resource Science and Landscape Architecture Turfgrass Pathology, Weed Science and Physiology Research Summaries [Departamento de Ciencia de Recursos Naturales y Arquitectura de Paisajes de la Universidad de Maryland, Resúmenes de Investigaciones sobre Patología de Hierbas de Céspedes, Ciencia y Fisiología de las Malezas] (2005), página 19).

- 10 Además de la forma ácida, otra forma conocida de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona es la de un quelato metálico, por ejemplo un quelato con cobre. Estos quelatos metálicos se describen, *inter alia*, en el documento de patente de los Estados Unidos de América nº 5.912.207 en donde se muestra que ellos tienen una estabilidad inesperadamente superior en ciertos entornos, cuando se les compara con la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona no quelatada. Esta patente '207 afronta la estabilización de unos productos que han de ser diluidos y aplicados en la forma de líquidos. La estabilización de una 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona quelatada, que está formulada en una forma sólida para una aplicación (al contrario que una aplicación de líquidos) no se describe específicamente en la patente '207. El proceso de estabilización de una ciclohexanodiona sobre un substrato sólido es diferente del de estabilización de la misma en un medio líquido, puesto que es necesario bloquear la interacción superficial entre el gránulo reactivo y el compuesto propiamente dicho.
- 15
- 20

Existe una necesidad de desarrollar unas composiciones granulares de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona que tengan una estabilidad mejorada en un almacenamiento a largo plazo. El presente invento proporciona tales composiciones granulares estabilizadas de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona.

25 SUMARIO DEL INVENTO

De manera correspondiente, el presente invento proporciona una composición plaguicida estabilizada, que comprende por lo menos un material de substrato granular que contiene por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona.

30 El substrato granular puede ser un material inerte, p.ej., una arcilla, mazorcas de maíz trituradas o cáscaras de cacahuete y/o puede ser un material fertilizante, p.ej. unos fertilizantes de urea y formaldehído, urea, cloruro de potasio, unos compuestos de amonio, unos compuestos de fósforo, azufre, unos similares nutrientes y micronutrientes de plantas, y unas mezclas y combinaciones de ellos/ellas, unos materiales orgánicos e inorgánicos que son tanto sintéticos como que se presentan en la naturaleza.

35 Además de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona quelatada con un metal, la composición plaguicida estabilizada del invento puede contener otros plaguicidas tales como herbicidas, insecticidas, agentes reguladores del crecimiento y fungicidas, u otros aditivos tales como agentes aglutinantes, agentes tensioactivos o con actividad superficial, materiales de carga y relleno inertes o minerales biodisponibles y nutrientes de plantas que han sido absorbidos, impregnados, o aplicados como revestimiento sobre el substrato granular.

40 El presente invento proporciona además un método de producir una composición plaguicida granular estabilizada, que comprende incorporar un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en o a un material de substrato granular; así como un método de aniquilar o reprimir malezas o una vegetación indeseada, que comprende aplicar una cantidad eficaz como herbicida de la composición plaguicida granular estabilizada del invento al follaje, tejido o locus de las malezas o de la vegetación indeseada.

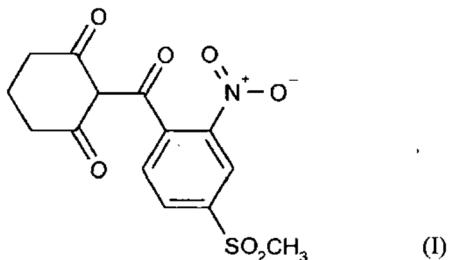
45 Los gránulos herbicidas estabilizados que aquí se describen son relativamente fáciles de formular, expedir, almacenar y aplicar. Las formulaciones granulares ofrecen unas significativas ventajas al efectuar el envasado, una facilidad de manipulación y una seguridad, en relación con las formulaciones líquidas. Los gránulos tienen típicamente un tamaño de partículas que está situado en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 mm, de manera particular entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 20 mm, y de manera más particular entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 mm, aunque se pueden usar unos tamaños que estén fuera de este intervalo.

50 DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Compuesto de ciclohexanodiona

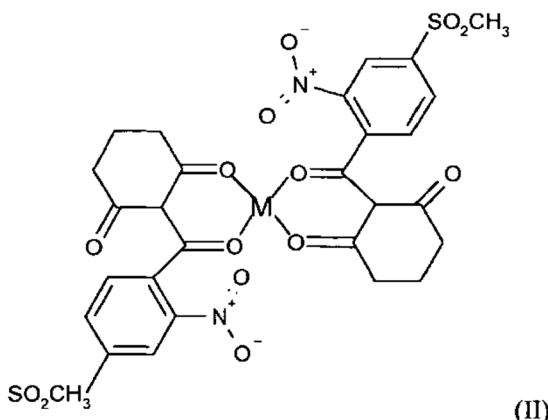
55 El compuesto 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona es un herbicida, conocido por su capacidad de reprimir a un amplio espectro de malezas de hoja ancha en una amplia gama de estadios de crecimiento, cuando se aplica después del brote sobre unas plantas de maíz. Éste se usa típicamente en una baja tasa (de 100-150 gramos de ingrediente activo por hectárea) para reprimir unas malezas que están presentes al efectuar la aplicación y que brotan durante hasta cuatro semanas después de ello. Una vez aplicada, la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-

ciclohexanodiona es absorbida rápidamente por las hojas, los vástagos, las raíces y las semillas. En unas malezas susceptibles, la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona desorganiza a la biosíntesis de carotenoides, que es un proceso esencial para el crecimiento de las plantas, y esto conduce a la muerte de las plantas. A diferencia de las malezas, las plantas de maíz son capaces de tolerar a la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona descomponiendo rápidamente al compuesto activo para dar unos compuestos inactivos. El compuesto activo de ciclohexanodiona tiene la siguiente fórmula:



Quelatos metálicos de 1,3-ciclohexanodionas

Los quelatos metálicos de compuestos de 2-(benzoíl sustituido)-1,3-ciclohexanodiona, inclusive la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona, se describen, *inter alia*, en el documento de patente de los EE.UU. nº 5.912.207. En una forma de realización, unos apropiados quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona tienen la estructura general:



en la que M representa un ion de un metal di- o trivalente, tal como Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+3} y Fe^{+3} .

Unos quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona de carácter herbicida, que están destinados a usarse en este invento, se pueden preparar por los métodos que se han descrito en la Patente de los EE.UU. antes mencionada, o por medio de la aplicación y adaptación de unos métodos conocidos que se usan o describen en la bibliografía química.

Tal como se ha señalado con anterioridad, unos iones metálicos que pueden ser útiles en la formación de los compuestos quelatos metálicos del presente invento incluyen unos iones de metales di- o trivalentes tales como Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+3} y Fe^{+3} . La selección de un ion metálico particular para formar el compuesto de quelato metálico dependerá de la fuerza del compuesto complejo de quelato metálico que se desea. Sin estar vinculado a ninguna teoría, parece ser que si la fuerza del compuesto complejo de quelato metálico está en relación directa con la tasa de liberación de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona a partir del compuesto complejo de quelato metálico, que a su vez está relacionada con la estabilidad del quelato metálico dentro de las composiciones granulares de este invento. Los expertos en la tecnología especializada serán capaces de determinar con facilidad, sin ninguna indebida experimentación, el ion metálico que sea apropiado para el uso con una composición granular específica. Entre los iones metálicos apropiados se encuentran unos iones de metales de transición divalentes tales como Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} y Co^{+2} , de modo más particular Cu^{+2} and Zn^{+2} y de modo sumamente particular Cu^{+2} .

Cualquier sal apropiada que pueda ser una fuente de un ion de un metal di- o trivalente se puede usar para formar el quelato metálico del compuesto de diona de acuerdo con este invento. Unas sales particularmente apropiadas incluyen los: cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos, fosfatos y acetatos.

La estabilidad de los quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona es dependiente del pH. El pH puede estar situado entre aproximadamente 2 y aproximadamente 7, siendo apropiado para la mayor parte de los metales un valor ácido del pH, de menos que aproximadamente 6. Generalmente se cree que para unas composiciones de quelatos con Cu^{+2} el pH deberá estar situado entre aproximadamente 4 y 6; para unas con Co^{+2} éste deberá estar situado entre aproximadamente 3 y 5; y para unas con Ni^{+2} y Zn^{+2} , éste deberá estar situado en aproximadamente 5. El pH óptimo para una composición de quelato metálico particular se puede determinar usando unas técnicas experimentales rutinarias conocidas en la tecnología especializada.

Un exceso de un ion metálico en la formulación final puede aumentar la estabilidad química del quelato resultante. Para unos metales divalentes, la relación molar estequiométrica de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona al ion metálico es de 2:1. Por lo tanto, la cantidad mínima de un ion metálico que se ha de añadir a la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona para producir el quelato metálico es una cantidad suficiente para proporcionar una relación molar de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona al ion metálico de 2:1. Sin embargo, unas cantidades situadas por encima de la cantidad estequiométrica pueden aumentar la estabilidad química de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona, y una relación molar de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona al ion metálico situada entre aproximadamente 2:1 y 2:5 es útil a este respecto, señalándose particularmente una relación molar situada entre aproximadamente 2:1 y 2:3. De manera preferible, la relación molar es de aproximadamente 2:3. Sin estar vinculado a ninguna teoría, dichas cantidades manifiestan estabilizar a la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona con respecto de la descomposición.

Como se usa en el presente contexto, la designación de 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona incluye a cualesquiera formas tautómeras enólicas que puedan dar lugar a unos isómeros geométricos. Además, en ciertos casos, los diversos sustituyentes y/o las formas quelatadas pueden contribuir a una isomería óptica y/o a una estereoisomería. Todas/os dichas/os formas tautoméricas, mezclas racémicas e isómeros se incluyen dentro del alcance del presente invento.

Gránulos

Los materiales de substrato granulares que son útiles en las composiciones plaguicidas estabilizadas del invento sirven típicamente como un soporte sólido para el por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona. Unos apropiados materiales de substratos granulares incluyen, por ejemplo, materiales inertes, materiales fertilizantes, o una mezcla de los mismos.

Unos materiales inertes (es decir unos componentes que no contienen N, P ni K) que se pueden usar para formular el substrato granular, incluyen, pero no se limitan a, arcilla secada, carbonato de calcio, material de ladrillos, piedra pómez, pirofilita, caolín, dolomita, escayola, aserrín de madera, mazorcas de maíz trituradas, cáscaras de cacahuate trituradas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, óxido de magnesio, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, vermiculita, cal calcinada, yeso, perlita, tierra de diatomeas, arcilla de bentonita, sulfato de calcio y mezclas de dichos componentes. Unos ejemplos de substratos granulares inertes que son apropiados para preparar las composiciones plaguicidas estabilizadas del invento se encuentran en los documentos de los EE.UU. n°s. 5.041.410; 5.219.818; 5.229.348; 6.231.660; 6.375.969; 6.416.775; y 6.613.138. Un ejemplo de unos apropiados materiales inertes de substratos para gránulos disponibles comercialmente, que están basados en cáscaras de cacahuate trituradas, y que son útiles en las composiciones plaguicidas estabilizadas del invento, es el de los BIO 170 Granules™ disponibles de la entidad Bio Plus, Inc. (Madison, GA). Unos preferidos materiales inertes destinados a su uso como el substrato granular son arcilla secada, carbonato de calcio, dolomita, mazorcas de maíz trituradas, cáscaras de cacahuate y arcilla de bentonita.

Tal como se usa en el presente contexto, el término de "material fertilizante" es definido como cualquier sustancia que sea capaz de suministrar a una vegetación nutrientes de plantas o minerales, p.ej. unos macronutrientes primarios (N-P-K) o secundarios (Ca-Mg-S) y/o unos micronutrientes (B, Cu, Fe, cloruro, Mn, Mo y Zn).

Entre los apropiados materiales fertilizantes, que se pueden usar para formular el substrato granular, se incluyen, pero no se limitan a, unos materiales solubles en agua e insolubles en agua, tales como sulfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio, un fosfato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, nitrato de calcio, cloruro de potasio, sulfato de potasio, carbonato de potasio, un fosfato de sodio, un fosfato de potasio, urea, metilenurea, unos compuestos capaces de proporcionar un micronutriente a una vegetación, tales como cobre, magnesio, zinc, calcio, boro, molibdeno, manganeso, hierro y níquel, sulfato de magnesio, un quelato de hierro, sulfato de manganeso, sulfato de níquel, sulfato de zinc, sulfato de cobre, fertilizantes de estiércol de animales, fertilizantes orgánicos, y mezclas de los mismos.

Además de urea y metilenurea, otros compuestos nitrogenados biodisponibles que se pueden usar en unos apropiados fertilizantes basados en urea, que contienen unos substratos granulares, incluyen un oligómero de metilenurea o una mezcla de oligómeros de metilenurea, tal como se representan por la fórmula $\text{NH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2\text{NHCONH}_2)_n\text{H}$, en donde n es un número entero de 1-10. Dichos oligómeros de metilenurea incluyen

metilendiurea ($\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{NHCONH}_2$), dimetilentriurea ($\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{NHCONH}_2$), trimetilentetraurea y tetrametilenpentaurea. Ciertas apropiadas mezclas e oligómeros de metilenurea se encuentran disponibles comercialmente, tales como Nutralene® de Nu-Gro Technologies, Canadá, Methex-40 de Homestead Corporation, y como Nitroform®.

- 5 Se ha observado que ciertos fertilizantes, tales como unos fertilizantes basados en urea, contienen unos componentes nucleófilos que pueden reaccionar con y desestabilizar al ácido 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona cuando están presentes en unas formulaciones granulares. De acuerdo con un aspecto del invento, se ha descubierto que unos quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona son sustancialmente estables y sustancialmente no reactivos con dichos componentes nucleófilos en unas formulaciones de fertilizantes granulares.

10 De manera correspondiente, el presente invento proporciona una composición granular estabilizada para la represión de malezas, cuya composición comprende la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona y un fertilizante que contiene un componente nucleófilo, siendo proporcionada la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en la forma de un quelato con un ion de un metal di- o trivalente que impide o reduce una interacción entre la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona y el fertilizante que contiene un componente nucleófilo en la composición granular.

15 El nitrógeno, el oxígeno, unos iones metálicos y unos micronutrientes pueden servir todos ellos como ejemplos de agentes nucleófilos. Unos agentes nucleófilos nitrogenados particulares, que se pueden mencionar, incluyen urea, metilenurea, los oligómeros de metilenurea antes mencionados, así como cualquier cantidad de amoníaco libre que 20 pueda estar presente en el fertilizante, procedente, por ejemplo, de los monoamino- o diaminofosfatos.

25 Unos apropiados substratos de gránulos de fertilizantes incluyen unos fertilizantes simples (los que contienen solamente un nutriente), unos fertilizantes compuestos (los que contienen dos o más nutrientes), unos fertilizantes complejos (un fertilizante compuesto que se ha formado mezclando unos ingredientes que reaccionan químicamente), unos fertilizantes conglomerados globularmente (un fertilizante granular con una forma casi esférica que se producen por solidificación de unas gotitas que están cayendo libremente en aire o en otro medio fluido (p.ej., un aceite)), unos fertilizantes revestidos (un fertilizante granular que ha sido revestido con una delgada capa de alguna sustancia para evitar el aterronamiento o para controlar la velocidad de disolución), unos fertilizantes acondicionados (un fertilizante que ha sido tratado con un aditivo para mejorar la condición física o evitar el aterronamiento) y unos fertilizantes mezclados a granel (dos o más fertilizantes granulares que se han mezclado conjuntamente para formar un fertilizante compuesto, inclusive los que contienen gránulos de un tamaño similar). 30 Unos apropiados substratos incluyen también unos fertilizantes homogéneos fabricados, unos fertilizantes mezclados y unos plaguicidas granulares.

35 Unos ejemplos específicos disponibles comercialmente de unos apropiados materiales de substratos granulares de fertilizantes, sobre los cuales se ha de aplicar por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona, incluyen las clases de gránulos de fertilizantes Methylene Urea Fertilizer Professional Turf™ y Contec™ que están disponibles de la entidad The Andersons, Inc. (de Maumee, OH) y la clase de gránulos de fertilizantes Turfbuilder® de la entidad The Scotts Company (de Marysville, OH).

40 El material de substrato granular puede contener también diversos ingredientes opcionales que sean conocidos para las personas expertas en la tecnología especializada. Por ejemplo, se pueden incluir unos agentes auxiliares tales como agentes aglutinantes, agentes adyuvantes, agentes de rehumectación, agentes auxiliares de desintegración, agentes de desempolvadura, agentes estabilizadores, agentes tensioactivos, tintes y colorantes e ingredientes 45 opcionales similares para proporcionar unas composiciones plaguicidas estabilizadas que se manipulan con seguridad y son convenientes para aplicarse con exactitud a unas zonas que necesitan de un tratamiento. Por lo demás, pueden estar presentes también sobre o dentro del substrato granular otros plaguicidas (p.ej. herbicidas, insecticidas, fungicidas o agentes reguladores del crecimiento).

50 Unos ejemplos ilustrativos de agentes aglutinantes, que son útiles en la preparación de unos apropiados substratos granulares son unos hidratos de carbono tales como unos monosacáridos, disacáridos, oligosacáridos y polisacáridos; unas proteínas; unos lípidos, un glicolípido, una glicoproteína; una lipoproteína y unas combinaciones y derivados de éstos/as.

55 Los substratos granulares de este invento se pueden producir de acuerdo con unos métodos conocidos, tales como mediante preparación (mezcladura en seco y/o atomización) de una mezcla a granel homogénea de componentes, mediante granulación por compresión (en inglés pelletizing) de la mezcla, mediante desecación y luego mediante tamizado de los gránulos a un tamaño deseado. Por ejemplo, se puede usar un convencional método de producción de unos gránulos plaguicidas, tal como uno que use un granulador por extrusión, un granulador por compresión, un granulador por agitación, un granulador de plato, un granulador de lecho fluidizado, un granulador de discos, un mezclador de paletas planas, un granulador de tambor, un mezclador de espigas y otros similares, la granulación se realiza generalmente de manera tal que se obtenga un gránulo con un diámetro de 0,1 a aproximadamente 30 mm,

particularmente de 0,25 a 20 mm. Un experto en la tecnología especializada de granulación por compresión (pelletizing) / granulación es capaz de reconocer las variables y hacer los ajustes necesarios para obtener un material de substrato granular que tenga las deseadas propiedades, sin ninguna indebida experimentación.

Unos apropiados gránulos pueden presentarse en virtualmente cualquier forma deseada, por ejemplo, la de esferas, 5 cilindros, elipses, barras, conos, discos, agujas y formas irregulares. De manera ideal, los gránulos son aproximadamente esféricos y tienen una superficie lisa, que se presta a unas deseadas características de fluidez y derrame de los gránulos en una forma a granel.

Los gránulos tienen típicamente un tamaño de partículas que está situado en el intervalo de 0,1 a aproximadamente 10 30 mm, particularmente entre alrededor de 0,25 y alrededor de 20 mm, y más particularmente entre alrededor de 0,5 y alrededor de 15 mm, aunque se pueden usar unos tamaños que estén situados fuera de este intervalo.

De acuerdo con el invento, por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona es asociado con una partícula durante el proceso de formación de un gránulo y es distribuido homogéneamente a lo largo del gránulo (en un granulador por extrusión) o impregnado por pulverización o absorbido sobre el substrato granular después de que se hayan formado los gránulos.

15 Cuando es deseable añadir el por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona después de la formación de las partículas, se añade(n) al substrato granular el quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona (y cualesquiera otros opcionales ingredientes activos líquidos o sólidos) a continuación de la formación de partículas, en presencia o ausencia de un adhesivo o de un material pegajoso. Unos métodos de impregnación de quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-20 1,3-ciclohexanodiona incluyen ilustrativamente una pulverización sobre el substrato granular o una adsorción de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en forma de un quelato metálico por revestimiento del gránulo con una suspensión del quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona.

25 La composición plaguicida estabilizada del invento se puede preparar usando una base de molienda del quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en forma de una solución de pulverización para impregnar, revestir o absorber por pulverización el material de quelato sobre un apropiado substrato de gránulos. Unas apropiadas bases de molienda destinadas a su uso en el presente invento se pueden preparar por los métodos que se describen en el documento de solicitud de patente PCT WO 2005/055714, o mediante la aplicación y adaptación de unos métodos conocidos que se hayan usado o descrito en la bibliografía química. Por ejemplo se mezclan conjuntamente agua, ácido acético, un agente tensioactivo no iónico y la 2-(2'-nitro-4'-30 metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona. Se añade luego un agente estabilizador (p.ej. hidróxido de cobre). Se añaden un agente antiespumante juntamente con un agente espesante opcional (p.ej. goma de xantano) y/o finalmente un agente coadyuvante (p.ej. nitrato de amonio) y se mezclan hasta obtener una masa uniforme. Si se necesita, la base de molienda se muele hasta proporcionar el tamaño particular deseado.

35 Unos agentes tensioactivos no iónicos, que se pueden usar para preparar unas apropiadas bases de molienda son, por ejemplo, los arilalquilenoles etoxilados, particularmente un triestirilfenol etoxilado que tiene una longitud media de las cadenas de EO (= óxido de etileno) que está situada en el intervalo de 10 a 80 EO, más particularmente en el de 16 a 40 EO, tales como, por ejemplo, los productos Soprophor BSU, Soprophor CY/8, Soprophor S/25 o Soprophor S/40-P que están disponibles de la entidad Rhodia.

40 En una forma de realización, una mezcla de un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona con un segundo ingrediente sólido, que es activo como plaguicida, es adherida a la superficie exterior del substrato granular mediante el uso de un adhesivo o material pegajoso. Se puede usar un líquido adhesivo y éste se aplica antes o después de la adición del ingrediente activo sólido, o se puede aplicar al mismo tiempo que el ingrediente activo sólido. La elección de un adhesivo es dependiente de los componentes del substrato de gránulos y resultará evidente para una persona experta en la tecnología especializada. Unos ejemplos 45 de un agente adhesivo líquido incluyen, pero no se limitan a, los agentes aglutinantes aquí enumerados, e incluyen unos aceites minerales o unos polímeros líquidos tales como un polibuteno.

50 Los que tienen experiencia en la tecnología especializada pueden determinar con facilidad cuánta cantidad del quelato metálico de 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se ha de añadir a los gránulos. Por ejemplo, se puede considerar simplemente la tasa de aplicación de los gránulos en su uso pretendido (por ejemplo, como un fertilizante que tiene una particular calificación de N-P-K), y la tasa de aplicación del quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona como un herbicida, y determinar una relación apropiada mediante la cual se ha de añadir el quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona a los gránulos.

55 Por ejemplo, las cantidades de los ingredientes individuales pueden variar ampliamente, estando presente generalmente por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en una

proporción de aproximadamente 0,02 a aproximadamente 60 por ciento en peso (sobre la base de un equivalente de ácido), particularmente entre alrededor de 0,05 y alrededor de 1,0 por ciento en peso, y más particularmente entre alrededor de 0,1 y 0,6, por ejemplo alrededor de 0,25 por ciento en peso de la composición plaguicida. En una forma de realización el "material de relleno" (es decir unos constituyentes que no son activos como plaguicidas) constituye

- 5 generalmente desde alrededor de 10 hasta alrededor de 90 por ciento en peso, el agente activo superficialmente (tensioactivo) constituye generalmente desde alrededor de 0 hasta alrededor de 20 por ciento en peso, y un agente auxiliar constituye generalmente desde alrededor de 0,01 hasta alrededor de 10 por ciento en peso de la composición plaguicida, aunque se pueden usar unos intervalos ponderales que estén situados fuera de estos intervalos. Las composiciones plaguicidas granulares se pueden preparar también sin uno o más de los
- 10 componentes material de relleno, agente tensioactivo o agente auxiliar.

Los gránulos que contienen un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona de acuerdo con el invento se pueden producir también en forma de unas premezclas con otros herbicidas o se pueden mezclar con una o más composiciones herbicidas adicionales o con otras composiciones agrícolas.

15 Unos ejemplos específicos de otros herbicidas que se pueden incorporar en una composición herbicida granular con los quelatos metálicos de 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona de acuerdo con el invento incluyen 2,4-D, aminopiralida, atrazina, benefin, bensulida, bentazona, bispiribac, clorosulfurón, dicamba, diquat, floramsulfurón, flumioxadeno, halosulfurón, hexazinona, isoxabeno, mefluidida, metanoarsonato, metsulfurón, metsulfurón-metilo, pronamida, rimsulfurón, sulfosulfurón y trifloxisulfurón. Entre los apropiados herbicidas concomitantes se pueden mencionar dicamba, bentazona, atrazina y simazina.

- 20 Como se ha señalado más arriba, el por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se puede distribuir de una manera homogénea a todo lo largo del gránulo, o se puede impregnar, absorber o aplicar por pulverización como revestimiento sobre los gránulos.

Método de uso

25 La composición plaguicida estabilizada del invento se puede usar contra un amplio número de malezas importantes agronómicamente, que incluyen, pero no se limitan a: *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria spp.* (p.ej., *D. ischaemum*, *D. sanguinalis*), *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Phaseolus*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Taraxacum officinale*; *Trifolium repens*; *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* y *Veronica*.

- 30 Entre las malezas que se pueden reprimir mediante la composición plaguicida estabilizada del invento se pueden mencionar digitaria grande y lisa, diente de león, trébol blanco y rojo, pamplina, labiadas, verónica, ñame, nimblewill (Muhlenbergia schreberi), agrostis, hierba de plátano buckhorn y de hoja ancha, centella (maleza dólar), portulaca de Florida, chual, sanguinaria, ambrosía, violetas silvestres, amaranto y hierba de seto. Unas malezas que no han sido aniquiladas con frecuencia están desmochadas, no son competitivas y tienen la floración interrumpida.

- 35 Para las finalidades del presente invento, el término "malezas" incluye unas especies de plantas cultivadas indeseables tales como plantas cultivadas voluntarias. Por ejemplo, en el contexto de plantas cultivadas de hierba de césped tales como las que se presentan en un campo de golf, en un césped de terreno nivelado y cubierto de hierba fina que rodea a cada hoyo (en inglés putting green) con Agrostis stolonifera se puede considerar como "una planta voluntaria" si se la encuentra en una sección de pasaje libre de un campo de golf (en inglés fairway) donde está siendo cultivada una diferente variedad de planta herbácea.

40 El concepto de "represión" significa aniquilación, perjuicio o inhibición del crecimiento de las malezas. Se pretende que el concepto de "locus" incluya la tierra, las semillas y las plántulas así como una vegetación arraigada.

- 45 Los beneficios del presente invento se observan en sumo grado cuando la composición plaguicida estabilizada es aplicada para aniquilar malezas en plantas cultivadas en crecimiento de géneros de plantas útiles; tales como las de maíz (en inglés corn) inclusive las de maíz de campo, maíz para hacer palomitas y maíz dulce; espárrago, zarzamora (arándano), caña de zarzamora, arándano agrio de los pantanos, lino, sorgo para granos, alcacarras (quimbombó), avena, menta hierbabuena, ruibarbo, menta verde y caña de azúcar.

- 50 Se ha de entender que el concepto de "plantas cultivadas" incluye también diversas hierbas de césped, inclusive las hierbas de césped de estación fría (en el momento de la siembra o abalico anual, cañuela fina, poa de los prados (pasto azul de Kentucky), ballico perenne y cañuela de tallo arraigado(a)) y las hierbas de césped de estación cálida (herba ciempiés, grama o hierba de Bermuda híbrida y grama dulce o hierba de San Agustín. Se pueden mencionar también grama común y zoisia).

Además se ha de considerar que el concepto de "plantas cultivadas" incluye aquellas plantas cultivadas que han sido hechas tolerantes a plagas y plaguicidas, incluyendo a herbicidas o ciertas clases de herbicidas, como un

resultado de unos métodos convencionales de crianza o ingeniería genética. El beneficio del invento se observa en la mayor parte de los casos con una aplicación después del brote, pero también es posible una aplicación antes del brote.

- 5 En una forma de realización, la composición plaguicida estabilizada del invento es aplicada al "locus" en donde se desea la represión por un método conveniente (esto es por una aplicación después del brote) en la forma de gránulos diseminables en seco. La composición plaguicida estabilizada del invento es aplicada en una cantidad que es suficiente para asegurar una acción herbicida. La cantidad aplicada depende de la cantidad de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona en forma de quelato metálico en la composición herbicida granular y de la finalidad para la que ella se está usando.
- 10 En una forma de realización, la composición plaguicida estabilizada del invento es aplicada en forma de unos gránulos que retienen su integridad física cuando son diseminados, y que típicamente se desintegran cuando se aplica agua de riego o un aguacero golpea a la partícula. Después de un humedecimiento, los gránulos se desintegran (florecimiento) para cubrir a la superficie de la tierra. Este florecimiento puede cubrir un área que sea muchas veces el área original que ha sido cubierta por el gránulo.
- 15 Particularmente, cuando se usa como un fertilizante al igual que como un herbicida, los gránulos pueden ser aplicados típicamente en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 300 partículas por pie cuadrado. Aunque unas formulaciones herbicidas líquidas para pulverización pueden proporcionar un porcentaje más alto de represión de malezas que unas aplicaciones granulares, se ha encontrado que el uso de un más pequeño tamaño de partículas, por ejemplo de unos gránulos de aproximadamente 1 mm, puede proporcionar unos resultados que sean comparables al que se ha obtenido usando una aplicación por pulverización de un líquido.
- 20 Unas formulaciones que contienen los quelatos metálicos de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se pueden aplicar por unos métodos convencionales a las áreas o zonas donde se desea la represión. Por ejemplo, la composición plaguicida estabilizada del invento en la forma de unos gránulos se puede aplicar mediante un aparato extendedor en seco tal como un aparato extendedor rotatorio, a una zona diana u objetivo. Los gránulos se pueden luego dispersar mediante agua, ya sea aplicada por el usuario o natural, tal como la lluvia, el rocío o la humedad atmosférica. Cuando se expone al agua por la vía, por ejemplo, de la lluvia o del riego, los gránulos no se pueden desintegrar con facilidad, pero se pueden diseminar activamente sobre substratos sólidos.
- 25
- 30 En la práctica del presente invento, el quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona es aplicado después del brote al "locus" de la vegetación indeseable que se ha de reprimir. Las tasas de aplicación dependerán de la especie de planta particular y del grado de represión que se deseé. En general, se pueden emplear unas tasas de aplicación que están comprendidas entre aproximadamente 5 y aproximadamente 500. g/ha (equivalente de ácido). Por ejemplo, las composiciones se pueden aplicar en una cantidad tal que la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona sea aplicada en una tasa de 20-300 g de a.i. (ingrediente activo)/ha apropiadamente de 40-250 g de a.i./ha (equivalente de ácido).
- 35
- 40 En una forma de realización, se pueden aplicar unas cantidades de la composición plaguicida estabilizada del invento en la forma de gránulos que son suficientes para conseguir una tasa de aplicación de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona (equivalente de ácido) de 0,1 a 1,5 lbs de a.i./A; más particularmente de 0,1 a 0,80 lbs de a.i./A [= libras de ingrediente activo por acre]; y de modo más particular de 0,15 a 0,5 lbs de a.i./A. Con frecuencia es apropiada una tasa de 0,2 – 0,25 lbs de a.i./A.

EJEMPLOS – Los siguientes son unos ejemplos adicionales del presente invento.

Ejemplo 1 – Una solución para pulverizar de un quelato de cobre de a.i. se prepara de la siguiente manera:

Ingredientes de la Formulación	% en peso
A.I.: 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona	28
Agente tensioactivo: (triestirilfenol etoxilado) (forma de 80%)	3,6
Ácido acético	9
Hidróxido de cobre	4
Antiespumante (poli(dimetilsiloxano))	0,1
Nitrato de amonio	4,3
Aqua	49

El agua, el agente antiespumante y el agente tensioactivo se cargan en un recipiente mezclador dimensionado apropiadamente y se mezclan para dar una masa uniforme. Se añade luego el ácido acético y se mezcla para dar una masa uniforme a un pH de aproximadamente 2,3. La 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se añade mediando agitación y se mezcla para dar una masa uniforme mientras que se mantiene el valor del pH. En este punto, se emplea una mezcladura energética usando un mezclador de alta cizalladura. El hidróxido de cobre se añade lentamente durante un período de tiempo de 1,5 a 2 horas, mientras que la temperatura se mantiene entre 25-35 °C) y se permite que el valor del pH suba hasta un máximo de 4,0. Luego se añade el nitrato de amonio y se mezcla hasta ser homogénea. La suspensión resultante del quelato de cobre de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se muele para eliminar el material grueso y se vuelve a suspender antes del uso. Si se prepara una tanda mayor que la de aproximadamente 5 galones, la mezcla de reacción es ventajosamente "sembrada" al principio con aproximadamente un 5 % en peso de un quelato de cobre de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona procedente de una tanda previa.

Ejemplo 2 - Preparación de gránulos de herbicidas

Una cantidad apropiada de cáscaras de cacahuate trituradas (BIO 170 Granules™) se carga en un mezclador mientras que se mezcla. El material de substrato granular inerte se somete a pulverización con una cantidad requerida de una solución de pulverización que se ha preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,32 % en peso. Un agente auxiliar de fluidez ((HiSil, por ejemplo) se carga también en el mezclador según se necesite para disminuir la pegajosidad / adhesividad de la composición plaguicida estabilizada.

Ejemplo 3

Se repite el proceso del Ejemplo 2, exceptuando que se usa la Callisto® (que es una formulación líquida comercialmente disponible que contiene 4 lbs/gal del ingrediente activo 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona (de Syngenta Crop Protection, Inc.) en lugar de la solución de pulverización del Ejemplo 1 en una cantidad que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,23 % en peso.

Ejemplo 4

Se repite el proceso del Ejemplo 1, exceptuando que se usan unas mazorcas de maíz trituradas como el material de substrato granular inerte y se someten a pulverización con una cantidad de la solución de pulverización del Ejemplo 1 que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,67 % en peso.

Ejemplo 5

Se repite el proceso del Ejemplo 4 exceptuando que se usa la Callisto en lugar de la solución de pulverización del Ejemplo 1 en una cantidad que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,24 % en peso.

Ejemplo 6

Se repite el proceso del Ejemplo 1 exceptuando que se usan unos gránulos de fertilizantes (Scotts® Turf Builder® Lawn Fertilizer 29-3-4 (con nutrientes añadidos)) (de la entidad The Scotts Co.) como el material de substrato granular y se someten a pulverización con una cantidad de la solución de pulverización del Ejemplo 1 que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,28 % en peso.

Ejemplo 7

Se repite el proceso del Ejemplo 6 exceptuando de que usa la Callisto en lugar de la solución de pulverización del Ejemplo 1 en una cantidad que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,16 % en peso.

Ejemplo 8 – Comparación de las estabilidades

Los materiales que se han preparado en los Ejemplos 1-7 se ensayan en cuanto a la estabilidad de la siguiente manera:

- 1) Despues de haberse obtenido los gránulos revestidos de acuerdo con los procesos indicados con anterioridad, el material se divide en unas muestras por uso de un "escrutador" patrón, que se usa para generar unas muestras estadísticamente representativas a partir de una tanda grande.
- 2) Las muestras "escrutadas" individuales se colocan en un almacenamiento térmico acelerado (en hornos) a 38 °C y 50 °C.
- 3) Se toman unas muestras a partir de cada temperatura a intervalos regulares y se ensayan en cuanto a la concentración del ácido de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona (% en peso). Corrientemente, se toman 2-3 muestras para cada temperatura, en cada semana.
- 4) Las muestras tomadas se analizan en cuanto a su estabilidad por extracción del material de a.i. procedente de los gránulos y se ensaya mediante una HPLC (cromatografía de líquido de alto rendimiento).

Los resultados se dan en las tablas que se presentan seguidamente.

Tabla 1

Comparación de los Ejemplos 2 y 3 - Quelato frente al Ácido sobre BIO 170				
	% (a 38 °C)		% (a 50 °C)	
Tiempo (días)	Quelato	Ácido	Quelato	Ácido
0	0,323	0,234	0,323	0,234
2	0,3541	0,217	0,3432	0,302
9	0,3516	0,263	0,3444	0,223
12	0,3372	0,213	0,3442	0,157
19	0,34	0,197	0,34	0,12
23	0,33	0,209	0,33	0,082
26	0,35	0,268	0,35	0,088
28	0,35	0,193	0,33	0,084

Tabla 2

5

	% (a 38 °C)		% (a 50 °C)	
Tiempo (días)	Quelato	Ácido	Quelato	Ácido
0	0,282	0,163	0,282	0,163
7	0,281	0,152	0,27	0,085
12	0,298	0,15	0,267	0,052
14	0,278	0,148	0,255	0,036
19	0,272	0,133	0,246	0,025
21	0,278	0,129	0,238	0,019
26	0,276	0,128	0,224	0,011
28	0,274	0,155	0,219	0,008

Los datos anteriores indican que el quelato con cobre de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoil)-1,3-ciclohexanodiona mostraba una estabilidad mejorada con respecto a la forma (ácida) del ingrediente activo sobre gránulos.

Ejemplo 9 – Comparación biológica

La Callisto® (una formulación líquida disponible comercialmente que contiene 4 lbs/gal del ingrediente activo 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoil)-1,3-ciclohexanodiona ácida) (de Syngenta Crop Protection, Inc.) se pulveriza sobre unos gránulos de fertilizantes (Scotts® Turf Builder® Lawn Fertilizer 29-3-4 (con nutrientes añadidos)) (de The Scotts Co.) en una cantidad que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,082 % en peso. La muestra 2 es una muestra testigo que se ha preparado recientemente y no se ha almacenado. La muestra 3 se almacena durante 1 año a la temperatura ambiente. La muestra 4 se almacena en unas condiciones aceleradas (durante 19 días a 50 °C).

Una solución de pulverización del Ejemplo 1 se pulveriza sobre unos gránulos de fertilizante (Scotts® Turf Builder® Lawn Fertilizer 29-3-4 (con nutrientes añadidos)) (de The Scotts Co.) en una cantidad que es suficiente para conseguir una carga promedia del a.i. de 0,082 %. La muestra 5 se almacena durante 1 año a la temperatura ambiente. La muestra 6 se almacena en unas condiciones aceleradas (19 días a 50 °C).

20 Todas las muestras se aplican a digitaria grande (*Digitaria sanguinalis*) a razón de 224 g ai/ha, y la represión se evalúa a los 10 días después del tratamiento (DAT). La muestra 1 es un testigo sin tratar.

Los resultados se presentan en la Tabla 3 siguiente

Tabla 3

Muestra	Porcentaje de represión a los 10 DAT
1	0
2	63
3	43
4	33
5	58
6	52

Los datos anteriores indican que, después de un almacenamiento durante 1 año a la temperatura ambiente, o en unas condiciones de almacenamiento aceleradas (19 días a 50 °C), el quelato con cobre de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona sobre gránulos de fertilizante mostró una represión de digitaria grande mejorada con relación a la de la forma (ácida) no quelatada del ingrediente activo sobre gránulos de fertilizante.

- 5 La descripción y los Ejemplos precedentes se dan con la sola finalidad de ilustración y no limitan el alcance de la protección que debería ser de acuerdo con este invento.

REIVINDICACIONES

1. Una composición plaguicida que comprende por lo menos un material de substrato granular que contiene por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona.
- 5 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona se mezcla homogéneamente con, se impregna sobre, se aplica como revestimiento sobre o se absorbe en el por lo menos un substrato granular.
- 10 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de substrato granular comprende un material inerte que se selecciona entre arcilla secada, carbonato de calcio, material de ladrillos, piedra pómez, pirofilita, caolín, dolomita, escayola, aserrín de madera, mazorcas de maíz trituradas, cáscaras de cacahuete trituradas, azúcares, cloruro de sodio, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, óxido de magnesio, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, vermiculita, cal calcinada, yeso, perlita, tierra de diatomeas, arcilla bentonita, sulfato de calcio y mezclas de dichos componentes.
- 15 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de substrato granular contiene un fertilizante que comprende por lo menos un macronutriente primario de plantas que se selecciona entre nitrógeno, fósforo y potasio.
- 5 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de substrato granular contiene un fertilizante que comprende por lo menos un macronutriente secundario de plantas que se selecciona entre calcio, magnesio y azufre.
- 20 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de substrato granular contiene un fertilizante que comprende por lo menos un micronutriente de plantas que se selecciona entre boro, cobre, hierro, cloruro, manganeso, molibdeno y zinc.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material de substrato granular contiene un fertilizante que se selecciona entre urea, un oligómero de metilenurea y una mezcla de oligómeros de metilenurea, que se representan por la fórmula $\text{NH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2\text{NHCONH}_2)_n\text{H}$, en donde n es un número entero de 1-10.
- 25 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un fertilizante simple, un fertilizante compuesto, un fertilizante complejo, un fertilizante granulado, un fertilizante revestido, un fertilizante acondicionado o un fertilizante mezclado a granel.
9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el metal es un ion de un metal di- o trivalente, que se selecciona entre Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Ti^{+3} y Fe^{+3} .
- 30 10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el metal es Cu^{+2} .
11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación molar de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona al ion de un metal está situada entre aproximadamente 2:1 y 2:5.
12. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un herbicida seleccionado entre dicamba, bentazona, atrazina y simazina.
- 35 13. Un método de reprimir malezas en un cultivo de plantas útiles que comprende aplicar al "locus" de dichas malezas una cantidad eficaz como herbicida de una composición herbicida que comprende por lo menos un material de substrato granular que contiene por lo menos un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona.
- 40 14. El método de la reivindicación 13, en el que la planta cultivada se selecciona entre espárrago, zarzamora (arándano), caña de zarzamora, arándano agrio de los pantanos, lino, sorgo para granos, alcacarra (quimbombó), avena, menta hierbabuena, ruibarbo, menta verde, caña de azúcar, maíz y una hierba de césped.
- 45 15. Un método de estabilizar a una composición granular que contiene 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona contra el ataque por un compuesto nitrogenado nucleófilo, que comprende revestir, pulverizar, mezclar homogéneamente o impregnar un quelato metálico de la 2-(2'-nitro-4'-metilsulfonil-benzoíl)-1,3-ciclohexanodiona sobre o dentro de la composición granular.