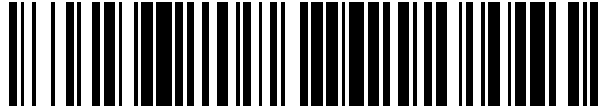


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 536**

51 Int. Cl.:

A01N 41/10 (2006.01)
A01N 25/14 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012 E 12710193 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2683241**

54 Título: **Composición herbicida sólida que comprende mesotriona**

30 Prioridad:

11.03.2011 GB 201104204

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

25.05.2016

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**SOHM, RUPERT HEINRICH;
KRUEGER, CHRISTIAN;
CASTAGNINI, FLAVIO y
ANTENUCCI, MARIO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 571 536 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición herbicida sólida que comprende mesotriona

5 La presente invención se refiere a la provisión de una composición herbicida sólida, químicamente estable, que comprende el herbicida mesotriona. Se conocen en la técnica composiciones herbicidas sólidas que comprenden mesotriona. Por ejemplo, el documento WO 2008/014185 enseña gránulos de liberación controlada que comprenden mesotriona; el documento WO 2007/133522 enseña gránulos que comprenden mesotriona y diurona; y el documento WO2007/101620 enseña gránulos de mesotriona estabilizados. Sin embargo, ahora se ha descubierto que la mesotriona, en su forma ácida, puede exhibir una estabilidad química relativamente deficiente en composiciones sólidas de este tipo. Por lo tanto, la presente invención proporciona composiciones de mesotriona sólidas mejoradas, en las que la estabilidad química está significativamente mejorada. Esta mejora se consigue mediante el uso de determinados tensioactivos específicos de condensado de sulfonato de areno. También se ha descubierto que la estabilidad se puede mejorar aún más mediante la inclusión de un agente acidificante en la composición. Condensados de sulfonato de areno se conocen en el contexto de composiciones herbicidas sólidas. Por ejemplo, el documento US2009/0069346 describe el uso de este tipo de compuestos para reducir la descomposición del herbicida de sulfonilurea flazasulfuron en una composición herbicida sólida. La presente invención se basa, en parte, en el sorprendente descubrimiento de que estos compuestos son capaces de estabilizar químicamente el herbicida mesotriona no relacionado químicamente en formulaciones sólidas.

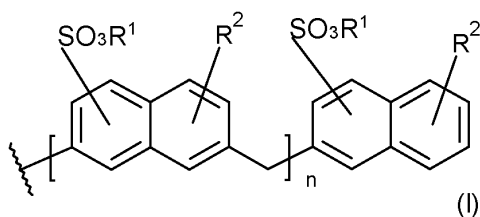
Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición herbicida sólida que comprende: -

- 20 i. mesotriona;
ii. al menos un sulfonato de areno condensado con formaldehído; y
iii. un agente acidificante.

25 Composiciones herbicidas sólidas incluyen, por ejemplo, polvos espolvoreables, polvos (incluyendo polvos humectables y polvos solubles en agua), gránulos humectables (incluyendo gránulos extrudidos, gránulos dispersables en agua, gránulos solubles en agua, gránulos secados por pulverización, gránulos de lecho fluido y tabletas. Tales tipos de composiciones sólidas y métodos de fabricación correspondientes (extrusión, compactación, granulación en lecho fluido, granulación de secado por pulverización, etc.) son bien conocidos por el químico experto en formulaciones.

30 Mesotriona, (2-[4-(metilsulfonil)-2-nitrobenzoil]-1,3-ciclohexanodiona), es un compuesto herbicida descrito en el documento EP-A-186118. La mesotriona está presente en la composición sólida en su forma "ácida". La concentración exacta de mesotriona en la composición sólida vendrá dictada, por ejemplo, por factores tales como el tipo de formulación sólida, el fin pretendido y la presencia de otros ingredientes activos en la composición. Así, la mesotriona puede estar presente desde 0,01% a 90% p/p. Típicamente, la mesotriona estará presente entre 0,1% y 60%, más preferiblemente entre 1% y 50% p/p. Se sabe, además, que la mesotriona puede existir en varios polimorfos cristalinos, por ejemplo como se describe en los documentos WO06/021743 y WO2011/016018. Si bien es posible que se pueda utilizar cualquiera de los polimorfos en el contexto de la composición sólida de la presente invención, se prefiere que la mesotriona esté en la forma 1 termodinámicamente estable.

40 En el contexto de "sulfonato de areno", el término "areno" se considera que incluye, por ejemplo, naftaleno, fenol y cresol. El areno también puede estar opcionalmente sustituido con al menos un "alquilo", dando lugar a un "alquilareno". Se debe entender que el areno puede estar mono-, di- o poli-sustituido. En este contexto, el término "alquilo" incluye alquilos primarios, secundarios y terciarios. En una realización preferida, el alquilo es un alquilo C₁ a C₁₂, ejemplos del cual incluyen metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. En una realización particularmente preferida de la presente invención, el sulfonato de areno es un sulfonato de naftaleno condensado con formaldehído o una sal del mismo tal como se muestra en la Fórmula I.



en donde

R^1 es independientemente hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, un mono- di- o tri-alquil C_1 - C_4 -amonio o un resto mono-, di- o tri-hidroxi-alquil C_1 - C_4 -amonio;

- 5 R^2 es independientemente hidrógeno, un alquilo C_1 - C_{30} de cadena lineal o ramificada, o un grupo alqueno y puede estar presente en cualquier posición, y en múltiples posiciones, en el resto naftaleno.

Los n grupos muestran la repetición de las unidades de monómero. Cada uno de los n es en promedio de 1-25.

10 Como puede verse por lo anterior, el sulfonato de naftaleno condensado con formaldehído puede también proporcionarse en forma de una sal, y ejemplos de sales adecuadas incluyen sales de metales alcalinos tales como sales de sodio, potasio y de metales alcalinotérreos tales como magnesio y calcio, sales de aminas tales como monometilamina, dimetilamina y trietilamina. Sales de sodio son particularmente preferidas. Ejemplos de sales de sodio disponibles comercialmente de sulfonatos de naftaleno condensados con formaldehído incluyen Tersperse™ 2001, Tersperse™ 2100, Tersperse™ 2105 y Tersperse™ 2158, disponibles de Huntsman, la gama Tamol™ NH, NN disponible de BASF. Sales de otros sulfonatos de areno condensados con formaldehído incluyen la sal sódica de fenol condensado con formaldehído (gama Tamol™ PP, DN disponible de BASF), sal sódica de cresol condensado con formaldehído (Dispersogen™ 1494 y Rapidaminreserve™ CL disponible de Clariant).

15 También puede verse que el sulfonato de naftaleno condensado con formaldehído y - cuando $R^2 =$ alquilo C_1 - C_6 , se puede proporcionar como un sulfonato de "alquil"-naftaleno condensado con formaldehído. Ejemplos de grupos alquilo adecuados incluyen, por lo tanto, metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y sec-butilo. Sulfonatos de alquilnaftaleno se prefieren particularmente en el contexto de la presente invención y, por lo tanto, en una realización preferida, el sulfonato de areno condensado con formaldehído es una sal sódica de alquilnaftaleno condensado con formaldehído que tiene un peso molecular medio de 300 a 2.000, preferiblemente de 400 a 1.000 y lo más preferiblemente de 500 a 750. Ejemplos de sales sódicas de alquilnaftaleno condensado con formaldehído que están disponibles comercialmente incluyen Morwet™ D-425, Morwet™ D-400, Morwet™ D-809 disponible de AkzoNobel; Tersperse™ 2425 y Tersperse™ 2020 disponible de Huntsman; y Supragil™ MNS-90 y MNS-425 disponible de Rhodia. Una vez más, la concentración del dispersante en la composición puede variar dependiendo, por ejemplo, de la naturaleza física exacta de la composición. Típicamente, el dispersante estará presente entre 0,1% y 40% p/p, más preferiblemente entre 1% y 25% p/p, incluso más preferiblemente entre 2,5% y 10% p/p.

20 La composición herbicida sólida de la presente invención es, efectivamente, un concentrado que se diluye en un medio acuoso antes de su uso. El agente acidificante está, por lo tanto, presente en la composición sólida a una concentración que proporciona un pH de 2 a 6, más preferiblemente de 2,5 a 5 con respecto a la composición herbicida sólida diluida. Por lo tanto, se puede apreciar que la naturaleza real del agente acidificante no es relevante para la invención - de hecho podría utilizarse una amplia gama de ácidos sólidos y/o líquidos. Ejemplos particularmente adecuados, no limitantes, incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido fumárico, ácido láctico y ácido fosfórico. Ingredientes activos adicionales que de por sí son de carácter ácido pueden actuar también como agentes acidificantes, ejemplos de los cuales incluyen dicamba, 2,4-D, glifosato y glufosinato. En una realización particularmente preferida, el agente acidificante es ácido cítrico. Además, se puede apreciar que la concentración real del agente acidificante en la composición herbicida sólida puede variar - en función de la naturaleza de, por ejemplo, los otros componentes en la composición, y los diluyentes que se utilicen. Típicamente, el agente acidificante está presente entre 0,01% p/p y 15% p/p, más preferiblemente entre 0,5% p/p y 5% p/p.

25 La composición herbicida sólida puede comprender, además, un soporte inerte, ejemplos de los cuales incluyen, pero no se limitan a tierras minerales tales como sílices, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, arcilla de atapulgita, piedra caliza, creta, loess, arcilla, dolomita, bentonita, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, ladrillo, piedra pómez, pirofilita, cloruro de potasio, magnesia, mica, óxido de hierro, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de antimonio, criolita, vermiculita, cal calcinada, aljez, perlita, yeso, sulfato de calcio, almidón, talco, mazorcas de maíz

5 molidas, cáscaras de cacahuetes molidas, azúcares (tales como lactosa o fructosa), zeolitas, cloruro sódico, sulfato de sodio, silicato de sodio, borato de sodio, carbonato sódico, bicarbonato de sodio, sulfato de magnesio, sulfato de calcio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes tales como sulfato de amonio, hidrógeno-sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, tiourea y urea, productos de origen vegetal tales como
 5 harinas de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa, atapulgitas, montmorillonitas, micas, vermiculitas, sílices sintéticas y silicatos sintéticos de calcio, y mezclas de los mismos. De manera adecuada, la carga puede estar presente en la composición sólida a partir de 1% a 90% p/p.

10 La composición herbicida sólida de la presente invención también puede contener diversos ingredientes opcionales conocidos por personas expertas en la técnica. Por ejemplo, pueden incluirse agentes auxiliares tales como aglutinantes, adyuvantes, agentes humectantes, coadyuvantes de la desintegración, agentes de desempolvado, estabilizadores, agentes tensioactivos, colorantes y similares ingredientes opcionales. Tensioactivos empleados
 15 habitualmente en la tecnología de formulación se describen, entre otros, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood N.J., 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, Munich, 1981 y M. y J. Ash, "Encyclopaedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-1981. Además, en o dentro de la composición herbicida sólida también pueden estar presentes otros plaguicidas (p. ej., herbicidas, insecticidas, fungicidas, reguladores del crecimiento) y/o protectores de herbicidas. Por lo tanto, en un aspecto de la invención, la composición herbicida comprende, además, uno o más herbicidas
 20 adicionales seleccionados del grupo consistente en herbicidas de sulfonilurea (p. ej., amidosulfuron, bensulfuron-metilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinosulfuron, flazasulfuron, flupirsulfuron-metil-sodio), formasulfuron, halosulfuron-metilo, yodosulfuron-metil-sodio, nicosulfuron, primisulfuron-metilo, prosulfuron, rimsulfuron, triasulfuron, trifloxisulfuron-sodio y tritosulfuron), herbicidas de triazina, p. ej. (ametrina, atrazina, cianazina, prometrina, simazina y terbutilazina) y de herbicidas de auxinas (p. ej., dicamba, 2,4-D) o una sal agroquímicamente aceptable de los mismos.

25 En una realización particularmente preferida, la composición herbicida sólida es un gránulo extrudido. Gránulos de este tipo tienen típicamente un tamaño de partícula en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 mm, en particular entre aproximadamente 0,25 y aproximadamente 20 mm, y más particularmente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 15 mm. En otra realización, la composición sólida se produce por secado por pulverización o granulación en lecho fluido.

30 Tal como se mencionó, la composición herbicida sólida de la presente invención se diluirá antes de su uso. Típicamente, esta dilución tendrá lugar en un "tanque de pulverización" - en el que pueden añadirse componentes adicionales (p. ej., fertilizantes, otros plaguicidas, acondicionadores de agua, adyuvantes, etc.). Una cantidad controladora de malas hierbas del producto diluido será aplicada entonces a un lugar.

Por lo tanto, la presente invención proporciona además todavía un método para controlar malas hierbas en un lugar, que comprende:

- 35 (i) diluir la composición herbicida sólida de la presente invención;
 (ii) aplicar al lugar una cantidad controladora de malas hierbas de la composición herbicida diluida.

40 La persona experta apreciará que la expresión "cantidad controladora de malas hierbas" variará y dependerá, por ejemplo, de la naturaleza de las malas hierbas a controlar, del momento de la aplicación y de las condiciones ambientales. Por lo general, una "cantidad controladora de malas hierbas" será de 50 a 500 g/ha de mesotriona. El término "lugar" se utiliza para dar a entender cualquier lugar en donde pueden crecer malas hierbas - típicamente un campo. El lugar también puede comprender plantas de cultivo, por ejemplo maíz, caña de azúcar y/o plantas de soja, en caso necesario modificando la planta de cultivo para que sea resistente a la composición herbicida que se aplica. La composición herbicida diluida se puede aplicar al lugar como una aplicación de antes del brote (es decir, antes de que la mayoría de las malas hierbas emerjan de la tierra) y/o como una aplicación después del brote (es decir, después de que la mayoría de las malas hierbas emerjan de la tierra).
 45

Ejemplos.

50 Se lleva a cabo un experimento comparativo para mostrar la ventaja que tiene la composición herbicida sólida de la presente invención en comparación con las reseñadas en la técnica (p. ej., documento WO2007/133522). Gránulos dispersables en agua (WDG) se preparan de acuerdo con la información proporcionada en la tabla que figura más adelante. Los WDGs se almacenan a continuación en un horno termostático a una temperatura dada durante un período de tiempo dado (información proporcionada en la tabla). El contenido de mesotriona en los gránulos

dispersables en agua antes y después del almacenamiento se determina cuantitativamente por cromatografía líquida, y la velocidad de descomposición de cada uno de los gránulos dispersables en agua se calcula a partir de la fórmula siguiente para evaluar el cambio con el tiempo. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla.
 Velocidad de descomposición (%) = $\{(X-Y)/X\} \times 100$

5 X: contenido inmediatamente después de la preparación

Y: contenido después de almacenamiento

Ejemplo 1.

Componente	Comp* (comparativo)	A	B (comparativo)	C
Mesotriona	5	5	5	5
Sulfato de sodio anhidro	30	30	30	30
Lignosulfonato de calcio	5	/	5	/
Alquilnaftalensulfonato de sodio (Morwet™ IP)	1	1	1	1
Bentonita de calcio	59	59	57	57
Condensado de alquilnaftalen-sulfonato de sodio (Morwet™ D-425)	0	5	0	5
Ácido cítrico	0	0	2	2
	100	100	100	100
pH (al 1% en agua)	4,0	4,0	3,5	3,5
% p/p de pérdida de Mesotriona (2 semanas a 54°C)	15,7	7,8	4,6	2,8

* Gránulo "Comp" se refiere a uno similar al descrito en el documento WO2007/133522.

10 Estos resultados demuestran que mesotriona es significativamente más estable químicamente en gránulos que contienen el condensado de alquilnaftalen-sulfonato con formaldehído.

Ejemplo 2.

En este ejemplo se introducen en la composición otros ingredientes activos que pertenecen en este caso a la clase de sulfonilurea. El contenido de mesotriona en los gránulos dispersables en agua antes y después del almacenamiento se determina utilizando el método analítico arriba descrito.

15 Un "gránulo de lecho fluido" se prepara de acuerdo con la siguiente receta. Una suspensión acuosa que contiene los ingredientes descritos a continuación se muele en un molino de perlas y se pulveriza en una torre de granulación, en donde la suspensión se seca mediante la inyección de aire caliente.

Componente	D (comparativo)	E
	% (p/p)	% (p/p)
Mesotriona	45	45
Prosulfuron	4,5	4,5
Nicosulfuron	9	9
Lignosulfonato de sodio	20	-
Sal sódica de condensado de alquilnaftalensulfonato (Morwet™ D-425)	-	20
Ácido cítrico	2	0
Silicato de aluminio	Resto	Resto
pH (disolución al 1% en agua)	3,8	3,5
% p/p de pérdida de Mesotriona después de 3 meses a 45°C	13%	2%

Estos resultados demuestran que un alquilnaftalen-sulfonato condensado con formaldehído mejora la estabilidad química de mesotriona en el gránulo producido con la tecnología de lecho fluido y que contiene más de un compuesto herbicida.

REIVINDICACIONES

1. Una composición herbicida sólida, que comprende: -
 - i. mesotriona;
 - ii. al menos un sulfonato de areno condensado con formaldehído; y
 - iii. un agente acidificante.
- 5
2. Una composición herbicida sólida de acuerdo con la reivindicación 1, que es un gránulo humectable.
 3. Una composición herbicida sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el areno es un alquilnaftaleno.
 4. Una composición herbicida sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde un agente acidificante es ácido cítrico y/o ácido fosfórico.
- 10
5. Una composición herbicida sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende, además, al menos un herbicida adicional seleccionado del grupo que consiste en herbicidas de sulfonilurea, herbicidas de triazina y herbicidas de auxina.
 6. Un método para controlar malas hierbas en un lugar, que comprende:
 - (i) diluir la composición herbicida sólida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones previas; y
 - (ii) aplicar al lugar una cantidad controladora de malas hierbas de la composición herbicida diluida.
- 15
7. Uso de un sulfonato de areno condensado con formaldehído para estabilizar químicamente mesotriona en una composición herbicida sólida.