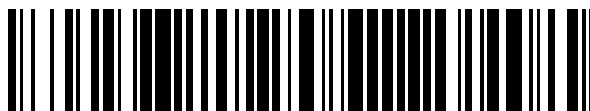


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 877**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/90** (2006.01)

**A01N 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2012 PCT/US2012/043514**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2012 WO12177851**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2012 E 12802946 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2723175**

54 Título: **Gránulos de herbicida con adyuvante incorporado**

30 Prioridad:

**22.06.2011 US 201161499887 P**

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

**31.07.2017**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 Zionsville Road  
Indianapolis, Indiana 46268, US**

72 Inventor/es:

**DAVE, HITESHKUMAR;  
LIU, LEI;  
OUSE, DAVID G.;  
MANN, RICHARD K.;  
BOUCHER, RAYMOND E.;  
SHATLEY, DEBORAH G.;  
OGAWA, TOSHIYA y  
HAACK, ALAN E.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 627 877 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 de herbicida con adyuvante incorporado

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a gránulos que contienen un herbicida activo de malezas y un adyuvante no derivado del petróleo incorporado que es al menos uno de aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de lino, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo y aceite de tung y ésteres C1-C10 de los mismos. Dichos gránulos presentan una mejor eficacia herbicida sobre las malas hierbas en aplicaciones de arrozales inundados.

**10 Antecedentes de la invención**

Las formulaciones de agroquímicos generalmente están diseñadas en base a las necesidades del cliente y las propiedades fisicoquímicas de los ingredientes activos tales como, por ejemplo, la solubilidad del principio activo en agua o en disolventes no acuosos. Hay dos categorías principales de formulaciones, formulaciones sólidas y formulaciones líquidas.

15 Los productos de gránulos (GR) que contienen ingredientes agrícolas activos representan una clase de formulaciones sólidas que son ampliamente utilizadas debido a su seguridad de manejo en comparación con las formulaciones líquidas y las ventajas que ofrecen en cuanto al ahorro en embalaje y transporte. Las formulaciones de gránulos son similares a las formulaciones en polvo o polvo fino excepto que las partículas de los gránulos son más grandes (tamaño medio de partícula generalmente mayor de unos 100 micrómetros) que las partículas de polvos o polvos finos (tamaño medio de partícula generalmente menos de 100 micrómetros) y por lo tanto, presentan un riesgo respiratorio menor. Los productos de gránulos se producen generalmente a partir de polvos y pueden usarse para el control de los insectos, malas hierbas, hongos patógenos y nemátodos y se utilizan a menudo en el suelo y ambientes acuáticos. Debido al peso de la partícula, los gránulos usados en aplicaciones aéreas pueden presentar un riesgo reducido de desviación fuera del objetivo comparado con las aplicaciones de aspersión aérea de líquidos.

25 Los ingredientes activos, en forma de sólidos o líquidos, pueden ser formulados como gránulos e incluyen insecticidas, herbicidas, fungicidas, nematocidas, y reguladores del crecimiento vegetal. Las formulaciones de gránulos contienen generalmente una cantidad relativamente pequeña del ingrediente activo, puesto que los gránulos con frecuencia no son diluidos más con un disolvente portador tal como el agua antes de su uso, sino que en cambio son aplicados directamente al área de interés, como por ejemplo, suelo o agua. Una vez aplicado, el ingrediente activo contenido en el gránulo se libera en el área de aplicación, por lo general con la exposición al agua.

35 Gránulos agrícolas que contienen ingredientes activos también pueden contener ingredientes sólidos inertes que sirven como un diluyente y/o vehículo y pueden también ayudar a mantener los gránulos en un estado estable y sólido. Estos ingredientes inertes sólidos pueden incluir, por ejemplo, arcillas, almidones, sílices, sulfatos, cloruros, lignosulfonatos, carbohidratos tales como dextrinas, celulosas alquiladas, gomas de Xantano y gomas de semilla de algarrobo y polímeros sintéticos tales como alcoholes de polivinilo, poliácridatos de sodio, óxidos de polietileno, polivinilpirrolidonas y polímeros de urea/formaldehído tal como PergoPak M® (marca registrada de Albemarle Corporation). El ingrediente(s) activo(s) contenido(s) en un gránulo puede ser derretido en un líquido, disuelto en un disolvente o dispersado en un líquido, que luego se rocía sobre o es absorbido por los ingredientes inertes sólidos. En ausencia de ingredientes inertes sólidos eficaces, los gránulos secos pueden ser físicamente inestables y, en el caso de partículas sólidas, descomponerse lentamente formando un polvo fino o un polvo o, en el caso de gránulos que contienen adyuvantes líquidos incorporados, descomponerse lentamente formando grandes gotas de líquido como resultado de la maduración de Ostwald. Muchos ingredientes inertes sólidos utilizados en formulaciones de gránulos agrícolas generalmente tienen buena solubilidad o dispersabilidad en el agua.

45 Los adyuvantes son importantes componentes de los gránulos y se definen como sustancias que pueden aumentar la actividad biológica del ingrediente activo, pero en sí mismas no son significativamente biológicamente activas. Los adyuvantes ayudan a la eficacia del ingrediente activo tal como, por ejemplo, mediante la mejora de la entrega y la absorción de un herbicida en una planta de maleza objetivo lo que conduce a la mejora del control biológico.

50 Los adyuvantes, en forma de sólidos o líquidos, se pueden añadir directamente a un producto agrícola formulado, tal como un granulado, para proporcionar un rendimiento mejorado del producto cuando se aplica. Adyuvantes corrientemente utilizados pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos, esparcidores, aceites y disolventes derivados del petróleo y de las plantas, y agentes humectantes. Ejemplos de los adyuvantes utilizados corrientemente incluyen pero no se limitan a, el aceite de parafina, aceites de aerosol hortícolas (por ejemplo, aceite de verano), aceite de semilla de colza metilado, aceite de soja metilado, aceite vegetal muy refinado, ésteres de ácidos grasos de polioli, ésteres polietoxilados, alcoholes etoxilados, polisacáridos de alquilo y mezclas, etoxilatos de amina, etoxilatos de éster de ácidos grasos de sorbitano, ésteres de polietilenglicol, tensioactivos basados en organosiliconas, terpolímeros de etileno acetato de vinilo, y ésteres de fosfatos de alquilarilo etoxilados. Estos y otros adyuvantes se describen en el "**Compendium of Herbicide Adjuvants, 9ª edición**," editado por Bryan Young, Department of Plant, Soil and Agricultural Systems, Southern Illinois University MC-4415, 1205 Lincoln Drive, Carbondale, Illinois

62901, que está disponible para su inspección en internet en <http://www.herbicide-adjuvants.com/>.

El término "adyuvante incorporado" se refiere a uno o más adyuvantes que se han añadido a una formulación particular, tal como un gránulo o formulación líquida, en la etapa de fabricación del producto, en lugar de en el punto de uso del producto tal como, por ejemplo, a una solución de rociado. El uso de adyuvantes incorporados simplifica el uso de productos agroquímicos para el usuario final al reducir el número de ingredientes que deben medirse y aplicarse individualmente.

El arroz es un cultivo de cereal importante en muchas partes del mundo y se cultiva tanto bajo condiciones húmedas como secas. El control de malezas en el arroz es muy importante para mantener altos niveles de productividad agrícola. El uso de gránulos de herbicida para el control de la maleza en los arrozales inundados es una práctica agronómica muy común en muchas regiones de cultivo de arroz. Se necesitan productos de herbicidas granulados nuevos que ofrezcan un rendimiento mejorado en comparación con los productos actuales.

Cihalofop-butilo, ácido (2R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi]propanoico (CAS #122008-78-0), es un miembro de la clase de herbicidas de los ácidos ariloxifenoxipropiónicos que se conocen en la técnica como los herbicidas *fop* y que se utilizan para controlar las malas hierbas gramíneas en el arroz. Cihalofop-butilo se comercializa como el herbicida Clincher® (marca registrada de Dow AgroSciences LLC) y se vende en formulaciones de gránulos (GR), aceite en agua (EW) y concentrado emulsionable (EC) y muestra buena selectividad al arroz cuando se utiliza en aplicaciones tanto en tierras secas como en arrozales inundados. Composiciones que pueden comprender el cihalofop y opcionalmente también un adyuvante o vehículo aceptable en la agricultura se describen en el documento de patente de Estados Unidos US 2011/0098181 A1.

Las formulaciones comerciales de gránulos de cihalofop-butilo existentes contienen ingredientes inertes sólidos tales como el cloruro de potasio, arcilla o almidón combinados con adyuvantes incorporados derivados del petróleo tales como, por ejemplo, disolventes aromáticos. Estos adyuvantes incorporados consisten en un máximo de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 por ciento en peso en relación con el peso total del granulado de cihalofop-butilo en los productos actualmente comercializados. El uso de adyuvantes incorporados a base de petróleo en productos actuales de gránulos puede limitar el rendimiento biológico del herbicida de cihalofop-butilo debido a un efecto coadyuvante de herbicida mínimo.

La presente invención proporciona una mejora a los gránulos que contienen herbicidas activos contra las gramíneas mediante el uso de adyuvantes incorporados que no se derivan del petróleo y de esta forma ofrecen una eficacia herbicida mejorada sobre las malezas en aplicaciones en los arrozales inundados.

### Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un herbicida granulado que contiene un adyuvante incorporado que comprende:

a) un herbicida de un ácido ariloxifenoxipropiónico que comprende, con respecto a la composición total, de 5 gramos de ingrediente activo por kilogramo (g/ia/kg) a 50 g/ia/kg;

b) un adyuvante incorporado no derivado del petróleo que es al menos uno de aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semillas de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de semillas de lino, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, y aceite de tung, y ésteres C1-C10 de los mismos que comprende, con respecto a la composición total, de 20 g/kg a 200 g/kg;

c) un vehículo sólido soluble en agua que comprende, con respecto a la composición total, de 700 g/kg a 950 g/kg; y

d) un tensioactivo que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/kg a 50 g/kg;

en donde la relación en peso del herbicida al adyuvante incorporado no derivado del petróleo es de 1:3 a 1:40.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para controlar la vegetación indeseable en un medio acuático que comprende la difusión o adición del herbicida granular a un medio acuático tanto antes de la aparición como después de la aparición de la vegetación indeseable.

### Descripción detallada de la invención

Los ingredientes activos agrícolas que tienen solubilidad baja en el agua a veces pueden ser difíciles de aplicar efectivamente a los cultivos para eliminar las plagas. Esta situación es especialmente difícil cuando los ingredientes activos no se aplican directamente al follaje de la planta tal como, por ejemplo, cuando se utilizan productos granulados herbicidas para controlar las malezas en arrozales inundados. El herbicida granulado aplicado a los arrozales inundados normalmente se añade directamente al agua en el arrozal y tienen muy poco contacto directo con el follaje de la planta durante la aplicación. El cihalofop-butilo es un ingrediente activo herbicida que cuando se aplica al agua como un gránulo, requiere el uso de un tratamiento adyuvante incorporado para proporcionar la entrega y captación necesarias del herbicida a la maleza objetivo para la expresión de niveles aceptables de control de malezas. Los gránulos de cihalofop-butilo que se comercializan actualmente para el control de malezas en los

arrozales inundadas contienen adyuvantes derivados del petróleo incorporados tales como, por ejemplo, disolventes aromáticos o aceites como el ftalato de ditridecilo.

Los gránulos de cihalofop-butilo que contienen los adyuvantes anteriores no derivados del petróleo incorporados tales como, por ejemplo, aceites de semillas de origen vegetal metilados y concentrados de aceite vegetal sorprendentemente se ha encontrado que ofrecen un control de las malezas mejorado en ambientes acuáticos tales como, por ejemplo, los arrozales inundados cuando se compara en base a un gramo de ingrediente activo por hectárea (gia/ha) con los gránulos de cihalofop-butilo que contienen adyuvantes derivados del petróleo. El control de malezas mejorado es dependiente de la relación en peso del ingrediente activo del herbicida al adyuvante no derivado del petróleo incorporado contenido en el gránulo.

10 El gránulo de la presente invención comprende un ingrediente activo herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico, un adyuvante no derivado del petróleo incorporado como se definió anteriormente, un vehículo sólido soluble en agua y un tensioactivo.

15 El ingrediente activo herbicida del ácido ariloxifenoxipropiónico de la presente invención puede incluir, pero no se limita a, cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo, metamifop, propaquizafop, quizalofop-P-etilo y quizalofop-P-tefurilo. Ingredientes activos herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiónico preferidos de la invención presente incluyen el cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo y metamifop. El ingrediente activo herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico de la invención presente comprende, con respecto a la composición total, de 5 gia/kg a 50 gia/kg, preferentemente de 10 gia/kg a 30 gia/kg.

20 El adyuvante no derivado del petróleo incorporado es al menos uno del aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> de estos aceites derivados de plantas tales como los aceites de semilla metilados como el sojato de metilo, estearato de 2-etil hexilo, oleato de n-butilo, y miristato de isopropilo, y dioleato de propilenglicol. El adyuvante incorporado no derivado del petróleo de la invención presente comprende, respecto de la composición total, de 20 g/kg a 200 g/kg, preferentemente de 50 g/kg a 180 g/kg y más preferiblemente de 50 g/kg a 150 g/kg.

25 Se ha encontrado inesperadamente que la relación de peso del ingrediente activo herbicida y el adyuvante incorporado no derivado del petróleo de la invención presente afecta la eficacia herbicida de los gránulos cuando se utilizan para controlar malas hierbas en un arrozal. La relación de peso del ingrediente activo herbicida y el adyuvante incorporado no derivado del petróleo ofrece mayor eficacia herbicida en el intervalo de 1:3 a 1:40 y más preferiblemente de 1:4 a 1:40.

30 El vehículo sólido soluble en agua de la presente invención puede incluir una o más de una sal de un ácido orgánico o inorgánico, un lignosulfonato, un carbohidrato, un fertilizante, una celulosa modificada soluble en agua, una goma natural y un polímero sintético. Sales convenientes de ácidos orgánicos o inorgánicos pueden incluir las sales de metales alcalinos, magnesio, calcio o amonio de ácidos inorgánicos y orgánicos tales como el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carbónico o ácido acético. Hidratos de carbono sólidos adecuados pueden incluir, por ejemplo, la glucosa, fructosa, sacarosa, trehalosa, lactosa y maltosa, dextrinas, almidones y almidones modificados solubles en agua. Celulosas modificadas adecuadamente pueden incluir, por ejemplo, celulosas alquiladas y carboxialquiladas solubles en agua. Gomas naturales apropiadas pueden incluir, por ejemplo, goma de guar, goma de Xantium y goma de semillas de guar y similares. Polímeros sintéticos apropiados pueden incluir, por ejemplo, alcoholes de polivinilos, poliacrilatos de sodio, óxidos de polietileno y polivinilpirrolidonas.

35 Vehículos sólidos solubles en agua preferidos de la presente invención pueden incluir sales de ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, el cloruro potásico, sulfato potásico, carbonato cálcico y sulfato sódico, fertilizantes tales como, por ejemplo, el sulfato amónico y la urea y lignosulfonatos tales como, por ejemplo, el lignosulfonato cálcico y lignosulfonato sódico. El vehículo sólido soluble en agua de la presente invención comprende, respecto de la composición total, de 700 g/kg a 950 g/kg.

40 El tensioactivo de la presente invención puede ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y puede ser empleado como agente de emulsión, agente humectante, agente de suspensión o para otros fines. Los tensioactivos utilizados convencionalmente en la técnica de la formulación y que también pueden ser utilizados en las formulaciones presentes se describen, entre otros, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998 y en "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1980-81. Agentes tensoactivos típicos incluyen las sales de alquil sulfatos, tales como el lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como el dodecibencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileno, tales como el etoxilato de nonilfenol-C18; productos de adición de óxido de alquileno de alcohol, tales como el alcohol tridecílico-etoxilato C16; jabones, tales como el estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como el dibutil-naftalenosulfonato de sodio; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato tales como el sulfosuccinato de di(2-etilhexil)sódico; ésteres de sorbitol, tales como el oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como el lauril cloruro de trimetilamónio; ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, tales como el estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de

propileno; sales de ésteres de monofosfato y dialquifosfato; y mezclas de los mismos. El tensioactivo de la invención presente comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/kg a 50 g/kg.

5 En un procedimiento típico para la preparación de los gránulos de la invención presente se prepara una fase oleosa homogénea del aceite mezclando el ingrediente activo herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico, el adyuvante incorporado no derivado del petróleo y el tensioactivo, opcionalmente con el uso de calefacción según sea necesario. La fase oleosa se combina con el vehículo sólido granular y se mezcla bien para proporcionar los gránulos de la invención presente.

Un ejemplo de un gránulo de herbicida de la invención presente que contiene un adyuvante incorporado no derivado del petróleo comprende:

- 10 a) un ingrediente activo herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico que comprende, con respecto a la composición total de 5 g/kg a 50 g/kg de cihalofop-butilo;
- b) un adyuvante incorporado no derivado del petróleo que comprende, con respecto a la composición total, de 20 g/kg a 200 g/kg de sojato de metilo;
- 15 c) un vehículo sólido granular soluble en agua que comprende, con respecto a la composición total, de 500 g/kg a 950 g/kg de cloruro de potasio; y
- d) un tensioactivo que comprende, con respecto a la composición total, de 1 g/kg a 50 g/kg de dioctil sulfosuccinato de sodio;

en donde la relación del peso del cihalofop-butilo al sojato de metilo es de 1:3 a 1:40.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para controlar la vegetación indeseable por la difusión o adición de los gránulos del herbicida de la invención presente en un medio acuático tal como un arrozal, estanques, lagos y arroyos para el control de la vegetación indeseada. En este aspecto, se aplica una cantidad de herbicida eficaz de los gránulos de herbicida a un área del agua para proporcionar un control adecuado de la vegetación indeseada. El gránulo de herbicida de la invención presente es particularmente útil para el control de malas hierbas gramíneas en arrozales inundados o campos y ofrece un rendimiento herbicida mejorado con relación a los productos de gránulos actuales que contienen adyuvantes derivados del petróleo y que se utilizan en arrozales inundados o campos.

25

Las formulaciones de gránulos pueden ser producidas mediante uno o más de los siguientes métodos de procesamiento: (1) granulación en cedazo, (2) aglomeración de la mezcla, (3) granulación por extrusión (4) granulación en lecho fluido o (5) granulación por pulverización y secado. Las propiedades fisicoquímicas del ingrediente activo y aditivos son importantes a considerar al elegir el proceso a utilizar. G. A. Bell y D. A. Knowles en, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations," D. A. Knowles, editor, (Kluwer Academic Publishers, 1998), páginas 41-114, describen los tipos de gránulos utilizados en formulaciones químicas agrícolas y proporcionan muchas referencias para la producción de estas formulaciones sólidas.

30

Además de las composiciones establecidas anteriormente, la invención presente también abarca composiciones que contienen uno o más ingredientes activos pesticidas adicionales, reguladores del crecimiento vegetal o protectores que se añaden a los gránulos de la invención presente. Estos ingredientes activos de pesticidas, reguladores del crecimiento de la planta y protectores pueden incluir uno o más de un herbicida, insecticida, fungicida, regulador del crecimiento vegetal o un protector del herbicida.

35

Herbicidas adecuados que pueden añadirse a los gránulos de la invención presente incluyen clodinafop-propargilo, cletodim, cicloxadim, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo + isoxidifen-etilo, pinoxaden, profoxadim, propaquizafop, quizalofop-P-etilo, quizalofop-P-tefurilo, setoxidim, tepraloxymid, tralcoxydim, ésteres y sales de 2,4-D, 2,4-MCPA, ésteres y sales de 2,4-MCPA, acetoclor, acifluorfen, alaclor, amidosulfurón, aminopiridil, aminotriazol, tiocianato de amonio, anilifos, azimsulfurón, benfuresate, bensulfurón-metilo, bentazona, bentazona-sodio, bentiocarb, benzobiciclon, benzofenap, bifenox, bispiribac-sodio, bromobutide, butaclor, cafenstrol, carfentrazona-etilo, clorimurón, clorprofam, cinosulfurón, clomazona, clomeprop, clopiralid, cloransulam-metilo, ciclosulfamurón, cumilurón, daimurón, diclosulam, diflufenican, dimepiperato, dimetametrina, diquat, ditiopir, EK2612, EPTC, esprocarb, ET-751, etoxisulfurón, etbenzanid, fenoxasulfona, fentrazamida, flazasulfurón, florasulam, fluzafop, flucetosulfurón, flufenacet, flufenpir-etilo, flumetsulam, flumioxazin, flupirsulfurón, fluoroxipir, ésteres y sales de fluoroxipir, fomesafen, foramsulfurón, glufosinato, glufosinato-P, glifosato, halosulfurón-metilo, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, imazosulfurón, indanofan, ioxinil, ipfencarbazona, MCPB, mefenacet, mesosulfurón, mesotriona, metazosulfurón, metolaclo, metosulam, metsulfurón, molinato, monosulfurón, MSMA, ortosulfamurón, orizalin, oxadiargilo, oxadiazon, oxaziclomefona, oxifluorfen, pendimetalina, penoxsulam, pentoxazona, petoxamid, picloram, piperofos, pretilaclor, primisulfurón, prohexadiona cálcica, propaclor, propanil, propisoclor, propirisulfurón, prosulfurón, pirabuticarb, piraclonil, pirazogilo, pirazolinato, pirazosulfurón etilo, pirazoxifen, piribenzoxim, piridato, piriftalid, piriminobac-metilo, pirimisulfan, piroxsulam, quinoalamina, quinclorac, S-3252, simazina, simetrina, s-metolaclo, sulcotriona, sulfentrazona, sulfosato, tefuriltriona, teniclor, tiazopir, thiobencarb, ésteres y sales de triclopir, triafamone, trifluralina, trinexapac-etilo, tritosulfurón y compuestos de las

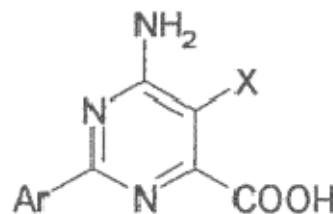
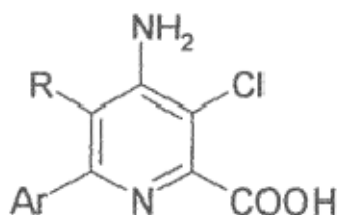
40

45

50

55

siguientes estructuras genéricas y sus derivados como se divulga en los documentos de patente de Estados Unidos. N° US7.314.849 B2 y US7.300.907 B2



5 donde Ar es un grupo fenilo polisustituido y R es H o halo y X es halo. Herbicidas especialmente adecuados que pueden añadirse a los gránulos de la invención presente incluyen pinoxulam y bensulfuron-metilo

10 Insecticidas adecuados que podrían agregarse a los gránulos de la presente invención incluyen abamectina, acefato, acetamidrid, acrinatrin, *alfa*-cipermetrina, *alfa*-endosulfán, azadiractina, azinfos-etilo, azinfos-metilo, bendiocarb, benfuracarb, bensultap, *beta*-ciflutrina, *beta*-cipermetrina, bifentrina, bufencarb, buprofezin, butacarb, cadusafos, carbaril, carbofurano, carbosulfan, cartap, clorhidrato de cartap, clorantraniliprol, clorfenapir, clorfenvinfos, ciorfluazuron, clormefos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, cromafenoazida, clotianidin, ciantraniliprol, ciflutrin, cihalotrina, cipermetrina, deltametrina, diazinon, dicrotofos, diflubenzurón, dimetoato de dinotefurán, disulfotón, emamectina, benzoato de emamectina, endotion, endosulfán, endrin, EPN, esfenvalerato, etafos, etiofencarb, etiión, etiprol, etoato-metilo, etofenprox, fenamifos, fenazaflor, fenetacarb, fenitrotión, fenobucarb, fenpropatrín, fensulfotión, fentión, fentión-etilo, fenvalerato, fipronil, flonicamid, flubendiamida, flucitrinato, fonofos, fufenozida, furatiocarb, *gamma* cihalotrina, *gamma*-HCH, halfenprox, halofenozida, heptenofos, hiqincarb, imidacloprid, indoxacarb, isazofos, isobenzan, isocarbofos, isofenfos, isofenfos metilo, isoprocarb, isotioato, isoxation, kinopreno, lambda-cihalotrina, lepimectin, lufenurón, malatión, metamidofos, metomilo, metoxifenoazida, mevinfos, mexacarbato, milbemectina, monocrotofos, nitenpiram, novaluron, ometoato, oxamil, oxidemetón-metilo, oxideprofos, oxidisulfotón, paratión, metil paratión, penflurón, permetrina, fentoato, forte, fosalona, fosfolan, fosmet, fosfamidón, pirimetafos, pirimicarb, pirimifos etilo, pirimifos-metilo, primidofos, profenofos, proflutrin, promecarb, propafos, propoxur, protiofos, pimetrozina, pirafuprol, piridail, pirifluquinazon, piriprol, piriproxifen, espinetoran, espinosad, espirotetramat, sulfoxatlor, sulprofos, *tau*-fluvalinato, tebufenoazida, tebufenpirad, teflubenzurón, teflutrina, tetrametilflutrina, *teta*-cipermetrina, tiacloprid, tiametoxam, ticofos, tiociclam, tiociclam oxalato, tiodicarb, tiometon, tiosultap, tiosultap disódico, tiosultap monosódico, turingiensin, tolfenpirad, triazofos, triflumuron y *zeta*-cipermetrina.

25 Fungicidas adecuados que podrían agregarse a los gránulos de la presente invención incluyen triciclazol, ftalida, carpropamida, piroquilón, diclocimet, fenoxanil, probenazol, isoprotiolano, iprobenfos, isotianil, tiadinil, kasugamicina, flutolanil, mepronil, pencicurón, polioxinas, validamicina, toclofos-metilo, boscalid, pentiopirad, tfluzamida, bixafen, fluopirán, isopirazan, propiconazol, difenoconazol, fenbuconazol, ipconazol, triadimefon, hexaconazol, azoxistrobina, metaminostrobin, orisastrobina, trifloxistrobina y acibenzolar-S-metilo. Algunos de estos fungicidas pueden no ser eficaces para el control de la enfermedad cuando se aplican con la aplicación de herbicida granulado debido a que los ciclos de crecimiento y propagación de la enfermedad fúngica pueden no coincidir con los ciclos de crecimiento de las semillas diana. El uso eficaz y el tiempo de aplicación de estos fungicidas pueden determinarse fácilmente por alguien de normal habilidad en la técnica.

35 Herbicidas adecuados más seguros que pueden agregarse a los gránulos de la invención presente incluyen benoxacor, benticarb, cloquintocet-mesilo, daimuron, diclormid, diclonon, dimepiperato, fenclorazol-etilo, fenclorina, flurazol, fluxofenim, furilazol, proteínas Harpin, isoxadifen-etilo, mafenpir dietilo, mafenato, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinil, R29148 y amidas del ácido N-fenil-sulfonilbenzoico.

40 Reguladores del crecimiento vegetal convenientes que podrían agregarse a los gránulos de la invención presente incluyen 2,4-D, 2,4-DB, IAA, IBA, naftalenoacetamida, ácido  $\alpha$ -naftalenacético, kinetina, zeatina, etefon, aviglicina, 1-metilciclopropeno (1-MCP), etefon, giberelinas, ácido giberélico, ácido abscísico, ancimidol, flurprimidol, mefluidida, paclobutrazol, tetciclacis, uniconazol, brassinolida, brassinolida-etilo y etileno.

45 Además de la composiciones y usos establecidos anteriormente, la presente invención también abarca la composición y el uso de estos gránulos de herbicida en combinación con uno o más ingredientes adicionales compatibles que pueden incluir, por ejemplo, uno o más ingredientes activos de productos agroquímicos, reguladores del crecimiento vegetal o herbicidas más seguros, tensioactivos, colorantes, fertilizantes y micronutrientes, reguladores de crecimiento y feromonas y cualquier otro ingrediente adicional que proporcione utilidad funcional, como, por ejemplo, estabilizadores, fragancias, antiespumantes y dispersantes.

Además de las aplicaciones de difusión, los gránulos de la invención presente opcionalmente pueden diluirse en un tanque de pulverización que contenga un vehículo acuoso y la mezcla acuosa resultante utilizarse para la aplicación

en pulverización para controlar las malezas.

Cuando las composiciones de la invención presente se utilizan en combinación con ingredientes activos adicionales las composiciones actualmente reivindicadas pueden ser formuladas con los ingredientes activos adicionales o ingredientes activos como mezclas de gránulos, que pueden mezclarse en un tanque con el ingrediente activo adicional o ingredientes activos para aplicaciones de pulverización o pueden aplicarse secuencialmente con el ingrediente activo adicional o ingredientes activos adicionales en aplicaciones de pulverizaciones separadas o aplicaciones de gránulos separadas.

Es generalmente deseable incorporar uno o más agentes tensoactivos en las mezclas en el tanque formadas con las composiciones de la invención presente cuando se utilizan junto con los ingredientes activos adicionales descritos en este documento. Tales agentes tensoactivos pueden emplearse ventajosamente tanto en composiciones sólidas como líquidas, especialmente aquellas destinadas a ser diluidas con el vehículo antes de la aplicación. Los agentes tensoactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y pueden ser empleados como agentes emulsificantes, agentes humectantes, agentes de suspensión o para otros fines. Los tensoactivos utilizados convencionalmente en la técnica de la formulación y que también podrán ser utilizados en las formulaciones presentes se describen, entre otros, en "McCutcheon Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood, Nueva Jersey, 1998 y en la "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical publishing Co., Nueva York, 1980-81. Agentes tensoactivos típicos incluyen las sales de alquil sulfatos, tales como lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como el dodecylbencenosulfonato de calcio; productos de adición de óxido de alquilfenol-alquileo, tales como el etoxilato de nonilfenol-C<sub>18</sub>; productos de adición de óxido de alquileo de alcohol, tales como el alcohol tridecílico-etoxilato C<sub>16</sub>; jabones, tales como el estearato sódico; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como el dibutil-naftalenosulfonato sódico; ésteres de dialquilo de sales de sulfosuccinato tales como el sulfosuccinato de di(2-etilhexil)sódico; ésteres de sorbitol, tales como el oleato de sorbitol; aminas cuaternarias, tales como el lauril cloruro de trimetilamónio; ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol, tales como el estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de monofosfato y dialquifosfato.

#### Ejemplo 1 Preparación de gránulos de la invención presente

Gránulos de núcleo de cloruro potásico (KCl) se obtuvieron de Nippon Kayaku Co., Ltd. (Japón) y se utilizaron como se recibieron. Cihalofop-butilo, sojato de metilo y poliglicol 26-2 (Dow Chemical) se funden juntos en un matraz por medio de un baño de agua caliente controlado a 60-65° C para dar una fase de aceite líquida homogénea. Después, la cantidad de gránulos de núcleo de KCl requerida, se añade a la fase de aceite líquida. Los gránulos de núcleo de KCl y la fase oleosa se mezclan completamente para asegurar la absorción uniforme de la fase oleosa fundida en los gránulos de núcleo de KCl para proporcionar el gránulo A de la tabla 1.

Tabla 1. Composición de gránulos de la presente invención

Ingredientes	Gránulo A
	% En peso
Cihalofop-butilo	1,8
Sojato de metilo	11,5
Poliglicol 26-2	0,5
Cloruro potásico	86,2

#### Ejemplo 2

Uso de gránulos de la invención presente para el control de malezas en arrozales simulados

Preparación del arrozal simulado: se agregaron dos kg de suelo mineral y 500 ml de agua destilada al contenedor (4,163 l (1,1 galones), 15 cm de alto x 20,55 cm. de diámetro, contenedor redondo de HDPE; para los propósitos del tratamiento, el área de la superficie se calcula como de 331cm<sup>2</sup> (con 1 hectárea equivalente a 10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>) y se mezclaron muy bien con una espátula durante unos 5 minutos para crear una mezcla de barro suave. Una vez que se mezcla el barro, se hace un surco de 3 cm por el medio del recipiente al cual se añaden 18 g (0,6 onzas) de Osmocote® (marca registrada de The Scotts Company LC o sus afiliados; 17:6:10 N:P:K). El surco se sella después para mantener el Osmocote® por debajo de la superficie del suelo.

Propagación de las plantas

Plantas de maleza, sprangletop chino, *Leptochloa chinensis* (LEFCH): en un recipiente pequeño, se mezclan 80 gramos de suelo mineral con 40 mililitros (ml) de agua destilada para hacer una papilla viscosa. Se añade ¼ de

- cucharilla de té (2-4000) de semillas de *Leptochloa* a la papilla y se mezcla bien para distribuir uniformemente la semilla. Aproximadamente 3 gramos de esta papilla se colocan encima del lodo preparado a un lado de cada contenedor y se reparten finamente como una banda de 1-2 cm a través del recipiente. Esto rinde de 25-50 plantas por recipiente. Se utiliza envoltorio transparente para cubrir los contenedores actuando como un terrario. El envoltorio es mantenido en su sitio con cinta adhesiva hasta que germinan las semillas de *Leptochloa*, aproximadamente 5 días. Los contenedores cubiertos se mantienen en el invernadero a una temperatura constante de 18 a 22° C. y 50 a 60% de humedad relativa. La luz natural fue suplementada con lámparas de halogenuros metálicos de 1000 vatios en el techo con una iluminación media de 500 microeinsteins ( $\mu\text{E}$ )  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$  de radiación fotosintéticamente activa (PAR). La duración del día fue de 16 horas.
- 5
- 10 Planta de maleza, hierba de establo, *Echinochloa crus-galli* (ECHCG): una vez que ha germinado la semilla de sprangletop, se hace una depresión poco profunda en el barro paralela a la de sprangletop. La semilla de la hierba de establo es distribuida a lo largo de este surco y luego se cubre con arena blanca. Esto rinde aproximadamente de 20 a 30 plantas por recipiente. En esta etapa, el material de la planta es regado por la parte superior con agua destilada y mantenido muy húmedo. Los recipientes se mueven a un invernadero más cálido donde la temperatura se mantiene a de 26 a 28° C con los mismos parámetros de iluminación como se describieron para el sprangletop chino.
- 15
- Planta de cultivo: arroz de arrozal, *Oryza sativa subsp. japonica* variedad M202 (ORYSJ): el mismo día que se siembra la hierba de establo, el arroz se siembra también directamente en el barro del recipiente, siguiendo la misma metodología. Se hace una depresión poco profunda en el barro paralela a la del sprangletop chino y la hierba de establo y la semilla se dispersan a lo largo de este surco cubierto después con arena blanca. Esto también debería generar aproximadamente de 5-8 plantas por maceta.
- 20
- Las plantas se dejan crecer hasta alcanzar 6-8 cm de altura en unos 8 días.
- Inundaciones y métodos de aplicación del arrozal para las evaluaciones de los herbicidas
- Una vez que las plantas han alcanzado el tamaño adecuado (el estado de crecimiento de las distintas especies varió de 2 a 4 hojas) los contenedores se inundan con agua destilada a una profundidad de 3 cm, dejando 1-2 cm de la planta sobre la superficie. Los tratamientos herbicidas se aplican directamente al agua del arrozal como formulaciones granulares o líquidas a tasas ajustadas al área de la superficie. Los tratamientos fueron replicados 2-3 veces. A intervalos se realizó la evaluación de la lesión visual porcentual y el control de malezas sobre una escala de 0 a 100% comparado con las plantas control no tratadas (donde 0 es igual a ninguna lesión o control y 100 es igual a la muerte completa de la planta).
- 25
- 30 Tabla 2 Tolerancia de cultivos y control de maleza porcentual con gránulos de cihalofop-butilo de la presente invención 14 días después de la aplicación en una prueba de arrozal simulado en el invernadero
- LEFCH = Sprangletop chino, *Leptochloa chinensis*
- ECHCG = Hierba de establo, *Echinochloa crus-galli*
- 35 <sup>2</sup>XGA-2444 es una formulación de gránulo de KCl que contiene 18 g/kg de cihalofop-butilo y 115 g/kg del adyuvante ftalato de ditridecilo derivado del petróleo (Clincher® 1 kg de Nippon Kayaku Co., Ltd de Japón)
- <sup>3</sup>Clincher® CA (marca registrada de Dow AgroSciences LLC) es una formulación EC que contiene 285 gramos por litro de cialofop-butilo y un adyuvante/disolvente derivado del petróleo



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de herbicida granulado que comprende:
  - a) de 5 gramos de ingrediente activo por kilogramo (gia/kg) a 50 gia/kg, con respecto a la composición, de un herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico;
  - 5 b) de 20 g/kg a 200 g/kg, con respecto a la composición, de un adyuvante no derivado del petróleo incorporado que es al menos uno de aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semilla de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de lino, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, y aceite de tung, y ésteres C<sub>1-10</sub> de los mismos;
  - 10 c) de 700 g/kg a 950 g/kg, con respecto a la composición, de un vehículo sólido soluble en agua; y
  - d) de 1 g/kg a 50 g/kg, con respecto a la composición, de un tensioactivo;

en donde la relación en peso del herbicida al adyuvante no derivado del petróleo incorporado es de 1:3 a 1:40.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico es el cialofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo, metamifop, propaquizafop, quizalofop-P-etilo, o, quizalopop-P-tefurilo preferiblemente cihalofop-butilo.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 10 g/kg a 30 g/kg del ácido ariloxifenoxipropiónico.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde el adyuvante no derivado del petróleo incorporado es el sojato de metilo.
- 20 5. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 50 g/kg a 150 g/kg de adyuvante no derivado del petróleo incorporado.
6. La composición de la reivindicación 1, en donde la relación de peso del herbicida al adyuvante incorporado no derivado del petróleo es de 1:4 a 1:40.
7. La composición de la reivindicación 1, en donde el vehículo sólido soluble en agua es al menos uno de un compuesto inorgánico, un lignosulfonato, un carbohidrato, un fertilizante, una celulosa modificada soluble en agua, una goma natural y un polímero sintético, preferiblemente cloruro potásico, sulfato potásico, sulfato amónico, sulfato sódico, carbonato cálcico, urea, lignosulfato cálcico, o lignosulfato sódico.
- 25 8. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende de 700 g/kg a 950 g/kg del vehículo sólido soluble en agua.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde el tensioactivo es una sal de alquilsulfato, sal de alquilarilsulfonato, un producto de adición de óxido de alquileno de alquilfenol, jabón, sal de sulfonato de alquilnaftaleno, sal de un dialquiléster de un sulfosuccinato, éster de sorbitol, amina cuaternaria, éster de polietilenglicol de un ácido graso, copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, sal del éster de mono o dialquifosfato o mezcla los mismos.
- 30 10. La composición de la reivindicación 1, en donde:
  - (a) el herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico es el cihalofop-butilo, fenoxaprop-etilo, fluazifop-P-butilo, haloxifop-metilo, haloxifop-R-metilo, metamifop, propaquizafop, quizalofop-P-etilo o quizalofop-P-tefurilo;
  - (c) el vehículo sólido soluble en agua es al menos uno de un compuesto inorgánico, un lignosulfonato, un carbohidrato, un fertilizante, una celulosa modificada soluble en agua, una goma natural y un polímero sintético; y
  - (d) el tensioactivo es una sal de alquilsulfato, sal de alquilarilsulfonato, un producto de adición de óxido de alquileno de alquilfenol, jabón, sal de sulfonato de alquilnaftaleno, sal de un éster dialquílico de un sulfosuccinato, éster de sorbitol, amina cuaternaria, éster de un ácido graso de polietilenglicol, copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, sal de un éster mono o dialquílico de fosfato o sus mezclas.
- 35 11. La composición de la reivindicación 1, en donde el herbicida de ácido ariloxifenoxipropiónico es el cihalofop-butilo; el adyuvante incorporado no derivado del petróleo es el sojato de metilo, el vehículo sólido soluble en agua es el cloruro potásico, y el agente tensioactivo es el dioctil sulfosuccinato de sodio.
- 40 12. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición además comprende uno o más pesticidas adicionales.
- 45 50

13. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición además comprende uno o más protectores de herbicidas.

5 14. Un método para controlar la vegetación no deseada en un ambiente acuático que comprende la difusión o adición de la composición granular de herbicida de la reivindicación 1 al ambiente acuático antes de la emergencia o después de la emergencia de la vegetación no deseada.

15. El método de la reivindicación 14, en el que el ambiente acuático es un arrozal o campo.