



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 234**

51 Int. Cl.:
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08797600 .7**
96 Fecha de presentación : **11.08.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2180784**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **Formulación de emulsión estable que dificulta la interacción a través de la interfase agua-aceite.**

30 Prioridad: **30.08.2007 US 966793 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.05.2011

73 Titular/es: **DOW AGROSCIENCES L.L.C.**
9330 Zionsville Road
Indianapolis, Indiana 46268-1054, US

72 Inventor/es: **Liu, Lei**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 234 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

Esta invención se refiere a una nueva composición de una emulsión estable que dificulta las interacciones a través de la interfase aceite-agua entre los ingredientes de la fase oleosa y los de la fase acuosa.

5 A la hora de diseñar un producto de una formulación para uso agrícola, el problema más importante a resolver es su estabilidad. Fallos al satisfacer un grupo de requisitos de estabilidad, que normalmente dependen del mercado específico, de la aplicación y de las reglamentaciones, llevarán ciertamente al fracaso de su comercialización. Existen muchas causas de inestabilidad de las formulaciones, tales como a) inestabilidades químicas debidas a reacciones entre ingredientes (activos y/o inertes, etc.), fotodegradaciones, oxidaciones, etc., b) inestabilidades físicas debidas a separaciones de fase (maduración de Oswald, cristalización, sedimentaciones, formaciones de nata, etc.) y c) factores ambientales (temperatura, humedad/vapor de agua condensado, etc.). En el mercado agroquímico de hoy en día, se hace cada vez más común diseñar formulaciones que contienen múltiples ingredientes activos y sus disolventes, conservantes y/o adyuvantes requeridos, etc., con el objetivo de alcanzar el espectro óptimo, eficacia y eficiencia de liberación, lo que consecuentemente hace de la estabilidad de la formulación un desafío cada vez mayor. Por tanto, tecnologías que aíslan, dificultan o eliminan reacciones o interacciones adversas entre ingredientes incompatibles son frecuentemente de importancia crítica para un producto de éxito.

15 Las emulsiones de aceite en agua (normales) o de agua en aceite (reversas/inversas) constituyen uno de los tipos de formulaciones más comunes para muchos productos de uso agrícola, en las que gotículas de aceite o de agua estabilizadas por emulsionantes tensioactivos como fase discreta se encuentran uniformemente dispersadas en medio agua o aceite como fase continua. Sin embargo, pueden existir muchos desafíos en los casos en que ingredientes oleosos o ingredientes solubles en aceite se pueden hidrolizar o reaccionar con ingredientes de la fase acuosa.

20 Por ejemplo, se ha encontrado que una composición que contiene éster butoxietílico de triclopir y la sal de potasio de aminopirialida es extremadamente útil para el control de maleza y plantas leñosas en praderas y en aplicaciones de gestión de pastos y vegetación industrial. Sin embargo, en formulaciones de emulsiones típicas con el éster herbicida soluble en aceite y la sal herbicida soluble en agua, el éster butoxietílico de triclopir es susceptible a hidrólisis para formar el ácido correspondiente. Como resultado de la formación del ácido, la emulsión se deteriora debido a la formación de cristales de los ácidos triclopir y de aminopirialida.

25 Sería deseable disponer de una formulación de una emulsión estable que proporciona una barrera para dificultar o impedir interacciones indeseables entre la fase oleosa interna y la fase acuosa continua.

La presente invención se refiere a una emulsión estable de aceite en agua que comprende:

- a) una fase oleosa discreta que comprende un éster herbicida soluble en aceite;
- b) una fase acuosa continua que comprende agua e ingredientes solubles en agua o dispersables en agua;
- 35 c) un primer agente tensioactivo polimérico que comprende un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L, y un segundo agente tensioactivo polimérico que comprende un éter de polialquilenglicol en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L; y
- d) opcionalmente, otros ingredientes inertes de la formulación.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de uso de la emulsión estable de aceite en agua diluyéndola opcionalmente en una mezcla de spray acuoso para aplicaciones agrícolas, tales como gestión de maleza, gestión de enfermedades de plantas o gestión de plagas de insectos.

45 La figura 1 es una ilustración gráfica de una comparación de la hidrólisis del éster butoxietílico de triclopir de una formulación A de la técnica precedente y de una formulación B estabilizada de la presente invención. En ensayos acelerados de estabilidad a una temperatura de 54°C, la hidrólisis a ácido triclopir en la formulación A es significativamente mayor que en la formulación B.

50 Esta invención proporciona una emulsión de aceite en agua estabilizada mediante una mezcla de agentes tensioactivos poliméricos que dificultan o impiden interacciones y reacciones adversas entre ingredientes de la fase oleosa discreta y de la fase acuosa continua, que pueden llevar a inestabilidades químicas o físicas de la composición.

55 La fase oleosa contiene herbicidas solubles en aceite inmiscibles con agua. En una emulsión típica de aceite en agua, la fase oleosa forma gotículas discretas estabilizadas por emulsionantes que se suspenden en una fase acuosa continua. Las interacciones o reacciones de los componentes de la fase oleosa con los de la fase acuosa incluyen, si bien no se limitan a, hidrólisis de un componente de la fase oleosa o degradación de un componente de la fase oleosa que es causada por la presencia de otro componente de la fase acuosa.

60 Los herbicidas de uso agrícola miscibles con aceite, solubles en aceite o dispersables en aceite que pueden potencialmente experimentar hidrólisis incluyen, si bien no se limitan a, herbicidas ésteres de carboxilato, fosfato o sulfato, incluidos herbicidas de ácido benzoico, tales como ésteres de dicamba, herbicidas de ácido fenoxialcanoico, tales como ésteres de 2,4-D, MCPA o 2,4-DB, herbicidas de ácido ariloxifenoxi propiónico, tales como ésteres de clodinafop, cialofop, fenoxaprop, fluzafop, haloxyfop y quizalofop, y herbicidas de ácido piridincarboxílico, tales como ésteres de fluroxipir y triclopir.

Opcionalmente, los aceites usados con propósito de disolvente, diluyente o adyuvante incluyen, si bien no se limitan a, fracciones de petróleo o hidrocarburos, tales como aceite mineral, disolventes aromáticos, xileno, aceites de parafinas y análogos; aceites vegetales, tales como 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 linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y análogos; ésteres de los aceites vegetales anteriores; ésteres de monoalcoholes o de polialcoholes dihidricos, trihidricos u otros polialcoholes inferiores (conteniendo 4-6 hidroxilo), tales como estearato de 2-etil hexilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de dioctilo, adipato de dibutilo, ftalato de dioctilo y análogos; ésteres de ácidos mono, di y policarboxílicos y análogos.

Para preparar una formulación concentrada que puede diluirse posteriormente hasta el punto de uso, la fase oleosa discreta puede variar de 1 g/L a 800 g/L, preferiblemente de 10 g/L a 500 g/L, de la composición total. Normalmente, se sabe que esta formulación concentrada se puede diluir de 1 a 2000 veces hasta el punto de uso, dependiendo de las prácticas agrícolas.

La fase acuosa contiene agua como medio disolvente y opcionalmente ingredientes activos solubles en agua o dispersables en agua. Típicamente, el agua de la fase acuosa de la formulación de la emulsión se usa para equilibrar la composición final. Las interacciones o reacciones de un ingrediente de la fase acuosa con un componente(s) de la fase oleosa incluyen, si bien no se limitan a, degradación de un componente de la fase acuosa que es causada por la presencia de un componente de la fase oleosa.

El primer agente tensioactivo polimérico comprende un copolímero de bloque ABA que posee una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico. Un ejemplo de preferencia de dicho agente tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial Atlox™ 4912 (marca registrada de Uniquema), que tiene un peso molecular de 5.000. Otro ejemplo de dicho agente tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial Termul™ 2510 (marca registrada de Huntsman). El primer agente tensioactivo polimérico se encuentra presente en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L, preferiblemente de 10 g/L a 100 g/L.

El segundo agente tensioactivo polimérico comprende un éter de polialquilen glicol. Un ejemplo de preferencia de dicho agente tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial Atlas™ G-5000 (copolímero de bloque de EO-PO, marca registrada de Uniquema). Otro ejemplo de dicho agente tensioactivo polimérico es el tensioactivo comercial Termul™ 5429 (alcoxilato de alcohol; marca registrada de Huntsman). El segundo agente tensioactivo polimérico se encuentra presente en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L, preferiblemente de 10 g/L a 100 g/L.

En un procedimiento típico para preparar la emulsión de aceite en agua de la presente invención, la fase acuosa se prepara mezclando agua con los ingredientes solubles en agua o dispersables en agua, incluidos, si bien no limitados a, ingredientes activos, agente tensioactivo (éter de polialquilenglicol, p. ej., Atlas G-5000), y opcionalmente otros ingredientes inertes, tales como espesantes, tampón de pH, dispersante, agente humectante, biocida, etc. En el caso de un ingrediente activo sólido insoluble en agua (p. ej., diflufenicano, penoxsulam), los materiales sólidos se pueden moler hasta la gama de tamaños deseada (p. ej., 0,1 – 10 µm) y preferiblemente predispersar en una dispersión acuosa concentrada con la ayuda de agentes humectantes y dispersantes. Existen muchos procesos y equipamientos de molienda y dispersión comercialmente disponibles que pueden usarse para este propósito y que son bien conocidos por los expertos en la técnica. La fase oleosa se prepara mezclando el copolímero de bloque ABA soluble en aceite que tiene una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico (p. ej., Atlox 4912) con ingredientes miscibles o solubles en aceite, incluidos, si bien no limitados a, disolventes oleosos, ingredientes activos oleosos, ingredientes activos solubles en aceite, adyuvantes oleosos, conservantes oleosos, etc. La formulación final de la emulsión se prepara añadiendo lentamente la fase oleosa a la fase acuosa bajo homogeneización por alto cizallamiento hasta alcanzar el tamaño de gotícula deseado de la emulsión (0,1 – 10 µm).

Un ejemplo de una emulsión en la que la inestabilidad química consiste en la hidrólisis de un éster herbicida soluble en aceite por la interacción con la fase acuosa comprende:

- a) una fase oleosa discontinua que comprende de 1 g/L a 700 g/L de éster butoxietílico de triclopir;
- b) una fase acuosa continua que comprende de 100 g/L a 990 g/L de agua y de 1 g/L a 300 g/L de una sal de aminopirialida;
- c) de 1 g/L a 200 g/L de un primer agente tensioactivo polimérico que comprende un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico y de 1 g/L a 200 g/L de un segundo agente tensioactivo polimérico que comprende un éter de polialquilenglicol; y
- d) opcionalmente, otros ingredientes inertes de la formulación.

Además de las composiciones y usos anteriormente expuestos, la presente invención abarca también la composición y uso de estas emulsiones en combinación con uno o más ingredientes adicionales compatibles. Otros ingredientes adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más de otros pesticidas, colorantes y cualesquiera otros ingredientes adicionales que proporcionan utilidad funcional, tales como, por ejemplo, estabilizantes, fragancias, aditivos modificadores de viscosidad, auxiliares de suspensión, dispersantes y depresores del punto de congelación.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención.

Ejemplo 1 Hidrólisis del éster butoxietílico de triclopir almacenado a una temperatura de 54°C

5 La formulación A, una formulación comparativa que contiene 30,7 por ciento en peso de éster butoxietílico de triclopir, 3,3 por ciento en peso de sal potásica de aminopiralida, 9,65 por ciento en peso de Synperonic A2 (etoxilato 3EO de alcohol graso C₁₂-C₁₅), 6,4 por ciento en peso de Tensiofix 96DB08 (copolímero de bloque de EO-
10 PO no iónico) con agua y Dowanol DPM para componer el equilibrio de los ingredientes, y la formulación B, una formulación de la presente invención que contiene 29,4 por ciento en peso de éster butoxietílico de triclopir, 3,1 por ciento en peso de sal potásica de aminopiralida, 2,9 por ciento en peso de Atlox 4912 (copolímero de bloque ABA de poli(ácido hidroxisteárico copolimerizado con polietilenglicol), 4,4 por ciento en peso de propilenglicol, con agua e
15 ingredientes minoritarios, tales como metilcelulosa (espesante), goma de xantano (espesante), antiespumante, proxel GXL (biocida) y fosfatos monobásico y dibásico de potasio (tampón de pH) para componer el equilibrio de los ingredientes, se almacenaron a una temperatura de 54°C y se monitorizaron con respecto a la hidrólisis del éster butoxietílico de triclopir. En la figura 1 se compara la hidrólisis del éster butoxietílico de triclopir a ácido triclopir de las dos formulaciones a una temperatura de 54°C. La generación de ácido triclopir fue 3 veces más lenta en la Formulación B que en la Formulación A, lo que indica que la combinación de los dos polímeros tensioactivos, Atlox 4912 y Atlas G-5000, formó una interfase mucho más densa, hermética o rígida que dificultó la interacción y la reacción de hidrólisis entre el éster butoxietílico de triclopir y el agua. Como resultado, la Formulación B permanece estable después de 24 meses a temperatura ambiente o de 6 meses a la temperatura de 54°C, mientras que la Formulación A puede formar cristales de ácido triclopir y ácido de aminopiralida después de ~8 meses a temperatura ambiente o de 2 meses a la temperatura de 54°C.

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión estable de aceite en agua que comprende:
- 5 a) una fase oleosa discreta que comprende un éster herbicida soluble en aceite;
b) una fase acuosa continua que comprende agua e ingredientes solubles en agua o dispersables en agua;
- 10 c) un primer agente tensioactivo polimérico que comprende un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L, y un segundo agente tensioactivo polimérico que comprende un éter de polialquilenglicol en una cantidad de 1 g/L a 200 g/L; y
d) opcionalmente, otros ingredientes inertes de la formulación.
2. La emulsión de la reivindicación 1 que comprende:
- 15 a) una fase oleosa discontinua que comprende de 1 g/L a 700 g/L de éster butoxietílico de triclopir;
b) una fase acuosa continua que comprende de 100 g/L a 990 g/L de agua y de 1 g/L a 300 g/L de una sal de aminopirralida;
c) de 1 g/L a 200 g/L de un primer agente tensioactivo polimérico que comprende un copolímero de bloque ABA que tiene una porción hidrofílica de poli(óxido de etileno) (PEG) y una porción hidrofóbica de ácido 12-hidroxiesteárico y de 1 g/L a 200 g/L de un segundo agente tensioactivo polimérico que comprende un éter de polialquilenglicol; y
20 d) opcionalmente, otros ingredientes inertes de la formulación.

Figura 1. Hidrólisis de Triclopír Butotil bajo Almacenamiento a 54°C

