

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 412 206**

51 Int. Cl.:

B01D 12/00 (2006.01)

B01D 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2004** **E 04753531 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013** **EP 1633454**

54 Título: **Formulaciones antiespumantes**

30 Prioridad:

28.05.2003 GB 0312195

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FORMSTONE, CARL;
HOGBIN, JAMES;
LANDHAM, ROWENA;
LIPIN, DANIEL y
SOHM, RUPERT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 412 206 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

Formulaciones antiespumantes.

Esta invención se refiere a una formulación, y en particular a una formulación mejorada que contiene un agente antiespumante líquido insoluble en agua.

- 5 Los agentes antiespumantes están disponibles comercialmente para minimizar problemas de la formación de espuma de composiciones acuosas que contienen agentes tensioactivos. Una aplicación típica es con respecto a formulaciones agroquímicas acuosas suministradas como concentrados y destinadas a ser diluidas antes de su aplicación. Tales concentrados contienen generalmente agentes tensioactivos, que pueden incorporarse para una
- 10 diversidad de propósitos, incluyendo por ejemplo la mejora del comportamiento biológico (la mejora de cualquier propiedad que mejore directa o indirectamente la actividad agroquímica). La presencia de agentes tensioactivos en concentrados agroquímicos tiende frecuentemente a promover la formación de espuma que puede tener lugar en la botella/recipiente o después de la adición del concentrado a agua en un tanque de pulverización o, si el tanque de pulverización que contiene la formulación diluida es transportado al sitio en el que debe aplicarse el producto agroquímico. La presencia de espuma residual puede causar también problemas si un tanque de pulverización se
- 15 llena de nuevo con el mismo producto sin limpiarlo por completo después de cada relleno. En general, se utilizan composiciones antiespumantes diferentes para proteger contra la formación de espuma del concentrado a granel ("antiespumantes a granel") y contra la formación de espuma del concentrado durante la dilución o una vez diluido. Las composiciones antiespumantes comerciales orientadas al problema de formación de espuma del concentrado durante la dilución o una vez diluido son típicamente aceites insolubles en agua tales como (poli)alquil-siliconas. Se cree que el aceite antiespumante se absorbe fuertemente en la interfase aire/agua/agente tensioactivo y reduce la energía de la interfase limitando con ello la formación de espuma. Puede incorporarse también sílice hidrófoba que tiene el efecto de fijarse a y romper la interfase aire/agua/agente tensioactivo. Cualquiera que sea el mecanismo exacto de la operación de tales antiespumantes de aceites insolubles en agua, los mismos son eficaces cuando están presentes a una concentración adecuada.
- 20 Los aceites antiespumantes insolubles en agua adolecen sin embargo de la desventaja de que los mismos se separan rápidamente de cualquier sistema acuoso si existe una diferencia de densidad entre las fases de aceite y agua. La Ley de Stokes describe esta separación matemáticamente en términos de cualesquiera diferencias de densidad entre las fases.

Ecuación 1: Ley de Stokes

$$u_{disp} = \frac{gd_{disp}^2(\rho_{disp} - \rho_{cont})}{72\mu_{cont}}$$

30

- u_{disp} Velocidad de la gotita dispersada (ms^{-1})
 g Aceleración debida a la gravedad (ms^{-2})
 d_{disp} Diámetro de la gotita dispersada (m)
 ρ_{disp} Densidad de la gotita dispersada ($kg\ m^{-3}$)
 ρ_{cont} Densidad de la fase continua ($kg\ m^{-3}$)
 μ_{cont} Viscosidad de la fase continua ($kg\ s^{-1}\ m^{-1}$)

35

- Esto no es un problema muy importante si el antiespumante se incorpora en una formulación y se embotella inmediatamente en envases de dosis unitaria cuyos contenidos se añaden totalmente de una vez a un tanque de pulverización. Frecuentemente, sin embargo, una formulación agroquímica se almacena a granel durante periodos
- 40 de tiempo prolongados, sea por el agricultor o por un distribuidor. Cuando la porción deseada se extrae para uso, cualquier separación del antiespumante significa que el producto resultante contiene o bien demasiado antiespumante o prácticamente nada del mismo. Los autores de la presente invención han encontrado que los sistemas antiespumantes convencionales pueden separarse completamente del medio acuoso a granel en un tiempo tan reducido como 2 a 24 horas, como se confirma invocando la Ley de Stokes utilizando parámetros típicos. Sería posible agitar el contenido de la instalación de almacenamiento a granel para redispersar y homogeneizar el antiespumante antes de extraer el producto, pero incluso si fuera factible proporcionar un mecanismo de agitación eficaz, esto implicaría un gasto adicional considerable.

45

- Los productos antiespumantes se suministran también en forma de emulsiones en las cuales el aceite está emulsionado en agua. Por ejemplo, las emulsiones comerciales de antiespumantes contienen típicamente de 10 a
- 50 50% de aceite de silicona y se manipulan por regla general más fácilmente que el aceite antiespumante propiamente dicho relativamente viscoso. Los autores de la invención han encontrado, sin embargo, que tales emulsiones disponibles comercialmente no se incorporan eficazmente en los concentrados agroquímicos acuosos, y sufren separación rápida del antiespumante.

Se ha encontrado ahora que el problema de la separación del antiespumante puede resolverse o mitigarse, si el antiespumante se disuelve en un disolvente adecuado antes de la incorporación en la formación acuosa.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición agroquímica acuosa como se define en la reivindicación 1.

5 En una realización, el producto agroquímico es un producto agroquímico soluble en agua.

Un aspecto adicional de la invención está dirigido al uso de un disolvente orgánico para reducir o eliminar la separación del agente antiespumante en una formulación agroquímica acuosa como se define en la reivindicación 6.

10 La acción del disolvente es compleja y no está totalmente comprendida, pero parece tener el efecto global de mejorar la dispersabilidad del aceite antiespumante en el medio acuoso del concentrado agroquímico. En términos de su interacción con agua pura, el disolvente para el agente antiespumante puede ser inmiscible con el agua, miscible con el agua o parcialmente miscible con el agua. Los autores de la invención han encontrado sin embargo que incluso disolventes que parece ser en gran parte inmiscibles con agua (tales que las mezclas con agua del grifo o agua desionizada se separan muy rápidamente) pueden dispersarse de modo sorprendentemente efectivo en el medio acuoso del concentrado agroquímico.

15 Convenientemente, la solubilidad del agente antiespumante en el disolvente es al menos 10% en peso a la temperatura ambiente típica (15-20°C). Si bien no existe ningún límite superior en cuanto a la solubilidad del agente antiespumante en el disolvente, los autores de la presente invención han encontrado que pocos disolventes pueden proporcionar una solubilidad mayor que 30% a la temperatura ambiente. Teniendo en cuenta la solubilidad limitada del agente antiespumante en los disolventes útiles en la presente invención, se prefiere que la solución del agente antiespumante en el disolvente se aproxime al límite de solubilidad (miscibilidad). El disolvente se selecciona convenientemente de tal manera que el límite de solubilidad (miscibilidad) del aceite antiespumante en el disolvente sea al menos 10% en peso y preferiblemente al menos 12% en peso, por ejemplo al menos 15%. Los intervalos de solubilidad típicos son por tanto desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 30% en peso, por ejemplo desde aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 20% en peso y más particularmente desde 12% en peso a aproximadamente 18% en peso. La concentración del aceite antiespumante en el disolvente se halla entonces preferiblemente en su límite de solubilidad (miscibilidad) o cerca del mismo.

20 El aceite antiespumante se incorpora típicamente en el concentrado agroquímico acuoso a un nivel de aproximadamente 0,1 a 10 g/l y más típicamente 0,3 a 3 g/l, por ejemplo 0,4 a 1,4 g/l. La proporción de la solución del antiespumante añadida al medio acuoso está determinada por tanto por la concentración del antiespumante en el disolvente y el nivel deseado del antiespumante a proporcionar en el concentrado acuoso.

25 Los agentes antiespumantes pueden utilizarse en una diversidad de composiciones acuosas de productos agroquímicos que incluyen concentrados en suspensión o emulsión de productos agroquímicos insolubles en agua, y la presente invención es aplicable tanto a productos agroquímicos solubles en agua como a los insolubles en agua. Sin embargo, pueden encontrarse más frecuentemente problemas de separación en composiciones que contienen productos agroquímicos solubles en agua. Ejemplos de productos agroquímicos solubles en agua útiles en la composición de la presente invención incluyen glifosato, paraquat, diquat, dicamba, fomesafén, imazetapir, imazaquín, imazapir, 2,4-D, y glufosinato. Pueden utilizarse también mezclas de productos agroquímicos, que incluyen por ejemplo mezclas de glifosato y dicamba y mezclas de glifosato y diquat. Numerosos otros ejemplos de productos agroquímicos y mezclas de productos agroquímicos se citan en trabajos estándar de referencia y serán ideados por los expertos en la técnica. En caso apropiado, los productos agroquímicos ácidos se utilizan convenientemente en forma de sus sales solubles en agua.

30 El agente antiespumante está basado típicamente en un material de silicona activo tal como un material activo de polialquilsilicona, por ejemplo un aceite de poldimetilsilicona o un derivado del mismo, sea solo o en combinación con aditivos tales como sílices hidrófobos.

35 Están disponibles numerosos agentes antiespumantes que pueden adquirirse en el comercio, y ejemplos de los mismos incluyen:-

Silicone S 203 Antifoam (Wacker); Antifoam A y Antifoam MSA (Dow Corning); Antifoam DB100 (Dow Corning); SAG-47, SAG-710 y SAG-100 (Crompton); y "Rhodasil" 454, 422, FD (Rhodia).

40 Un ejemplo particular de un agente antiespumante típico y adecuado es Antifoam MSA (MSA es una marca comercial de Dow Corning) (densidad 0,98 g/ml), que está constituido por una mezcla patentada de aceite de poldimetilsilicona y sílices hidrófobos.

45 Todas las densidades dadas en esta memoria se expresan como medidas a la temperatura ambiente (20°C). Se apreciará que la aplicación de la Ley de Stokes indicaría que, incluso para un sistema bien dispersado, un factor adicional en la velocidad de separación del aceite antiespumante es la magnitud de la diferencia de densidad entre el antiespumante y el medio acuoso del concentrado agroquímico. La densidad de un antiespumante típico es aproximadamente 1 g/ml, mientras que la de un concentrado agroquímico típico es normalmente superior a 1 g/ml,

por ejemplo hasta 1,4 g/ml. Esta diferencia de densidad es un factor importante en lo que respecta a la impulsión de la separación de incluso un sistema antiespumante bien dispersado a lo largo de un periodo de tiempo prolongado (el denominado efecto de "formación de crema").

5 La presencia del disolvente influirá en la densidad del sistema de aceite antiespumante y de hecho los beneficios de la dispersión eficaz pueden contrarrestarse en cierto grado si la solución del agente antiespumante en el disolvente es notablemente inferior a 1 g/ml. Inversamente, un disolvente que proporcione a una solución de antiespumante una densidad mayor que 1 g/ml puede resultar ventajoso si la densidad se aproxima a la del medio concentrado acuoso. No es esencial que el disolvente proporcione una solución del agente antiespumante en la cual la densidad coincida exactamente con la del medio agroquímico acuoso, pero se prefiere que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente no sea significativamente menor que la del agente antiespumante solo, por ejemplo no más de 0,2 g/ml inferior a la del agente antiespumante solo. Por tanto, se prefiere especialmente preferido que el disolvente se seleccione de tal manera que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente (la densidad de la solución) sea de 0,8 a 1,5 g/ml.

15 Cuando la densidad de la solución del antiespumante en el disolvente es inferior a la del medio concentrado acuoso, los disolventes que proporcionan soluciones que tienen densidades de, por ejemplo, desde 0,8 a 1,1 g/ml, proporcionan por regla general resultados plenamente satisfactorios. En los casos en que tales disolventes tienen otras ventajas importantes en el contexto de una composición práctica de concentrado agroquímico (como se expone con mayor detalle más adelante) un disolvente que dé lugar a una densidad de la solución de 0,8 a 1,1 g/ml es totalmente aceptable incluso si la densidad es inferior a la del medio concentrado acuoso.

20 Es posible (pero, como se ha indicado arriba, no es esencial) seleccionar un disolvente tal que la densidad de la solución del antiespumante en el disolvente coincida más estrechamente con la del medio acuoso del concentrado agroquímico.

25 En una realización de la presente invención, por consiguiente, el disolvente reduce adicionalmente la tendencia del agente antiespumante a separarse del medio acuoso por reducir la diferencia de densidad entre el agente antiespumante y el medio acuoso del concentrado agroquímico.

30 La densidad de la solución agroquímica acuosa variará dependiendo de la naturaleza del producto agroquímico y otros contenidos de la formulación pero, como se ha indicado anteriormente, por regla general la misma es mayor que 1 g/ml. Así, un concentrado de glifosato que contenga de 180 a 540 g/l de ingrediente activo basado en glifosato ácido, tiene típicamente una densidad de aproximadamente 1,1 a 1,4 g/ml, y más comúnmente una densidad de 1,2 a 1,4 g/ml. Un concentrado de paraquat que contenga desde 100 a 360 g/l de ingrediente activo basado en ion paraquat tiene típicamente una densidad de aproximadamente 1,1 g/ml. Un concentrado de diquat que contenga desde 100 a 360 g/l de ingrediente activo tiene típicamente una densidad de aproximadamente 1,1 g/ml.

35 En un aspecto de la invención, puede ser posible proporcionar un disolvente de acuerdo con la presente invención tal que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente difiera de la de la formulación agroquímica en no más de 0,1, por ejemplo no más de 0,05 unidades de densidad en g/l.

40 Así pues, de acuerdo con un aspecto adicional, se proporciona una composición de concentrado acuoso que comprende un producto agroquímico soluble en agua, uno o más agentes tensioactivos inductores de espuma y un agente antiespumante en la cual el agente antiespumante se incorpora en la composición como una solución en un disolvente orgánico y en la cual el disolvente se selecciona de tal manera que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente difiere de la densidad de la composición del concentrado acuoso medida en ausencia de disolvente y antiespumante en no más de 0,1 unidades de densidad en g/l, realizándose todas las medidas de densidad a la temperatura ambiente.

45 Se apreciará incluso menos tendencia a la separación del agente antiespumante por formación de crema si el disolvente se selecciona de tal modo que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente difiera de la densidad de la composición del concentrado acuoso medida en ausencia de disolvente y antiespumante en no más de 0,05 unidades de densidad en g/l.

50 Dadas las densidades típicas de los concentrados agroquímicos acuosos citados anteriormente, un disolvente seleccionado de tal modo que la densidad de la solución del agente antiespumante en el disolvente difiera de la densidad de la composición del concentrado acuoso medida en ausencia de disolvente pero en presencia de agente antiespumante en no más de 0,1 unidades de densidad en g/l o más particularmente en no más de 0,05 unidades de densidad en g/l proporcionará también por regla general una solución que tenga una densidad comprendida dentro del intervalo de 0,8 a 1,5 g/ml.

55 Evidentemente, si se pretende igualar la densidad del concentrado agroquímico acuoso, el disolvente preferido variará dependiendo de la densidad de la composición particular de que se trate. Para composiciones agroquímicas que tengan densidades en el intervalo de 1,2 a 1,4 g/ml, por ejemplo composiciones típicas de glifosato, ejemplos de disolventes adecuados que proporcionan soluciones para "igualar" la densidad de la composición incluyen 1-bromobenceno (densidad 1,49 g/ml); 1-bromopropano (densidad 1,22 g/ml); 2-bromopropano (densidad 1,35 g/ml);

1-bromopentano (densidad 1,31 g/ml); bromuro de ciclohexilo (densidad 1,32 g/ml); glicerol-formal (densidad 1,20 g/ml); y 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol (densidad 1,26 g/ml). La densidad de la solución del agente antiespumante a la concentración requerida puede determinarse fácilmente, pero no diferirá por lo general de la del disolvente propiamente dicho en más de 0,1 unidades de densidad. Los autores de la presente invención han encontrado que un antiespumante típico de silicona era suficientemente soluble en todos los disolventes arriba mencionados para dar una solución que contenía 16% de antiespumante en peso. Se obtuvieron mezclas claras o ligeramente turbias para todos los disolventes excepto para glicerol-formal y 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol, que exhibían cierta tendencia a separarse y son por consiguiente menos preferidos.

El uso de disolventes para el agente antiespumante que tienen volatilidad e inflamabilidad bajas excluye cualquier peligro de explosión en la preparación a granel o la composición o en el tanque de almacenamiento. Por tanto, convenientemente, el punto de inflamación del disolvente es mayor que 40°C. Sin embargo, pueden admitirse disolventes con puntos de inflamación inferiores con tal que se incorporen sistemas de seguridad adecuados en la etapa de preparación a granel o en el tanque de almacenamiento. Así, por ejemplo, si bien el 2-bromopropano es un disolvente eminentemente adecuado, si se desea igualar la densidad de un concentrado agroquímico acuoso que tenga una densidad de aproximadamente 1,35 g/ml, el mismo tiene un punto de inflamación relativamente bajo de 22°C, y requeriría manipulación especial.

Los disolventes adecuados para uso en la presente invención que pueden utilizarse sin requerimiento de manipulación especial se caracterizan por tanto por (a) capacidad para disolver un antiespumante típico de silicona tal como Antifoam MSA en una proporción mayor que 12% en peso, por ejemplo mayor que 15% en peso; (b) una densidad de la solución mayor que 0,8 g/ml, por ejemplo de 0,8 a 1,1 g/ml; y (c) un punto de inflamación mayor que 40°C, por ejemplo superior a 80°C y más particularmente superior a 100°C. Tales disolventes pueden encontrarse por ejemplo en la clase de los alquil-, aralquil- o aril-ésteres de ácidos orgánicos.

Así pues, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona una composición acuosa que comprende un producto agroquímico, uno o más agentes tensioactivos inductores de espuma y un agente antiespumante insoluble en agua en donde el agente antiespumante se incorpora en la composición como una solución en un disolvente orgánico en la cual el disolvente orgánico (a) disuelve un antiespumante típico de silicona tal como Antifoam MSA en una proporción mayor que 12% en peso, por ejemplo mayor que 15% en peso; (b) proporciona una solución del antiespumante que tiene una densidad mayor que 0,8 g/ml, por ejemplo de 0,8 a 1,1 g/ml; y (c) tiene un punto de inflamación mayor que 40°C, por ejemplo mayor que 80°C y más particularmente mayor que 100°C.

Ejemplos de disolventes adecuados que cumplen los criterios anteriores son alquil-, aralquil- o aril-ésteres de un ácido orgánico. Ésteres adecuados de ácidos orgánicos incluyen alquil-ésteres C_{1-10} de ácidos grasos saturados e insaturados en los que el ácido graso contiene por ejemplo de 10 a 25 átomos de carbono, con inclusión de mezclas de tales ésteres presentes en las grasas naturales. Ejemplos específicos incluyen alquilésteres C_{1-10} de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, aceite de coco, aceite de sebo y aceite de colza. Ejemplos adicionales incluyen alquil-ésteres C_{1-10} o diésteres de ácidos dicarboxílicos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono en la cadena alquílica, tales como ácido adípico. Ejemplos adicionales incluyen alquilésteres C_{1-10} de ácidos aromáticos tales como ácido benzoico. Ejemplos adicionales incluyen alquilésteres C_{8-12} de ácido acético o alquilésteres C_{1-10} de ácido acético sustituidos con alcoxi C_{1-4} , o ésteres heterocíclicos C_{4-10} de ácido acético o aralquilésteres de ácido acético. Ejemplos adicionales incluyen diésteres de ácidos grasos $C_{5 a 20}$ de propilenglicol o aril-diésteres de propilenglicol. Ejemplos adicionales incluyen ésteres de derivados cíclicos de ácidos tales como lactonas.

Ésteres específicos de ésteres orgánicos que pueden mencionarse, incluyen aceite de colza metilado, adipato de diisooctilo, adipato de diisopropilo, palmitato de isooctilo, palmitato de isopropilo, estearato de butilo, metil-ésteres de ácidos grasos C_8/C_{10} , benzoato de n-butilo, acetato de metoxipropanol, oleato de metilo, miristato de isopropilo, acetato de heptilo, acetato de nonilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, adipato de di-isopropilo, diésteres de propilenglicol con ácidos grasos C_8/C_{10} , adipato de dibutilo, gamma-butirolactona, acetato de hexilo, acetato de tetrahidrofurfurilo, acetato de isobornilo, dibenzoato de dipropilenglicol, acetato de bencilo, acetato de butildiglicol, benzoato de hexilo, acetoacetato de isobutilo, acetato de bencilo, y lactato de etilo.

Se ha encontrado que miristato de isopropilo, cocoato de butilo y laurato de butilo, todos los cuales tienen una densidad de 0,85 g/ml y un punto de inflamación mayor que 110°C, son particularmente adecuados para uso como disolventes en la presente invención. Sorprendentemente, si bien la solubilidad de estos disolventes en agua desionizada es del orden de sólo 0,12 g/l, el disolvente parece ser virtualmente inmiscible (o al menos estar dispersado muy finamente) en una composición de concentrado agroquímico tal como un concentrado acuoso de glifosato. Los concentrados acuosos agroquímicos que contienen un alquilpoliglicosido como el agente tensioactivo mejorador de la comportamiento biológico, parecen ser particularmente eficaces en lo que respecta a favorecer la dispersión de la solución del antiespumante en el medio acuoso.

Es una ventaja que la solución del agente antiespumante en el disolvente tenga una viscosidad menor que la del agente antiespumante solo, dado que esto puede favorecer la dispersión. La viscosidad del agente antiespumante

es típicamente 500 a 2000 mPas, y la de la solución del agente antiespumante en el disolvente es preferiblemente de 10 mPas a 1000 mPas, muy preferiblemente 10 a 200 mPas.

5 Se ha encontrado además que, sorprendentemente, la adhesión de los antiespumantes de silicona tales como el Antifoam MSA cuando se encuentran en solución con disolventes eficaces tales como miristato de isopropilo, se reduce con respecto a las superficies plásticas y metálicas. Los antiespumantes de silicona tienen cierta tendencia a adherirse a las superficies plásticas y metálicas, lo cual puede afectar a los procedimientos de limpieza de las superficies, en tanto que el efecto reductor de la viscosidad y el cambio interfacial de la adición del disolvente mejora significativamente la eliminación del antiespumante.

10 La solución del antiespumante en el disolvente puede añadirse directamente a la formación agroquímica acuosa o puede, en caso deseado, pre-emulsionarse en agua antes de la incorporación en la formulación agroquímica acuosa. Se ha encontrado que la solución del agente antiespumante en el disolvente se incorpora por regla general fácilmente en una pre-emulsión o directamente en la composición acuosa agroquímica por técnicas convencionales tales como agitación o sacudida. Se apreciará, sin embargo, que no es necesario que la solución del agente antiespumante en el disolvente se añada a la formulación acuosa agroquímica acabada, sino que puede añadirse
15 alternativamente durante el proceso de formulación. Debe entenderse por tanto que la expresión "incorporada" en la composición agroquímica acuosa como se utiliza en esta memoria incluye una composición en la cual la solución del agente antiespumante en el disolvente se añade durante el proceso de formulación de la composición agroquímica, en lugar de añadirse a la composición agroquímica acuosa acabada.

20 Así pues, de acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método de reducción de la formación de espuma en una composición agroquímica que comprende introducir un antiespumante en la composición en la forma de una solución en un disolvente orgánico.

25 En caso deseado, la solución del agente antiespumante en el disolvente puede mezclarse primeramente con algo o con la totalidad de los agentes tensioactivos o adyuvantes a utilizar en la composición agroquímica, y la mezcla puede emulsionarse después de ello en una solución del producto agroquímico en agua o en agua con la adición subsiguiente del producto agroquímico soluble en agua. La formación de una emulsión acuosa de la solución del agente antiespumante en el disolvente puede favorecerse por agentes emulsionantes convencionales. Tales agentes pueden estar presentes ya en la formulación agroquímica como agentes mejoradores de la comportamiento biológico o de otro modo, o pueden añadirse como agentes emulsionantes adicionales, por ejemplo por incorporación directa en la solución del agente antiespumante en el disolvente.

30 Numerosos ejemplos de agentes antiespumantes adecuados serán ideados por los expertos en la técnica. Ejemplos típicos tienen un HLB en el intervalo de 8-18, donde el HLB se define como el "balance hidrófilo-lipófilo" como ha sido introducido y descrito por Atlas Chemical Industries, Inc. en los años 1940. Típicos de los muchos ejemplos son alquilésteres de (polioxi-etilen)-sorbitán; etoxilatos de alquifenol tales como etoxilato de triestirilfenol y etoxilato de tributilfenol; alcoxilatos de alcoholes procedentes de alcoholes naturales y sintéticos tales como SYNPERONIC
35 13/6.5, RENEX 30, RENEX 36 y BRIJ 92; copolímeros de bloques tales como copolímeros de bloques PEO/PPO; alcoxilatos de ácidos grasos; alquilpoliglicosidos; alquilbencenosulfonatos de metal alcalino; y mezclas de los anteriores.

40 Se ha encontrado que, una vez formado, el agente antiespumante emulsionado en el producto agroquímico acabado se mantiene estable en suspensión durante un periodo de tiempo sorprendentemente largo comparado con el método convencional que utiliza el antiespumante de silicona solo. La estabilidad a largo plazo puede mejorarse por la presencia de agentes tensioactivos adicionales, y se ha encontrado que los agentes tensioactivos catiónicos o agentes tensioactivos no iónicos que adquieren características catiónicas al pH de la composición son particularmente eficaces. Ejemplos de tales agentes tensioactivos catiónicos incluyen etoxilatos de alquilaminas tales como GENAMIN C050, ETHOMEEN C15, ETHOMEEN T25, GENAMIN T150; etoxilatos de eteraminas; y la gama
45 JEFFAMINE de agentes tensioactivos catiónicos tales como JEFFAMINE D400, ED600.

En algunos casos, el agente tensioactivo catiónico puede tener un papel a la vez de adyuvante mejorador del comportamiento biológico para el ingrediente activo agroquímico y de estabilizador del agente antiespumante contra la separación de la fase acuosa.

50 Debe entenderse que la composición de la presente invención no será necesariamente inmune respecto a la separación del agente antiespumante durante periodos prolongados y/o en condiciones de temperatura extremadas. Sin embargo, aun cuando no se resuelve por completo en todas las circunstancias adversas, el problema de la separación del agente antiespumante se reduce notablemente por el proceso de la presente invención.

55 Si se desea, pueden incorporarse agentes gelificantes adecuados tales como aditivos del tipo de los polisacáridos en las composiciones de la presente invención con objeto de reducir adicionalmente la tendencia del antiespumante a sufrir separación. Ejemplos incluyen KELZAN, KELZAN ASX y RHODOPOL 23.

La invención se ilustra por los ejemplos que siguen, en los cuales todas las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa.

Lo que sigue es una descripción de los productos indicados por sus nombres comerciales en los ejemplos.

	Nombre químico	Descripción	Suministrador/Número CAS
5	Genamin C050 *	Polioxietileno(5)cocoamina	Clariant, 61791-14-8
	Genapol X080 *	Polioxietileno(8)isotridecilamina	Clariant, 9043-30-5
	AL2575 *	Octil/decil poliglicosido	Uniqema, 68515-73-1
	Antifoam MSA *	Preparación de polidimetilsilicona	Dow
	Waxoline Green	Colorante de alta solidez, soluble en polímero	Avecia Pigments and Additives Ltd
10	Tween 20 *	Laurato de Polioxietileno(20)sorbitán	Uniqema
	Tween 40 *	Palmitato de Polioxietileno(20)sorbitán	Uniqema
	Span 85 *	Trioleato de sorbitán	Uniqema
	Tween 80 *	Oleato de Polioxietileno(20)sorbitán	Uniqema
	Fluowet PL80 *	Ácido fosfínico/fosfónico p erfluorado	Clariant
15	Aerosol OT-B *	Sal de sodio del ácido di-octil sulfo-succínico	Véase WO 02/076212
	Atlas G-5000 *	Copolímero de bloques propoxilato-etoxilato de alquilo	Uniqema
20	Azul Sulfacide 5J	Colorante líquido azul	Véase WO 02/076212
	Manutex RM *	Alginato de sodio	Véase WO 02/076212
	Ethomeen T25 *	Polioxietileno(5)seboamina	Akzo Nobel, 61791-25-1
	PP796	Emético	Véase WO 02/076212
	Bases de piridina H Nansa 1169A	Mixtura de bases piridínicas	Véase WO 02/076212
25	Renex 30 *	Derivado de polioxietileno de alcohol alifático sintético altamente ramificado	Véase WO 02/076212 Uniqema
	Renex 36 *	Derivado de polioxietileno de alcohol alifático sintético altamente ramificado	Uniqema
	Synperonic 13/6.5 *	Derivado de polioxietileno de alcohol alifático sintético altamente ramificado	Uniqema
30	Rhodorsil	Composición antiespumante de silicona	Rhodia
	Silcolapse 5020 *		
	Soprophor FLK *	Sal de potasio de Éster Etoxilato-Fosfato de Triestirilfenol	Rhodia, 163436-84-8
35	Cocoato de butilo	Butil-éster de ácido graso derivado de aceite de coco	Producto químico comercial
	Miristato de isopropilo	Éster isopropílico de ácido mirístico	Producto químico comercial

*Nombre comercial del suministrador indicado.

40 EJEMPLOS

Metodología General

Una muestra de producto agroquímico acuoso, que incluía agente tensioactivo y antiespumante, se preparó en una cantidad comprendida típicamente entre 200 y 300 gramos. A la muestra del producto agroquímico acuoso que contenía los agentes tensioactivos indicados se añadió una solución preparada previamente de antiespumante/disolvente/emulsionante con sacudidas o por mezcladura. El producto agroquímico que contenía el antiespumante se guardó luego en un recipiente de plástico de 250 ml. Se tomó inicialmente una muestra de la muestra homogeneizada y se dejó luego en reposo el recipiente. Se tomaron subsiguientemente muestras del fondo del recipiente en diversos periodos de tiempo como se indica en el ejemplo. La sub-muestra relevante se sometió luego a un test de formación de espuma. El muestreo y la realización del test de este modo determina la proporción en la que el antiespumante ha subido hacia arriba en la muestra, como viene dictado por la Ley de Stokes.

Test de Formación de Espuma

Se utilizó una adaptación del test estándar CIPAC MT 47.2 para medir la magnitud de la formación de espuma. El concentrado agroquímico preparado previamente se diluyó utilizando 5% v/v del concentrado agroquímico acuoso y 95% v/v de agua del grifo local. Una probeta de medida (Britex Estándar tipo 604) se llenó con 190 ml de agua del grifo a la que se añadieron 10 ml del concentrado agroquímico acuoso. Se tapó la probeta y se invirtió 30 veces, después de lo cual se colocó verticalmente en el banco. Se midió el volumen de espuma generado en el espacio de cabeza de la probeta, que podía alojar hasta 100 mililitros de espuma como máximo. Se anotan los datos de

volumen de espuma al cabo de 10 segundos, 60 segundos, 180 segundos y 12 minutos una vez completadas las 30 inversiones.

EJEMPLOS 1 a 4

5 Una solución Antifoam MSA en cocoato de butilo (con emulsionante en los casos indicados) se añadió a un concentrado acuoso de glifosato que contenía sal glifosato de potasio, el adyuvante AL2575 y el adyuvante Genamin CO50, y se añadió después agua en caso requerido para dar una concentración final de 500 g/l de glifosato expresado como el equivalente de glifosato ácido, 172,2 g/l de adyuvante AL2572 y 46,4 g/l del adyuvante Genamin CO50. La densidad de la composición agroquímica acuosa sin antiespumante y disolvente era 1,37 g/ml. Se añadió en cada caso cantidad suficiente de la solución antiespumante para dar una concentración de Antifoam MSA en la composición final de 0,5 g/l. La composición de la solución de Antifoam MSA añadida al concentrado de glifosato se da en la Tabla (I) siguiente. En este experimento particular, cada solución contenía de 0,02 a 0,05 g/l de Waxoline Green como colorante para favorecer la visualización de las gotitas de la emulsión de antiespumante.

Tabla I

Ejemplo No	Cocoato de butilo Conc. % p/p	Antifoam MSA Conc. % p/p	Emulsionante	Emulsionante Conc. % p/p	Densidad de la solución antiespumante, g/ml
1	80,95	16,00	Atlas G5000	3,00	0,87
2	79,70	15,75	Soprophor FLK Atlas G5000	1,50 3,00	0,88
3	70	30	-	-	0,89
4	66,78	13,2	Tween 40 Span 86	15 5	0,88

15 La premezcla antiespumante indicada en la Tabla I se añadió directamente al concentrado de glifosato (típicamente, 200 a 300 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. Una vez que la solución de antiespumante se hubo dispersado por completo en el concentrado de glifosato, se testaron las muestras respecto a formación de espuma utilizando el método general dado anteriormente, y los resultados se dan en las Tablas II y III. La Comparación 1 es el concentrado agroquímico sin la adición de antiespumante alguno, y la Comparación 2 es el concentrado agroquímico con la adición de 0,5 g/l de Antifoam MSA sin un disolvente o emulsionantes adicionales.

Tabla II

Datos iniciales de los tests de espuma al cabo de una hora después de la preparación de una muestra homogeneizada

Ejemplo	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 1	100	90	70	10
Comparación 2	20	0	0	0
Ejemplo 1	100	10	2	0
Ejemplo 2	100	10	2	0
Ejemplo 3	100	10	4	4
Ejemplo 4	80	0	0	0

25

Tabla III

Datos de los tests de espuma después que las muestras hubieron permanecido en reposo sin alterar durante 48 horas; se tomaron sub-muestras del fondo del recipiente

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 2	100	90	50	10
Ejemplo 1	100	10	0	0
Ejemplo 2	100	6	0	0
Ejemplo 3	100	6	3	0
Ejemplo 4	100	8	4	0

- 5 No se observó separación visible alguna a simple vista del aceite Antifoam MSA en ninguno de los ejemplos de la invención. La Comparación 2 exhibía separación visual significativa.

EJEMPLOS 5 a 17

- 10 Se añadió una solución de Antifoam MSA en miristato de isopropilo (con emulsionante en los casos indicados) a un concentrado acuoso de glifosato que contenía sal potásica de glifosato, el adyuvante AL2575 y el adyuvante Genamin CO50, después de lo cual se añadió agua en caso requerido para dar una concentración final de 500 g/l de glifosato expresada como el equivalente de glifosato ácido, 172,2 g/l de adyuvante AL2572 y 46,4 g/l del adyuvante Genamin CO50. Se añadió en cada caso cantidad suficiente de la solución para dar una concentración de Antifoam MSA en la composición final de 0,5 g/l. La composición de la solución Antifoam MSA añadida al concentrado de glifosato se da en la Tabla siguiente (IV).

15

TABLA IV

Ejemplo No	Miristato de isopropilo Conc. % p/p	Antifoam MSA Conc. % p/p	Emulsionante	Emulsionante Conc. % p/p	Densidad de la Solución antiespumante, g/ml
5	84,00	16,00	-	-	0,87
6	66,80	13,20	Tween 20 Span 85	15,00 5,00	0,90
7	66,80	13,20	Tween 40 Span 85	15,00 5,00	0,90
8	66,80	13,20	Tween 80 Span 85	15,00 5,00	0,90
9	81,00	16,00	Tween 20	3,00	0,88
10	81,00	16,00	Span 85	3,00	0,88
11	81,00	16,00	Tween 40	3,00	0,88
12	81,00	16,00	Tween 80	3,00	0,88
13	83,50	16,00	Span 85	0,50	0,87
14	83,00	16,00	Span 85	1,00	0,87
15	82,50	16,00	Span 85	1,50	0,87
16	82,00	16,00	Span 85	2,00	0,87
17	81,50	16,00	Span 85	2,50	0,87

La premezcla antiespumante indicada en la Tabla IV se añadió directamente al concentrado de glifosato (típicamente, 200 a 300 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. Una vez que la solución de antiespumante se hubo dispersado por completo en el concentrado de glifosato, se testaron las muestras en cuanto a formación de espuma utilizando el método general dado anteriormente, presentándose los resultados en las Tablas V y VI.

La Comparación 3 es el concentrado agroquímico sin la adición de antiespumante alguno, y la comparación 4 es el concentrado agroquímico con la adición de 0,5 g/l de Antifoam MSA sin disolvente ni emulsionantes adicionales.

TABLA V

Datos iniciales de los tests de espuma una hora después de la preparación de una muestra homogeneizada

Ejemplo	Espuma (ml)			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 3	100	90	70	10
Comparación 4	30	0	0	0
Ejemplo 5	50	4	2	0
Ejemplo 6	90	8	4	0
Ejemplo 7	90	2	0	0
Ejemplo 8	90	2	0	0
Ejemplo 9	50	4	2	0
Ejemplo 10	90	8	8	2
Ejemplo 11	40	2	1	0
Ejemplo 12	90	6	4	0
Ejemplo 13	30	4	2	0
Ejemplo 14	30	2	2	0
Ejemplo 15	30	2	0	0
Ejemplo 16	50	4	2	0
Ejemplo 17	30	2	0	0

TABLA VI

Datos de los tests de espumas después que las muestras hubieron permanecido en reposo sin alteración durante 48 horas; se tomaron sub-muestras del fondo del recipiente

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 3	100	90	70	10
Comparación 4	100	90	10	10
Ejemplo 5	90	4	4	0
Ejemplo 6	90	6	4	0
Ejemplo 7	90	6	2	0
Ejemplo 8	90	4	2	0
Ejemplo 9	60	4	2	0
Ejemplo 10	90	8	6	0

Ejemplo 11	40	2	0	0
Ejemplo 12	90	6	4	0
Ejemplo 13	50	4	2	0
Ejemplo 14	40	2	0	0
Ejemplo 15	40	3	0	0
Ejemplo 16	60	4	0	0
Ejemplo 17	60	4	0	0

No se observó separación visible alguna a simple vista del aceite Antifoam MSA en ninguno de los ejemplos de la invención. Se observó una separación significativa para la Comparación 4.

TABLA VII

5 Datos de los tests de formación de espuma después que las muestras hubieron permanecido en reposo sin alteración durante 30 días; se tomaron sub-muestras del fondo del recipiente

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 3	100	90	70	10
Comparación 4	100	90	40	10
Ejemplo 5	90	12	6	0
Ejemplo 6	100	20	10	2
Ejemplo 7	90	15	6	0
Ejemplo 8	90	10	2	0
Ejemplo 9	90	12	6	0
Ejemplo 10	90	14	8	0
Ejemplo 11	90	6	4	0
Ejemplo 12	90	8	6	0
Ejemplo 13	90	14	8	0
Ejemplo 14	90	20	8	0
Ejemplo 15	90	8	4	0
Ejemplo 16	100	12	8	0
Ejemplo 17	90	12	6	0

EJEMPLO 18

10 La composición del Ejemplo 15 se preparó en la escala de 5 litros, excepto que se incorporaron 0,6 g/l de Antifoam MSA por la vía de la solución Antifoam MSA en este ejemplo. A este fin, se añadieron 15,7 g de la solución antiespumante del Ejemplo 15 (Tabla IV) en un recipiente vacío de plástico de 5 litros. Se añadieron luego 6,8 kg del concentrado agroquímico de glifosato de potasio (Ejemplos 5 a 17) y se incorporó el antiespumante por sacudidas enérgicas a mano durante 300 segundos. Se preparó también una muestra de control en la cual se añadió el Antifoam MSA solo (3 g) a 6,8 kg de la concentración del producto agroquímico glifosato de potasio utilizando la misma metodología.

15 Se llevó a cabo la evaluación de las características espumantes utilizando un pulverizador de vidrio de 12 litros fabricado a propósito. El concentrado agroquímico acuoso (50 ml) se añadió a 5 litros de agua dentro de una probeta de vidrio. La solución se recirculó por medio de una bomba para dar un régimen de mezcladura en el cual se formaba fácilmente espuma. Se monitorizó la altura de espuma durante el procedimiento de mezcladura en los 20 tiempos que se indican durante la mezcladura. La composición se pulverizó luego y se midió la altura de espuma

después que se había pulverizado la totalidad de la composición fuera de la probeta de vidrio. Finalmente, se vertieron 3 litros de agua en el recipiente de vidrio para simular la limpieza, y se midió la altura final de la espuma. Los resultados se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

5 **Datos de los tests de formación de espuma**

Descripción del test	Altura de la espuma (cm) al cabo de			
	1 min	5 min	Final de la pulverización	Recarga
CONTROL - al cabo de 5 días, muestra del fondo del recipiente de 5 litros	35	>50	>50	>50
Al cabo de 5 días, muestra del fondo del recipiente de 5 litros	3	4	5	1
Al cabo de 5 días, muestra de la parte superior del recipiente de 5 litros	4	4	5	1
Al cabo de 45 días, muestra del fondo del recipiente de 5 litros	4	4,5	3	2
Al cabo de 63 días, muestra del fondo del recipiente de 5 litros	8	11	13	7
Al cabo de 109 días, muestra del fondo del recipiente de 5 litros	8.5	11.5	10	6

EJEMPLOS 19 a 29

10 Se añadió una solución de Antifoam MSA en miristato de isopropilo para proporcionar un concentrado acuoso de glifosato que contenía sal glifosato de amonio (360 g/l expresada como el equivalente de glifosato ácido), 172,2 g/l del adyuvante AL2575, 140 g/l de sulfato de amonio y 0,7 g/l de Fluowet PL80. A la concentración indicada, Fluowet PL80 es miscible con el agua. El mismo es eficaz como antiespumante a granel únicamente, y no adolece de tendencia alguna a la separación.

15 La densidad de la composición sin antiespumante y disolvente era 1,27 g/ml. En cada caso, se añadió cantidad suficiente de la solución de Antifoam MSA para dar una concentración de Antifoam MSA en la composición final de 1,0 g/l. la composición de la solución de Antifoam MSA añadida al concentrado de glifosato se da en la tabla siguiente (IX).

TABLA IX

Ejemplo No	Miristato de isopropilo Conc. % p/p	Antifoam MSA Conc. % p/p	Emulsionante	Emulsionante Conc. % p/p	Densidad de la solución antiespumante, g/ml
19	84,00	16,00	-	-	0,87
20	66,80	13,20	Tween 20 Span 85	15,00 5,00	0,90
21	66,80	13,20	Tween 40 Span 85	15,00 5,00	0,90
22	66,80	13,20	Tween 80 Span 85	15,00 5,00	0,90
23	81,00	16,00	Span 85	3,00	0,88
24	81,00	16,00	Tween 80	3,00	0,88

ES 2 412 206 T3

25	83,50	16,00	Span 85	0,50	0,87
26	83,00	16,00	Span 85	1,00	0,87
27	82,50	16,00	Span 85	1,50	0,87
28	82,00	16,00	Span 85	2,00	0,87
29	81,50	16,00	Span 85	2,50	0,87

5 La premezcla antiespumante indicada en la Tabla IX se añadió directamente al concentrado de glifosato (típicamente, 200 a 300 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. Después de la incorporación del antiespumante, las muestras se testaron respecto a formación de espuma utilizando el método general indicado anteriormente, y los resultados se dan en las Tablas X y XI. La Comparación 5 es el concentrado agroquímico sin la adición de antiespumante alguno, y la Comparación 6 es el concentrado agroquímico con la adición de 1,0 g/l de Antifoam MSA sin un disolvente o emulsionantes adicionales.

TABLA X

Datos iniciales del test de espumas al cabo de una hora después de la preparación de una muestra homogeneizada

10

Ejemplo	Espuma (ml)			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 5	100	100	90	60
Comparación 6	90	90	80	10
Ejemplo 19	90	30	12	10
Ejemplo 20	60	8	6	4
Ejemplo 21	20	4	2	0
Ejemplo 22	60	4	2	2
Ejemplo 23	90	10	6	6
Ejemplo 24	50	6	6	4
Ejemplo 25	90	40	10	8
Ejemplo 26	90	80	30	18
Ejemplo 27	90	50	10	10
Ejemplo 28	90	80	60	20
Ejemplo 29	90	90	40	30

TABLA XI

Datos de los tests de espuma después que las muestras hubieron permanecido en reposo sin alteración durante 23 días; se tomaron sub-muestras del fondo del recipiente

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación 5	90	90	90	60

Comparación 6	90	90	90	40
Ejemplo 19	100	100	90	40
Ejemplo 20	100	100	80	36
Ejemplo 21	100	100	90	44
Ejemplo 22	100	90	40	30
Ejemplo 23	100	100	90	30
Ejemplo 24	100	90	40	30
Ejemplo 25	100	100	80	40
Ejemplo 26	100	100	90	40
Ejemplo 27	100	100	90	40
Ejemplo 28	100	100	90	50
Ejemplo 29	100	100	90	40

EJEMPLO 30

5 Se añadieron soluciones de antiespumante a la composición de concentrado de dicloruro de paraquat descrita en el Ejemplo 13 (Concentrado A) y el Ejemplo 11 (Concentrado B) de WO 02/076212. La densidad de la composición sin antiespumante o disolvente era 1,15 g/ml. Debe indicarse que la composición del Ejemplo 13 contiene ya una pequeña proporción de antiespumante (0,25 g/l). Éste se añade principalmente para reducir la formación de espuma durante la fabricación y, como se ilustra en las comparaciones, tiene poco efecto en cuanto a la reducción de la formación de espuma del producto diluido.

10 Se añadió en cada caso cantidad suficiente de la solución para dar una concentración de antiespumante en la composición final de 0,5 g/l. En este ejemplo, se utilizaron dos antiespumantes de silicona diferentes con Span 85 como emulsionante. La composición de la solución antiespumante añadida al concentrado paraquat se da en la Tabla siguiente (XII) como soluciones antiespumantes A y B.

TABLA XII

Solución Antiespumante No	Miristato de isopropilo Conc. % p/p	Antiespumante	Antiespumante Conc. % p/p	Emulsionante (Span 85) Conc. % p/p	Densidad de la solución antiespumante, g/ml
A	82,5	Antifoam MSA	16	1,5	0,87
B	82,5	Antiespumante DB 100	16	1,5	0,87

15 La premezcla de antiespumante indicada en la Tabla XII se añadió directamente al concentrado de paraquat (típicamente, 200 a 300 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. Después que se hubo incorporado la premezcla, las muestras se testaron en cuanto a formación de espuma utilizando el test estándar. Los resultados se dan en la Tabla XIII.

TABLA XIII

20 **Datos de los tests de espuma al cabo de diversos periodos de tiempo**

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Concentrado A - sin antiespumante añadido,	120	120	110	40
Concentrado B - sin antiespumante añadido,	110	100	90	80

ES 2 412 206 T3

Concentrado (A) con Solución Antiespumante (A) - resultado inicial	80	60	30	30
Concentrado (A) con Solución Antiespumante (A) - Al cabo de 5 días	30	30	20	20
Concentrado (A) con Solución Antiespumante (B) - resultado inicial	60	60	20	20
Concentrado (A) con Solución Antiespumante (B) - Al cabo de 5 días	50	20	20	10
Concentrado (B) con Solución Antiespumante (A) - resultado inicial	20	0	0	0
Concentrado (B) con Solución Antiespumante (A) - Al cabo de 5 días	30	20	20	20
Concentrado (B) con Solución Antiespumante (B) - resultado inicial	50	20	10	0
Concentrado (B) con Solución Antiespumante (B) - Al cabo de 5 días	30	20	20	10

EJEMPLOS 31 a 33

5 Este ejemplo ilustra la fabricación de composiciones de acuerdo con la invención en las cuales la solución del antiespumante en miristato de isopropilo se emulsiona en agua y la emulsión preformada se añade luego a un concentrado acuoso de glifosato.

10 Se prepararon las emulsiones utilizando el método siguiente. El o los agentes emulsionantes indicados en la Tabla XIV se añadieron a agua y se dejaron disolver por completo. El miristato de isopropilo y el Antifoam MSA (con Span 85 en su caso) se mezclaron para formar una solución. La fase de aceite se añadió lentamente a la fase acuosa y se mezcló utilizando un mezclador de cizallamiento alto hasta que el tamaño de partícula estaba comprendido en el intervalo de 1-5 micrómetros D(4,3) de valor medio ponderado en volumen como se midió utilizando un dispositivo de clasificación de tamaños de partícula láser MALVERN MASTERSIZER® "S".

15 Se seleccionaron 3 emulsiones (como se indica en la Tabla XIV) para los tests en términos de comportamiento de espuma en un producto agroquímico acuoso de glifosato de potasio que contenía sal glifosato de potasio (500 g/l expresado como el equivalente de glifosato ácido), 165 g/l del adyuvante AL2575, 44,4 g/l del adyuvante Genamin CO50 y 2,63 g/l del adyuvante Genapol X080. Se añadió en cada caso cantidad suficiente de la emulsión para dar una concentración de Antifoam MSA en la composición final de 0,5 g/l.

TABLA XIV

Ejemplo No	Miristato de isopropilo Conc. % p/p	Antifoam MSA Conc. % p/p	Emulsionante	Emulsionante Conc. % p/p	Agua
31	33,5	6,5	Renex 30 Renex 36	5,0 5,0	Hasta 100%
32	33,5	6,5	Synperonic 13/6	10,0	Hasta 100%
33	41,25	8,0	Span 85 AL 2575	0,75 10,0	Hasta 100%

20 A modo de comparación, debe indicarse que si el miristato de isopropilo se reemplaza por agua en las composiciones de emulsión de la Tabla XIV, entonces las emulsiones resultantes no pueden procesarse en modo alguno. Una mixtura aceitosa intratable de tamaño de gotita muy grande se produce en la vasija del mezclador SILVERSON®.

25 Obsérvese que en el Ejemplo 33, el agente tensioactivo AL2575 se añade a la vez como agente emulsionante en la premezcla de emulsión, y está presente como adyuvante en la composición del concentrado de glifosato. Las proporciones eran tales que la concentración de AL2575 en la composición final que contenía la emulsión antiespumante era 165 g/l.

Se añadió la emulsión antiespumante al concentrado de glifosato (250 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales durante 30 segundos. Las muestras se testaron respecto a formación de espuma utilizando el test estándar. Los resultados se dan en la Tabla XV.

TABLA XV

Datos de los tests de espuma al cabo de diversos periodos de tiempo

	Espuma (ml) a			
	10 s	1 min	3 min	12 min
Comparación con el caso sin adición de antiespumante	100	90	70	10
Comparación con la adición de antiespumante sin disolvente. Muestra tomada del fondo del recipiente al cabo de 48 horas	100	90	50	10
Ejemplo 31 - resultado inicial	90	6	0	0
Ejemplo 31 - 26 días	100	30	0	0
Ejemplo 31 - 73 días	100	80	10	0
Ejemplo 32 - resultado inicial	80	6	0	0
Ejemplo 32 - 26 días	90	20	0	0
Ejemplo 32 - 73 días	100	50	8	6
Ejemplo 33 - resultado inicial	100	50	4	0
Ejemplo 33 - 11 días	100	80	10	0

EJEMPLO 34

- 5 Se añadió una solución de Antifoam MSA en miristato de isopropilo a un concentrado acuoso que contenía glifosato de potasio en una concentración de 480 g/l basada en glifosato ácido, y la sal de potasio de Dicamba en una concentración de 7,5 g/l basada en ácido dicamba. Se añadió en cada caso cantidad suficiente de la solución para dar una concentración de antiespumante en la composición final de 0,6 g/l. La composición de la solución antiespumante añadida al concentrado glifosato/dicamba se da en la Tabla (XVI).

10

TABLA XVI

Miristato de isopropilo Conc. % p/p	Antifoam MSA Conc. % p/p	Emulsionante	Emulsionante Conc. % p/p	Densidad de la solución antiespumante, g/ml
82,5	16,00	Span 65	1,5	0,87

La Tabla XVII proporciona los datos de espuma resultantes. La solución antiespumante se añadió directamente al concentrado agroquímico (250 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. En este ejemplo, la muestra del producto agroquímico se guardó a 40°C en lugar de la temperatura ambiente entre los tests de formación de espuma.

15

TABLA XVII

Datos de los tests de espuma al cabo de diversos periodos de tiempo

	Espuma (ml) a			
	10 s	11 min	13 min	12 min
Muestra sin antiespumante inicial	100	90	10	10
Adición de Antifoam MSA sin disolvente a 0,6 g/l – medida al cabo de 24 horas al ambiente	90	90	10	10
Composición de la invención - resultado inicial	80	0	0	0
Composición de la invención - al cabo de 24 horas a 40 °C	70	0	0	0
Composición de la invención - al cabo de 48 horas a 40 °C	80	30	0	0

ES 2 412 206 T3

Composición de la invención - al cabo de 19 días at 40 °C	90	50	0	0
Composición de la invención - al cabo de 30 días at 40 °C	100	90	10	0

EJEMPLOS 35 y 36

5 Este ejemplo ilustra el uso de disolventes seleccionados de tal modo que la densidad de la solución del antiespumante difiere de la del concentrado agroquímico en ausencia de disolventes en no más de 0,05 unidades de densidad en g/ml.

10 Se preparó el concentrado agroquímico y se añadió agua en tal cantidad que después de la adición del antiespumante, la composición estaba constituida por glifosato de amonio en una concentración de 360 g/l basada en glifosato ácido, el adyuvante AL2575 en una concentración de 172,2 g/l, sulfato de amonio en una concentración de 140 g/l, Fluowet PL80 en una concentración de 0,7 g/l y Antifoam MSA en una concentración de 3,0 g/l. La densidad del concentrado agroquímico en ausencia de MSA y disolvente era 1,28 g/ml. La solución antiespumante se añadió por último directamente a la muestra (típicamente, 200 a 300 gramos de tamaño de lote) y se incorporó por sacudidas manuales enérgicas durante 30 segundos. Se utilizó solución suficiente para proporcionar una concentración de Antifoam MSA en el concentrado de 3,0 g/l. En la muestra de Control, se añadieron 3,0 g/l de Antifoam MSA sin disolvente. Las muestras se guardaron en un recipiente de plástico de 250 mililitros. Se utilizaron dos disolventes para el antiespumante. La Solución A contenía 84% p/p de 2-bromopropano y 16% p/p de Antifoam MSA. La densidad de la Solución A era 1,29 g/ml a la temperatura ambiente. La Solución B contenía 84% p/p de bromuro de ciclohexilo y 16% p/p de Antifoam MSA. La densidad de la Solución B era 1,27 g/ml a la temperatura ambiente.

20 La evaluación de las características de espuma se llevó a cabo utilizando el pulverizador de vidrio de 12 litros fabricado a propósito y el método descrito en el Ejemplo 18. Los resultados se dan en la Tabla XVIII para la Solución A (Ejemplo 35) y en la Tabla XIX para la Solución B (Ejemplo 36).

TABLA XVIII

Datos de los Tests de Espuma Después de Diversos Periodos de Almacenamiento Utilizando la Solución A

	Altura de Espuma (cm) al cabo de			
	1 min	5 min	Final de la pulverización	Rellenado
Muestra de control con Antifoam MSA y sin disolvente - al cabo de 3 días, muestra del fondo del recipiente	-	55	40	-
Ejemplo 35 - al cabo de 2 días, muestra del fondo del recipiente	-	0	0	-
Ejemplo 35 - al cabo de 4 días, muestra del fondo del recipiente	-	0	0	-
Ejemplo 35 - al cabo de 10 días, muestra del fondo del recipiente	-	20	0	-
Ejemplo 35 - al cabo de 13 días, muestra del fondo del recipiente	-	20	0	-

25

TABLA XIX

Datos de los Tests de Espuma Después de Diversos Periodos de Almacenamiento Utilizando la Solución B

	Altura de Espuma (cm) al cabo de			
	1 min	5 min	Final de la pulverización	Rellenado
Muestra de control con Antifoam MSA y sin disolvente - al cabo de 3 días, muestra del fondo del recipiente	-	55	40	-
Ejemplo 36 - al cabo de 2 días, muestra del fondo del recipiente	-	0	0	-

ES 2 412 206 T3

Ejemplo 36 - al cabo de 4 días, muestra del fondo del recipiente	-	0	0	-
Ejemplo 36 - al cabo de 7 días, muestra del fondo del recipiente	-	20	0	-

REIVINDICACIONES

1. Una composición agroquímica acuosa que comprende al menos un producto agroquímico seleccionado de glifosato, paraquat, diquat, dicamba, fomesafén, imazetapir, imazapir, 2,4-D, y glufosinato, uno o más agentes tensioactivos inductores de espuma y un agente antiespumante que contiene silicona insoluble en agua, que puede obtenerse por incorporación del agente antiespumante en la composición como una solución en un disolvente orgánico seleccionado del grupo constituido por miristato de isopropilo, cocoato de butilo y laurato de butilo.
2. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la solución del antiespumante se añade directamente a la composición agroquímica acuosa.
3. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual la solución del antiespumante en el disolvente se pre-emulsiona en agua antes de la incorporación en la formación agroquímica acuosa.
4. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el agente antiespumante que contiene silicona comprende una polialquilsilicona.
5. Una composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 4, en la cual el agente antiespumante que contiene silicona comprende adicionalmente sílices hidrófobas.
6. El uso de un disolvente orgánico para reducir o eliminar la separación del agente antiespumante en una composición agroquímica acuosa que comprende al menos un producto agroquímico soluble en agua seleccionado de glifosato, paraquat, diquat, dicamba, fomesafén, imazetapir, imazapir, 2,4-D, y glufosinato, uno o más agentes tensioactivos inductores de espuma y un agente antiespumante que contiene silicona insoluble en agua, que puede obtenerse por incorporación del agente antiespumante en la composición como una solución en el disolvente orgánico y el disolvente orgánico se selecciona del grupo constituido por miristato de isopropilo, cocoato de butilo y laurato de butilo.