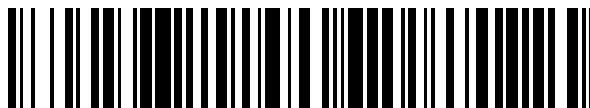


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 599**

21 Número de solicitud: 201430782

51 Int. Cl.:

C08G 77/04 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

26.05.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

06.08.2014

71 Solicitantes:

**SIPCAM INAGRA, S.A. (100.0%)
C/ Profesor Beltrán Báguena,5
46009 Valencia ES**

72 Inventor/es:

VALIERI, Gianluca

74 Agente/Representante:

BALLESTER CAÑIZARES, Rosalía

54 Título: **Composición Sinérgica Surfactante**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a una composición sinérgica de surfactantes caracterizada porque comprende glicerina, monopropilenglicol y organosilicona, al procedimiento de preparación de la misma y al uso de dicha composición como supermojante.

ES 2 483 599 A1

DESCRIPCIÓN

Composición sinérgica surfactante

Campo de la invención

5 La presente invención se encuadra en el campo general de la química y en particular se refiere a una composición sinérgica surfactante.

Estado de la técnica

Se considera como “mojantes” las sustancias que bajan la tensión superficial del agua, y como “supermojantes” aquellas sustancias que consiguen bajar la tensión superficial del agua por debajo de un valor de 25 mN/m.

10 Actualmente el uso de surfactantes está ampliamente utilizado en la mayoría de las industrias (cosmética, agrícola, farmacéutica, etc.) tal y como se describe en la patente US6653288, o en la solicitud de patente CN102440250.

15 Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de compuestos que actúan como surfactantes, reducir una tensión superficial por debajo de 25 mN/m es bastante complicado con sustancias que no sean organosiliconas.

Existe pues la necesidad de proporcionar una composición que tenga efecto “supermojante” y que sea capaz de bajar la tensión superficial por debajo de 25 mN/m.

Descripción de la invención

20 La presente invención soluciona los problemas del estado de la técnica ya que proporciona una composición con la que se puede obtener una tensión superficial con unos valores alrededor de los 20 mN/m aprovechando la sinergia de 3 componentes diferentes.

25 Así pues, la presente invención en un primer aspecto, se refiere a una composición sinérgica de surfactantes (de aquí en adelante, composición de la presente invención), caracterizada por que comprende glicerina, un glicol y organosilicona.

En una realización preferente, la glicerina de la composición de la presente invención es glicerina procedente de la síntesis de biodiesel.

En una realización preferente, el glicol de la composición de la presente invención es monopropilenglicol.

30 En una realización preferente, la composición de la presente invención comprende:

- 10-90% en peso de glicerina
- 10-70 % en peso de monopropilenglicol
- 1-30 % en peso de organosilicona.

35 En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de la presente invención como supermojante.

En la presente invención por supermojante se entiende a aquellas sustancias que consiguen bajar la tensión superficial del agua por debajo de un valor de 25 mN/m.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la presente invención en composiciones insecticidas, herbicidas, fungicidas, alimentarias, bioestimulantes o abonos.

Descripción de las figuras

5 La figura 1 muestra la gráfica de reducción de tensión superficial de la composición B y de la composición C. Se indica en el eje vertical el valor de tensión superficial de la disolución acuosa en mN/m y en el eje horizontal el valor de la concentración como % p/p de la composición B o composición C disuelta en el agua.

10 La figura 2, muestra la gráfica de reducción de tensión superficial de la composición B y la composición A. Se indica en el eje vertical el valor de tensión superficial de la disolución acuosa en mN/m y en el eje horizontal el valor de la concentración como % p/p de la composición B o composición A disuelta en el agua.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1: Efecto sinérgico de las composiciones de la presente invención.

15 Para la preparación de la composición de la presente invención, se utilizó glicerina no refinada procedente de la síntesis de Biodiesel y se mezcló con organosilicona y monopropilenglicol (MPG). La mezcla se produce por simple adición y homogeneización de los tres componentes, siendo la preparación del producto independiente del orden de adición de los mismos.

20 Para comprobar el efecto sinérgico se midió la tensión superficial de cada componente individual, combinados de dos en dos y finalmente de los 3 componentes del producto de forma conjunta.

25 La medida de la tensión superficial se realizó preparando las correspondientes disoluciones con agua de red y midiendo el valor de tensión superficial a temperatura ambiente ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) en Tensiómetro de placa KRUSS K9ET (método de placa de titanio de Wilhelmy). Este método se basa en la medida de la máxima fuerza necesaria en sentido vertical, ejercida sobre una placa en contacto con la superficie de un líquido contenido en el recipiente de medida para que dicho líquido se separe de la superficie. Esta placa está conectada a una balanza electrónica para determinar el valor de
30 tensión superficial.

El proceso de medida contempla los siguientes pasos:

- Llenar el portamuestras con la muestra a analizar y colocarlo en el tensiómetro equipado con placa de platino conectada a balanza.
- 35 - Subir el portamuestras hasta que la superficie del líquido quede justo por debajo de la parte inferior de la placa.
- Tarar el equipo.
- Continuar subiendo el portamuestras lentamente, hasta que la placa entre en un primer contacto con la superficie del líquido. Parar en el mismo momento en el que se produzca un primer contacto con el líquido.
- 40 - Girar la rueda indicadora hasta hacer coincidir la indicación de la rueda con la marca fija del equipo. Se trata de dejar una referencia del punto en el que se produce el primer contacto de la muestra con la placa de platino.

- Elevar la muestra 5 mm, sumergiendo el plato y comprobando que el plato queda mojado con el producto a analizar.
- Descender el portamuestras lentamente para sacar la placa de dentro de la disolución de producto hasta hacer coincidir de nuevo la marca de referencia con la marca fija del equipo (primer contacto de la placa de Platino con la muestra).

Los resultados se pueden ver en las siguientes tablas:

| Glicerina | MPG | Organosilicona | Tensión superficial (mN/m) |
|------------|------------|----------------|----------------------------|
| 0.025 %p/p | | | 71.7 |
| | 0.025 %p/p | | 72.3 |
| | | 0.025 %p/p | 29.0 |
| 0.025 %p/p | | 0.025% p/p | 28.6 |
| | 0.025 %p/p | 0.025% p/p | 28.9 |
| 0.025 %p/p | 0.025 %p/p | | 68.1 |
| 0.025 %p/p | 0.025 %p/p | 0.025 %p/p | 28.7 |

Tabla 1: Reducción de los valores de tensión superficial a las concentraciones de 0.025% p/p.

10

| Glicerina | MPG | Organosilicona | Tensión superficial (mN/m) |
|------------|------------|----------------|----------------------------|
| 0.050 %p/p | | | 68.7 |
| | 0.050 %p/p | | 70.3 |
| | | 0.050 %p/p | 25.2 |
| 0.050 %p/p | | 0.050 %p/p | 24.1 |
| | 0.050 %p/p | 0.050 %p/p | 24.3 |
| 0.050 %p/p | 0.050 %p/p | | 66.0 |
| 0.050 %p/p | 0.050 %p/p | 0.050 %p/p | 22.5 |

Tabla 2: Reducción de los valores de tensión superficial a las concentraciones de 0.050% p/p.

| Glicerina | MPG | Organosilicona | Tensión superficial (mN/m) |
|------------|------------|----------------|----------------------------|
| 0.100 %p/p | | | 67.0 |
| | 0.100 %p/p | | 69.5 |
| | | 0.100 %p/p | 20.9 |

| | | | |
|------------|------------|------------|------|
| 0.100 %p/p | | 0.100 %p/p | 22.2 |
| | 0.100 %p/p | 0.100 %p/p | 22.9 |
| 0.100 %p/p | 0.100 %p/p | | 70.6 |
| 0.100 %p/p | 0.100 %p/p | 0.100 %p/p | 20.3 |

Tabla 3: Reducción de los valores de tensión superficial a las concentraciones de 0.100% p/p.

- 5 Como se puede comprobar en las Tablas 1-3 prevalece el efecto de la organosilicona sobre los demás componentes individuales a paridad de concentraciones. Aun así, se consigue una reducción adicional de tensión superficial para llegar hasta los 20.3 mN/m aprovechando el efecto sinérgico de la mezcla de los 3 componentes. Nótese que es necesario utilizar una combinación de 3 componentes para conseguir una reducción adicional de la tensión superficial del 10% aproximadamente, comparándola con la organosilicona sola.
- 10 Con el fin de confirmar el efecto de reducción de tensión superficial de la composición B y que este efecto se mantiene en presencia de los 3 componentes, se ensayan además 2 composiciones diferentes para el producto, midiendo el efecto de estas nuevas formulaciones (B1 y B2)

| Composición | Glicerina (%p/p) | Monopropilenglicol (%p/p) | Organosilicona (%p/p) |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| B | 56 | 34 | 10 |
| B1 | 53 | 32 | 15 |
| B2 | 58 | 35 | 7 |

Tabla 4: Tabla de composición de fórmulas B y variaciones B1 y B2.

- 15 Tensión superficial al 0.2% p/p:

B: 20.3 mN/m

B1: 20.2 mN/m

B2: 20.6 mN/m

- 20 En este punto vemos como la composición B es la óptima teniendo en cuenta el compromiso entre efecto sinérgico observado (rebaja de tensión superficial) y cantidad de organosilicona a utilizar.

- 25 A continuación comparamos la composición de la presente invención (composición B) con otras composiciones (composición A y composición C) que contenían organosilicona mezcladas con otros tensioactivos no iónicos. Es, de hecho, conocido que estas sustancias pueden mejorar la eficacia de la organosilicona pero desde un punto de vista de reducción de dosis.

- 30 En la tabla 5 se muestra que la composición de la presente invención consigue no solamente una mejora de eficacia en el sentido de reducción de dosis, sino también una mejora en el sentido de conseguir una reducción de la tensión superficial del agua, en términos de valor absoluto, alcanzado un valor de tensión superficial más bajo de lo

que se puede conseguir con la organosilicona sola o bien usada con otras sustancias potencialmente sinergizantes en sentido general.

Se demuestra pues que el nuevo efecto supermojante y sinérgico se debe a la mezcla de los tres compuestos que forman parte de la invención.

| | Disolución al 0.1% en agua | Disolución al 0.2% en agua | Disolución al 0.3% en agua |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Composición | Tensión superficial (mN/m) | Tensión superficial (mN/m) | Tensión superficial (mN/m) |
| A (repetición 1) | 21.4 | 20.8 | 20.8 |
| A (repetición 2) | 21.3 | 20.9 | 20.7 |
| B (repetición 1) | 20.4 | 20.3 | 20.0 |
| B (repetición 2) | 20.5 | 20.4 | 20.2 |
| C (repetición 1) | 31.4 | 31.7 | 31.0 |
| C (repetición 2) | 31.6 | 31.5 | 31.1 |

5 Tabla 5 Reducción de los valores de tensión superficial comparado con otros productos conteniendo organosilicona.

La composición A, comprendía 60% de organosilicona, 30% de monoetilenglicol y 10% de lauril sulfato sódico.

10 La composición de la presente invención, comprendía 56% de glicerina, 34% de monopropilenglicol y 10% de organosilicona.

La composición C estaba compuesta de aceite de colza 90%, y organosilicona 10%.

15 Como muestran los resultados de las tablas 4 y 5, la composición de la presente invención (composición B) es la que muestra una mejor rebaja de la tensión superficial. La composición B genera valores de tensión superficial más bajos que la combinación A, aun teniendo una sexta parte menos de la misma organosilicona.

20 Diluidos en agua a la misma dosis (0.2%) la composición B llega a generar el mismo rango de reducción de la tensión superficial del agua que la composición A. Es importante señalar que a niveles de tensión superficial cercanos a los 20 mN/m, conseguir una disminución de 0.5 mN/m es realmente complicado a pesar de que pueda parecer poca diferencia en valor absoluto, sin embargo, hay que considerar que no lo es puesto que estamos muy cerca de la anulación del efecto dosis. Ocurre lo mismo cuando se compara la composición B con la composición C.

25 Extendiendo el rango de concentraciones en comparación de la composición B frente a la composición A y la misma composición B frente a la composición C, se puede constatar que:

- comparado con un producto conteniendo la misma cantidad de organosilicona (combinación C, 10% de organosilicona), la disminución de la tensión superficial es significativamente más acusada para el caso de la presente invención (combinación B).

30

| Concentración en agua (%p/p) | Composición B | Composición C |
|------------------------------|---------------|---------------|
| 0.05 | 23.1 | 33.6 |
| 0.10 | 20.4 | 31.5 |
| 0.20 | 20.3 | 31.6 |
| 0.30 | 20.1 | 31.1 |
| 0.40 | 20.3 | 31.1 |

Tabla 6 Reducción de tensión superficial B vs C

- en comparación con la composición A (con una concentración 6 veces superior en organosilicona) obsérvese como a una concentración del 0.1% p/p en agua ya se ha conseguido rebasar el efecto de la composición A, manteniéndose esta reducción a concentraciones mayores.

5

| Concentración en agua (%p/p) | Invento (B) | Otro A |
|------------------------------|-------------|--------|
| 0.05 | 23.1 | 21.9 |
| 0.10 | 20.4 | 21.3 |
| 0.20 | 20.3 | 20.8 |
| 0.30 | 20.1 | 20.7 |
| 0.40 | 20.3 | 20.9 |

Tabla 7 Reducción de tensión superficial B vs A

Cabe señalar, que con la composición A, en ningún caso, genera valores de tensión superficial del agua por debajo de los 20.5 mN/m. Por el contrario, todos los valores generados por la composición B se quedan por debajo de ese valor.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición sinérgica de surfactantes caracterizada por que comprende glicerina, un glicol y organosilicona.
- 5 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que la glicerina es glicerina procedente de la síntesis de biodiesel.
3. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el glicol es monopropilenglicol.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende:
 - 10 - 10-90% en peso de glicerina
 - 10-70 % en peso de monopropilenglicol
 - 1-30 % en peso de organosilicona.
5. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 como supermojante.
- 15 6. Uso según la reivindicación 5 en composiciones insecticidas, herbicidas, fungicidas, alimentarias, bioestimulantes o abonos.

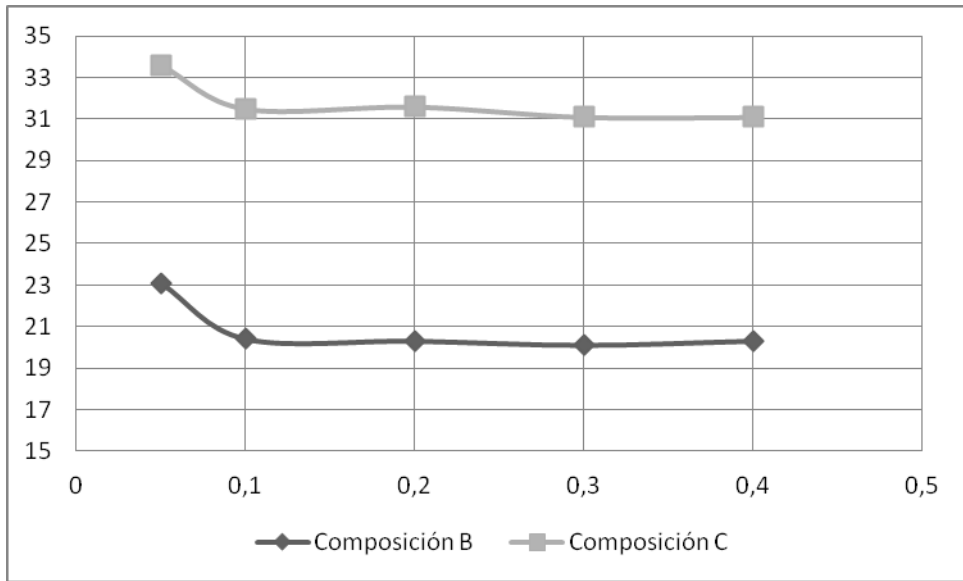


FIG. 1

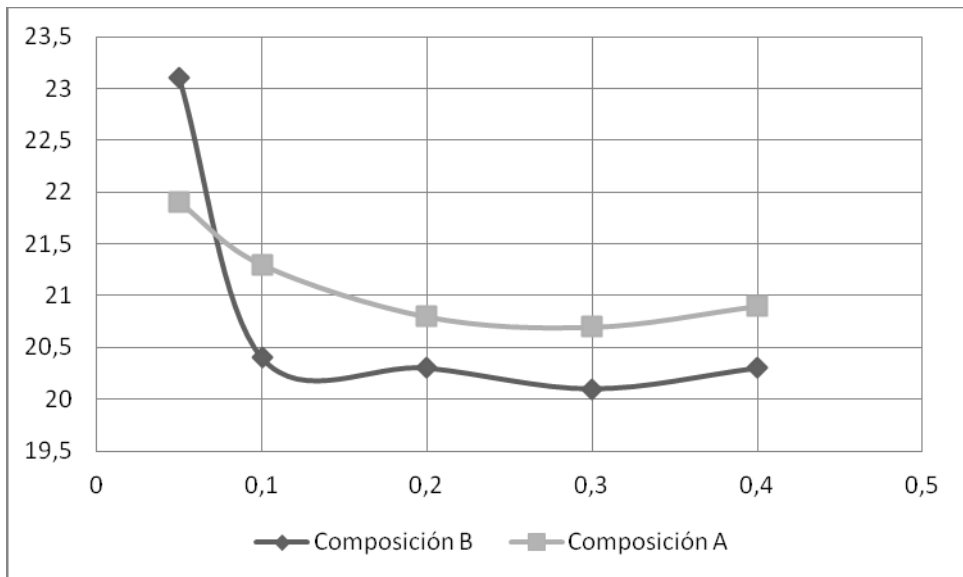


FIG.2



- ②① N.º solicitud: 201430782
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 26.05.2014
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| Y | US 5985793 A1 (J. J. SANDBRINK ET AL.) 16-11-1999, columna 6, líneas 7-24, 34-42, columna 9, líneas 39-48, columna 16, líneas 65-67, columna 17, líneas 1-15, columna 26, líneas 1-5, columna 29, líneas 5-6, Tabla 1, reivindicaciones 1-3,5,20,24-32 | 1-6 |
| Y | ES 2370561 T3 (BAYER CROPSCIENCE) 20-12-2001, página 2, líneas 51-62, página 3, líneas 1-2, 61-62, página 4, líneas 1-6, página 28, Tabla 1 | 1-6 |
| A | US 2003/0104944 A1 (G. D. HUMBLE ET AL.) 05-06-2003, párrafo [0017], reivindicaciones | 1-6 |
| A | WO 2005/041661 A1 (CALTEX AUSTRALIA PETROLEUM PTY) 12-05-2005, páginas 3,4,6,12 | 1-6 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
29.07.2014

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G77/04 (2006.01)
C08L83/04 (2006.01)
C08K5/053 (2006.01)
A01N25/30 (2006.01)
A01N25/04 (2006.01)
B01F17/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

A61K, B01F, C08G, C08L, C08K, A01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, BIOSIS, MEDLINE, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.07.2014

Declaración

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-6 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-6 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|--|-------------------|
| D01 | US 5985793 A1 (J. J. SANDBRINK et al.) | 16.11.1999 |
| D02 | ES 2370561 T3 (BAYER CROPSCIENCE) | 20.12.2001 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a una composición sinérgica de surfactantes caracterizada porque comprende glicerina, un glicol y una organosilicona, así como al uso de la misma como supermojante en composiciones insecticidas, herbicidas, fungicidas, alimentarias, bioestimulantes o abonos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga un método secuencial de tratamiento de plantas con un herbicida (en particular una composición de glifosfato) y una suspensión líquida que contiene como surfactante una organosilicona (*Silwet L-77*) con efecto supermojante (ver columna 6, líneas 7-24, 34-42, columna 16, líneas 65-67, columna 17, líneas 1-15). En particular, en la Tabla 1 se divulga una formulación A que contiene 5% de glicerina y 0,25% del herbicida en solución acuosa (ver columna 26, líneas 1-5 y columna 28) que se aplica con efecto herbicida. Se indica en D01 que la glicerina se ha propuesto y utilizado como agente humectante para mejorar las propiedades de la organosilicona *Silwet L-77* (ver columna 29, líneas 5-6).

El documento D02 divulga suspensiones de sustancias activas agroquímicas en glicerina. Son composiciones que comprenden al menos un 60% en peso de glicerina (preferentemente, 70-85% en peso) y una o varias sustancias activas agroquímicas (herbicidas, insecticidas, fungicidas, agentes reguladores del crecimiento), así como agentes humectantes, dispersantes, antiespumantes, agentes para el ajuste de propiedades reológicas, ácidos para el ajuste del pH, conservantes, coadyuvantes, tensioactivos y otros disolventes adicionales (ver página 2, líneas 51-62, página 3, líneas 1-2, 61-62, página 4, líneas 1-6). En la Tabla 1 se divulgan formulaciones que contienen glicerina o un glicol (1,2-propanodiol) como alternativa del estado de la técnica con respecto al disolvente (ver páginas 27-28). Entre los surfactantes que se pueden incluir en estas suspensiones se mencionan compuestos activos superficialmente sobre la base de siliconas (ver página 22, línea 17).

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular una composición sinérgica surfactante que tenga efecto supermojante para su uso en composiciones pesticidas. La solución propuesta en la solicitud supone formular una composición que comprende una organosilicona, glicerina y un glicol.

La combinación de un surfactante organosilicona con glicerina o glicerol está descrita en el estado de la técnica (ver D01 y D02). Sin embargo, no se ha encontrado un ejemplo concreto que se refiera a la combinación de una organosilicona con glicerina y glicol a la vez y en las proporciones que se especifican en la invención. Esta composición podría tener actividad inventiva si quedase demostrado por parte del solicitante que precisamente la combinación de glicerina y glicerol junto con el surfactante organosilicona en esas proporciones supone una mejora sorprendente en cuanto al efecto supermojante de reducción de la tensión superficial del agua o tiene un efecto inesperado sobre las propiedades de la composición resultante, o bien se resuelve algún problema técnico concreto en cuanto a la utilización de dicha composición en formulaciones agroquímicas o alimentarias.

En caso de que ninguno de estos aspectos se pudiese justificar, el hecho de utilizar glicerina y propilenglicol en la composición se trataría de una mera selección de entre los distintos disolventes ya utilizados con este fin (como ya se menciona en D02) y, por tanto, resultaría evidente para un experto en la materia utilizar un glicol como propilenglicol en conjunción con glicerina como disolvente alternativo al recogido en D01 y con expectativas razonables de éxito.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-6 se considera que no implican actividad inventiva y no satisfacen el criterio establecido en el art. 8.1 LP 11/1986.