

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 499 565**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2011** **E 11710397 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014** **EP 2549869**

54 Título: **Concentrado herbicida de alta concentración y baja viscosidad de dimetilamina de clopiralid**

30 Prioridad:

22.03.2010 US 316003 P

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

29.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BUTTIMOR, ROBERT

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 499 565 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

Concentrado herbicida de alta concentración y baja viscosidad de dimetilamina de clopiralid

Esta invención trata de un concentrado acuoso de alta concentración y baja viscosidad del herbicida dimetilamina de clopiralid.

5 El clopiralid, ácido 3,6-dicloropicolínico, es un herbicida usado para la lucha contra malas hierbas de hoja ancha en cultivos de cereales, pasto, barbecho, bosque y situaciones industriales. Actualmente se comercializan diversas formulaciones, muchas de las cuales son soluciones acuosas que normalmente se diluyen antes del uso. Típicamente, el clopiralid se proporciona como una sal de amina, que exhibe una solubilidad en agua
10 suficientemente alta para proporcionar una formulación herbicida de concentrado acuoso (SL). Las formulaciones comerciales típicas de clopiralid tienen una carga de principio activo de 300 gramos de equivalente ácido por litro (gea/l) a 450 gea/l de las sales de monoetanolamina (MEA) o triisopropanolamina (TIPA). El herbicida Lontrel® (marca comercial registrada de Dow AgroSciences LLC) se vende como una formulación SL de 360 gea/l de la sal de monoetanolamina de clopiralid en agua y se usa para la lucha contra malas hierbas de hoja ancha en césped y plantas ornamentales.

15 Las formulaciones de alta concentración son deseables por una variedad de razones económicas y medioambientales. Por ejemplo, es deseable proporcionar un concentrado de alta concentración a fin de reducir los costes de transporte y manejo y para reducir la cantidad de material de envasado que se debe eliminar después del uso del producto. Los concentrados de alta concentración deben ser estables y retener potencia durante el almacenamiento y el transporte. Por otra parte, el concentrado de alta concentración debe ser un líquido homogéneo
20 transparente que sea estable a temperaturas al menos tan altas como 54°C y no debe exhibir precipitación de sólidos a temperaturas tan bajas como -10°C.

Continúa habiendo una necesidad de nuevas formulaciones herbicidas SL de alta concentración que exhiban baja viscosidad y estabilidad a bajas temperaturas.

25 Se ha encontrado ahora que el uso de la sal de dimetilamina (DMA) de clopiralid permite la preparación de un concentrado acuoso de alta concentración de viscosidad sorprendentemente baja. Más particularmente, la presente invención proporciona un concentrado acuoso herbicida de alta concentración que comprende: (a) agua y (b) clopiralid, en la forma de la sal de DMA, en solución en agua en una cantidad de 450 gramos de equivalente ácido por litro (gea/l) a 850 gea/l de la composición total.

30 En un esfuerzo para incrementar la carga de ingrediente activo de una formulación SL de clopiralid, se ha descubierto que la sal de DMA de clopiralid puede crear un concentrado físicamente estable que contiene más de 600 gea/l, preferiblemente más de 750 gea/l, a -10°C. Por otra parte, los concentrados producidos a partir de la sal de DMA de clopiralid tienen una viscosidad muy inferior que otras formulaciones SL de sal de amina de clopiralid de menor concentración.

35 Los concentrados acuosos de las sales de amina de clopiralid comúnmente usadas pueden volverse cada vez más viscosos, particularmente a temperaturas inferiores, a concentraciones de más de 400 gea/l, particularmente a concentraciones de más de 450 gea/l. La alta viscosidad hace a los concentrados acuosos difíciles de medir y bombear, especialmente a temperaturas inferiores que se pueden encontrar al principio de la estación de crecimiento.

40 En otra realización, la presente invención proporciona un método para tratar plantas con el concentrado herbicida. Típicamente, el concentrado se aplica a las plantas después del brote bien como una solución concentrada o bien, preferiblemente, como una solución más diluida con agua.

45 En general, la presente invención se dirige a una composición de concentrado herbicida acuoso de alta concentración que contiene la sal de DMA de clopiralid. Más específicamente, la presente invención proporciona una composición de concentrado herbicida de alta concentración que comprende: (a) agua y (b) clopiralid, en la forma de la sal de DMA, en solución en el agua en una cantidad de 450 gea/l a 850 gea/l de la composición total. En realizaciones preferidas, la formulación herbicida de alta concentración incluye más de 600 gea/l basado en el equivalente ácido de clopiralid de la sal de clopiralid; más preferiblemente, la formulación herbicida de alta concentración incluye más de 750 gea/l basado en el equivalente ácido de clopiralid de la sal de clopiralid.

50 La presente invención proporciona un concentrado herbicida de alta concentración que es estable al almacenamiento a altas temperaturas. Esto es, el concentrado forma una solución transparente, homogénea y estable que no exhibe turbidez bajo las condiciones de almacenamiento. Más preferiblemente, los concentrados de la presente invención son estables a temperaturas de más de o iguales a 40°C, más preferiblemente, a una temperatura igual a o mayor de 55°C.

55 Por otra parte, el concentrado herbicida tampoco exhibe separación o precipitación (o cristalización) de cualquiera de los componentes a bajas temperaturas. Por ejemplo, el concentrado de alta concentración sigue siendo una solución transparente a temperaturas por debajo de 0°C, más preferiblemente a temperaturas por debajo de -5°C y

lo más preferiblemente a una temperatura igual a o menor de -10°C.

Sorprendentemente, los concentrados herbicidas de alta concentración de la sal de DMA de clopiralid son menos viscosos que composiciones aún menos concentradas de otras sales de clopiralid. En realizaciones preferidas, los concentrados herbicidas de la presente invención exhiben una viscosidad de menos de 50 centipoises (50 mPa.s), incluso a temperaturas tan bajas como 5°C.

El concentrado descrito en la presente se puede aplicar a las plantas en una cantidad suficiente para inducir un efecto herbicida. Por ejemplo, un concentrado preparado según la presente invención se puede aplicar como una solución acuosa diluida a las plantas, incluyendo las hojas, los tallos, las ramas, las flores y/o los frutos de las plantas. La formulación herbicida se puede aplicar en una cantidad herbicidamente eficaz para inhibir el crecimiento de una planta o destruir plantas individuales.

El concentrado de la presente invención también se puede mezclar con o aplicar con otros herbicidas. Herbicidas adecuados que se pueden mezclar con o aplicar con la composición de la presente invención para luchar contra el crecimiento de plantas incluyen, pero no se limitan a, ésteres y aminas de 2,4-D, acetocloro, aclonifén, amidosulfurón, aminociclopiracloro, aminopirialid, aminotriazol, tiocianato amónico, asulam, atrazina, beflubutamid, benazolina, bentazona, bifenox, bromacilo, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo, butralina, butroxidim, carbetamida, carfentrazona, carfentrazona-etilo, cloromequat, clorsulfurón, clortolurón, cinidón-etilo, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clopiralid, cianazina, ciclosulfamurón, cicloxidim, dicamba, diclobenilo, diclorprop-P, diclofop-metilo, diflufenicán, diflufenzopir, dimefurón, dimetacloro, diquat, diurón, EPTC, ET-751, etoxisulfurón, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, fenoxaprop-etilo + isoxidifén-etilo, fenoxaprop-p-etilo, flazasulfurón, florasulam, fluazifop, fluazifop-P-butilo, flucarbazona, flucetosulfurón (LGC-42153), flufenacet, flumetsulam, flumioxacina, flupirsulfurón, fluroxipir, fluroxipir-meptilo, flurtamona, glufosinato, glufosinato-amonio, glifosato, haloxifop-metilo, haloxifop-R, hexazinona, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazosulfurón, indanofán, yodosulfurón, yodosulfurón-etil-sodio, ioxinilo, isoproturón, isoxabén, isoxaflutol, KIH-845, lactofén, linurón, MCPA, mecoprop-P, mesosulfurón, mesosulfurón-etil-sodio, metazoclor, metosulam, metribuzina, metsulfurón, metsulfurón-metilo, MSMA, napropamida, norfurazona, ortosulfamurón, orizalina, oxadiargilo, oxadiazona, oxifluorfén, paraquat, pendimetalina, penoxsulam, picloram, picolinafén, pinoxadén, primisulfurón, profluazol, propaquizafop, propoxicarbazona, propizamida, prosulfocarb, prosulfurón, piraflufén-etilo, pirasulfotol, piribenzoxim (LGC-40863), piroxsulam, quinmerac, quizalofop-etilo-D, quizalofop-P-etilo, quizalofop-p-tefurilo, setoxidim, simazina, sulfentrazona, sulfosato, sulfosulfurón, tebutiurón, tepraloxidim, terbacilo, terbutrina, tiazopir, tifensulfurón, tifensulfurón-metilo, topramezona, tralkoxidim, triasulfurón, tribenurón, tribenurón-metilo, triclopir y trifluralina.

Las composiciones herbicidas preparadas según la presente invención son muy eficaces contra una variedad de malas hierbas. El concentrado de la presente invención se puede usar como tal o combinado con otros componentes incluyendo otros adyuvantes agrícolamente aceptables comúnmente usados en productos agrícolas formulados, tales como agentes antiespumantes, agentes compatibilizadores, agentes secuestradores, agentes neutralizadores y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, odorizantes, auxiliares de la penetración, agentes humectantes, agentes de extensión, agentes dispersantes, agentes espesantes, reductores del punto de congelación, agentes antimicrobianos, un aceite agrícola, aseguradores y similares. Típicamente, las formulaciones agrícolas concentradas se diluyen en agua y a continuación se aplican por medios convencionales muy conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una formulación de sal de DMA de clopiralid de alta concentración

Se preparó un concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración haciendo reaccionar una mezcla de ácido clopiralid industrial y agua justo con suficiente solución acuosa de dimetilamina para neutralizar el clopiralid. Después de la adición del colorante azul Hexaran Brilliant Blue Supra y la dilución con agua, se obtuvo una formulación de 600 gea/l de la sal de DMA de clopiralid. El ejemplo descrito en la Tabla 1 demuestra la invención.

Tabla 1. Formulación de 600 gea/l de DMA de clopiralid

| Componente | Papel | IA | IA (% en peso) | EA |
|------------------------------|--------------------|------------|----------------|---------|
| clopiralid | ingrediente activo | 600 g/l | 49,18% p/p | 600 g/l |
| Hexaran Brilliant Blue Supra | colorante | 0,25 g/l | 0,02% p/p | |
| dimetilamina | neutralizador | 140,94 g/l | 11,55% p/p | |
| agua | disolvente | 478,81 g/l | 39,25% p/p | |

Ejemplo 2: Viscosidad de la formulación de sal de DMA de clopiralid de alta concentración

La viscosidad de las formulaciones de muestra se midió con un reómetro TA Instruments AR 2000. La Tabla 2 lista la viscosidad medida para el concentrado descrito en el Ejemplo 1 y la compara con una formulación de 300 gea/l de

TIPA de clopiralid comercial (Dow AgroSciences Australia Ltd.) a lo largo de un intervalo de temperatura de 5 a 25°C. La viscosidad del concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración era significativamente inferior que el concentrado comercial de TIPA de clopiralid, particularmente a las temperaturas inferiores.

5 Tabla 2. Comparación de las viscosidades de concentrados de 600 gea/l de DMA de clopiralid y 300 gea/l de TIPA de clopiralid a de 5 a 25°C

| Temperatura °C | Viscosidad (mPa.s) | |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | DMA de clopiralid (600 gea/l) | TIPA de clopiralid (300 gea/l) |
| 5 | 33 | 50 |
| 10 | 29 | 37 |
| 15 | 22 | 28 |
| 20 | 18 | 21 |
| 25 | 15 | 17 |

Ejemplo 3: Estabilidad de concentrados de sal de DMA de clopiralid de alta concentración a baja temperatura

10 Se han efectuado varios estudios de cristalización sobre los concentrados de DMA de clopiralid de alta concentración usando varias fuentes de ingrediente activo. Estos lotes de clopiralid industrial procedente de dos fuentes se convirtieron en concentrados de muestra de DMA de clopiralid de alta concentración y estos se sembraron con cristales de ingrediente activo y se almacenaron durante 6 días a -10°C. Todas las muestras permanecían físicamente estables (sin cristalización) y eran líquidos homogéneos transparentes. Las concentraciones de estas muestras variaban de 783 gea/l a 850 gea/l de DMA de clopiralid.

Ejemplo 4: Eficacia herbicida de un concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración

15 El concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración se evaluó con respecto a la eficacia contra la margarita africana (AROCA) en pruebas de campo. La Tabla 3 muestra la eficacia biológica del concentrado de sal de DMA de clopiralid de 630 gea/l en comparación con un concentrado comercial de herbicida Lontrel® que contiene sal de TIPA de clopiralid a una concentración de 300 gea/l. A través de todas las dosis de aplicación, el concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración mostraba un comportamiento casi equivalente a la formulación de sal de TIPA de clopiralid comercial.

20 Tabla 3. Comparación de DMA de clopiralid de alta concentración (630 gea/l) y herbicida Lontrel® (TIPA de clopiralid 300 gea/l) en dosis equivalentes para la lucha contra la margarita africana (AROCA)

| Tratamiento | Concentración de la Formulación (gea/l) | Dosis de Aplicación (gea/ha) | % de Destrucción de de Margarita Africana* |
|--------------------|---|------------------------------|--|
| DMA de clopiralid | 630 | 22 | 67 |
| TIPA de clopiralid | 300 | 22 | 63 |
| DMA de clopiralid | 630 | 43 | 87 |
| TIPA de clopiralid | 300 | 45 | 84 |
| DMA de clopiralid | 630 | 86 | 94 |
| TIPA de clopiralid | 300 | 90 | 91 |
| DMA de clopiralid | 630 | 180 | 99 |
| TIPA de clopiralid | 300 | 180 | 98 |

* media de seis pruebas

AROCA *Arctotheca calendula* margarita africana

REIVINDICACIONES

1. Un concentrado acuoso herbicida de alta concentración que comprende: (a) agua y (b) clopiralid, en la forma de la sal de dimetilamina (DMA), en solución en el agua en una cantidad de 450 gramos de equivalente ácido por litro (gea/l) a 850 gea/l de la composición total.
- 5 2. El concentrado según la reivindicación 1, que contiene más de 600 gea/l de la sal de DMA de clopiralid.
3. El concentrado según la reivindicación 2, que contiene más de 750 gea/l de la sal de DMA de clopiralid.
4. El concentrado según la reivindicación 2, que tiene una viscosidad menor de 50 centipoises a 5°C.
5. El concentrado según la reivindicación 3, en el que la concentración varía de 783 gea/l a 850 gea/l de DMA de clopiralid.
- 10 6. El concentrado según la reivindicación 2, que contiene 630 gea/l de la sal de DMA de clopiralid.
7. Un método para tratar plantas con el concentrado herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un método para preparar un concentrado de sal de DMA de clopiralid de alta concentración según la reivindicación 1 haciendo reaccionar una mezcla de ácido clopiralid industrial y agua justo con la suficiente solución acuosa de dimetilamina para neutralizar el clopiralid.
- 15 9. Uso de la sal de dimetilamina (DMA) de clopiralid para preparar un concentrado acuoso de alta concentración de clopiralid, que comprende agua y clopiralid, en la forma de la sal de DMA, en solución en el agua en una cantidad de 450 gea/l a 850 gea/l de la composición total.