

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 573**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 25/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010** **E 10732896 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014** **EP 2448405**

54 Título: **Concentrado herbicida acuoso**

30 Prioridad:

01.07.2009 IT VA20090040

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

03.03.2015

73 Titular/es:

LAMBERTI SPA (100.0%)
Ufficio Brevetti, Via Piave 18
21041 Albizzate, IT

72 Inventor/es:

BOHUS, PETER;
DI MODUGNO, ROCCO;
PAGANINI, GIANFRANCO;
PICCO, CRISTINA y
LI BASSI, GIUSEPPE

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 530 573 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 acuoso

5

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención se refiere a composiciones concentradas herbicidas acuosas estables que contienen sales de potasio, amonio o isopropilamina de glifosfato y ésteres aniónicos de alquilpoliglicósidos que contienen un grupo ácido sulfónico salificado.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA INVENCIÓN

15 Los componentes activos agroquímicos - de acuerdo con las características de los principios activos y de sus aplicaciones previstas - se pueden formular como polvos, polvos humectables, gránulos dispersables, concentrados en suspensión, emulsiones y soluciones concentradas y su aplicación como productos formulados se lleva a cabo generalmente mediante pulverización acuosa en forma de solución, suspensión o emulsión.

20

Los tensioactivos se usan frecuentemente para dispersar y suspender las sustancias sólidas o para emulsionar los líquidos oleosos en agua, formando suspensiones o emulsiones estables. Los tensioactivos ayudan a la formación de dispersiones acuosas de compuestos insolubles en agua. Además los tensioactivos reducen la tensión interfacial entre la pulverización acuosa y el material (suelo, semillas, follaje) a tratar, lo que favorece la dispersión de las gotitas sobre la superficie tratada y la penetración del principio activo en los materiales.

25

Entre los tensioactivos que pueden ser utilizados para los fines antes mencionados, los alquilpoliglicósidos no iónicos alifáticos se conocen desde hace mucho tiempo. Estos materiales ofrecen varias ventajas debido a su baja toxicidad y buena biodegradabilidad, especialmente si se compara con las aminas grasas etoxiladas, que son ampliamente utilizadas como adyuvante para el glifosato, pero que suponen un gran problema por su toxicidad acuática. Debido a estas características, los poliglicósidos orgánicos proporcionan en las formulaciones y aplicaciones agroquímicas un espectro más amplio de funciones, ya que otros adyuvantes tradicionales equivalentes se usan normalmente sólo como agentes humectantes y/o emulsionantes.

30

35 Por ejemplo, el documento US 4.888.325 describe composiciones pesticidas que contienen alquilglicósidos, solos o en combinación con otros tensioactivos.

Sin embargo, tales composiciones muestran una actividad de humectación débil y no pueden reducir suficientemente la tensión interfacial entre la pulverización acuosa y el material sobre el que dicha pulverización se aplica. El documento US 5.385.750 describe el uso de alquilpoliglicósidos alifáticos como coadyuvantes en formulaciones de plaguicidas en combinación con un alcohol graso.

40

De acuerdo con el documento US 5.385.750, la adición de un alcohol graso a los alquilpoliglicósidos aumenta su capacidad de humectación, favoreciendo la penetración del principio activo pesticida en materiales biológicos, incluso cuando las capas superficiales tratadas son cerosas o aceitosas como en el caso del follaje.

45

Por otro lado, la presencia de un alcohol graso crea considerables inconvenientes: da malos olores y causa una notable reducción de la capacidad emulsionante de los alquilpoliglicósidos.

50

Se conoce a partir del documento EP 1 179 979 cómo obtener composiciones agroquímicas basadas en alquilpoliglicósidos aniónicos que tienen mejores propiedades de humectación y mantienen características emulsionantes adecuadas, sin las desventajas descritas anteriormente de los alquilpoliglicósidos no iónicos.

55

El documento US 7.316.990 (correspondiente al documento US 2005/032649) describe formulaciones herbicidas que contienen altas concentraciones de sal monometilamina o dimetilamina de glifosfato y uno o más tensioactivos seleccionados de entre una larga lista de tensioactivos no iónicos, iónicos y catiónicos. Tanto los alquilpoliglicósidos no iónicos como los derivados de éster de alquilpoliglicósidos aniónicos, en particular los ésteres de citrato y tartrato, se utilizan en los ejemplos para la preparación de formulaciones concentradas de estas sales de glifosato específicas, que exhiben una alta estabilidad y una viscosidad significativamente menor a altas concentraciones.

60

Ésteres aniónicos de alquilpoliglicósidos que llevan un residuo (no mejor detallado) de ácido sulfosuccínico también se cuentan entre los tensioactivos utilizables, pero no se ejemplifican ni son preferidos.

65

Ahora hemos descubierto que las formulaciones acuosas concentradas de sales de potasio, amonio e isopropilamina de N-(fosfonometil)glicina (glifosfato) que comprenden ésteres aniónicos no polialcoxilados de

alquilpoliglicósidos específicos que contienen un grupo ácido sulfónico salificado son estables y pueden incorporar una mayor cantidad del éster aniónico de alquilpoliglicósidos; además, pueden usarse para preparar en formulaciones pulverizables diluidas in situ, sin mostrar los problemas de cristalización que surgen con otros tensioactivos.

- 5 Esto es especialmente sorprendente en vista del hecho de que las formulaciones concentradas que contienen las sales de potasio, amonio e isopropilamina de N-(fosfonometil)glicina (glifosato) y un éster aniónico de alquilpoliglicósidos derivados de ácido cítrico y ácido tartárico presentan una mala estabilidad.

Sumario de la invención

- 10 Es por tanto un objeto de la presente invención una composición herbicida acuosa que contiene de 100 a 750 g/l (como equivalente ácido) de sales de potasio, amonio o isopropilamina de glifosato y de 1 a 50%, preferiblemente de 2 a 20%, en peso, de ésteres aniónicos de alquilpoliglicósidos C₆-C₂₀ lineales o ramificados que tienen la fórmula (I):



en la que:

- 20 M es un catión orgánico o inorgánico, tal como Na, K, NH₄ o mono-alcanolamonio, di-alcanolamonio, tri-alcanolamonio o mezcla de los mismos;
R₁ es el grupo:



- que está conectado al grupo acilo a través del residuo Z, y en la que
Z representa el resto de una hexosa, pentosa o sorbitol,
R es un alquilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono,
m es 0

- 30 p es un número de 1 a 10;
R₂ es M.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 35 El concentrado herbicida acuoso de la presente invención comprende al menos 10% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso, de agua.

- Preferiblemente, en la fórmula (I) M es Na o K, R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 8 a 14 átomos de carbono, Z es el residuo de glucosa y p es entre 1 y 5.

- 40 Los ésteres aniónicos de los alquilpoliglicósidos C₆-C₂₀ lineales o ramificados que tienen la fórmula (I) se conocen del documento EP 510565; estos se pueden preparar mediante un proceso que comprende la sulfonación de los correspondientes monoésteres del ácido maleico de la fórmula:



como se describe en más detalle en la misma patente.

- 50 En la realización más preferida, los ésteres aniónicos de los alquilpoliglicósidos se sintetizan a partir de alquilpoliglicósidos que tienen un grado medio de polimerización de entre 1,0 y 2,5, es decir, preferiblemente, en la fórmula (I) p es entre 1,0 y 2,5. Estos ésteres aniónicos son respetuosos con el medio ambiente y proceden de recursos renovables.

- 55 En las realizaciones preferidas el concentrado herbicida acuoso es una solución homogénea y se compone de 300 a 700 g/l, más preferiblemente de 400 a 655 g/l (como equivalente ácido), de sales de potasio, amonio o isopropilamina de glifosato.

La composición herbicida acuosa de la invención puede contener además:

- 60 • otros tensioactivos, tales como alquilpoliglicósidos no iónicos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres aniónicos de alcoholes grasos, alquil C₆-C₁₈ dimetilbetaína.
• otros herbicidas, tales como sales de glufosinato, bentazona, 2,4-D, dicamba, MCPA, MCPP, MCPB, amitrol, metconazol, clopiralida, diclorprop, imazalilo, picloram y mezclas de los mismos;
65 • disolventes orgánicos solubles en agua, tales como glicerol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol metil éter (Dowanol DPM), dipropilenglicol, butildiglicol, dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona, dibutoximetano (butilal), metanol, etanol, isopropanol, lactato de etilo (purasolv), carbonato de propileno y

mezclas de los mismos;

- otros aditivos habituales de composiciones agroquímicas, tales como agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, colorantes, estabilizantes, tampones, espesantes, mejoradores de flujo, agentes humectantes, lubricantes, cargas, agentes de control de la deriva, potenciadores de la deposición, retardantes de la evaporación y similares.

Las composiciones herbicidas acuosas de acuerdo con la invención son útiles para el tratamiento de plantas y de cualquier otro material biológico que requiere la aplicación de herbicidas. Preferiblemente, dicha composición herbicida concentrada se utiliza en forma diluida, como formulaciones de pulverización acuosa que incluyen de 0,001% a 3% de principio activo y, opcionalmente, otras preparaciones concentradas de principios activos, micronutrientes, otros tensioactivos y/u otros aditivos comúnmente utilizados en las composiciones agroquímicas.

El solicitante ha descubierto que, en formulaciones de herbicidas de pulverización acuosa, el uso de ésteres aniónicos de alquilpoliglicósido que contiene un grupo de ácido sulfónico salificado de acuerdo con la fórmula (I) puede ayudar a la formación de una dispersión homogénea del herbicida en agua, acelerando así la penetración del principio activo en los materiales biológicos tratados.

Opcionalmente, las formulaciones de pulverización acuosa también pueden incluir agentes de control de la deriva, humectantes, inhibidores de la corrosión, inhibidores microbianos, ajustadores de pH, agentes anti-espuma o mezcla de los mismos.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la estabilidad de las composiciones herbicidas acuosas concentradas de acuerdo con la invención. Se hace una comparación con composiciones análogas preparadas a partir de alquilpoliglicósidos aniónicos conocidos y de otros agentes tensioactivos que son conocidos por actuar eficazmente como estabilizadores de las composiciones de glifosato concentradas.

EJEMPLOS

- Preparación de composiciones herbicidas acuosas concentradas de sal isopropilamina de glifosato (IPA de glifosato) con diferentes tensioactivos.

Las composiciones del Ejemplo 1-12 se prepararon mediante la mezcla a temperatura ambiente de un concentrado acuoso de IPA de glifosato al 62% en peso con la cantidad apropiada de agente tensioactivo y agua según se describe en la Tabla 1 y 2.

Eucarol AGE/EC es un éster cítrico de alquilpoliglicósido de coco (Lamberti), 30% en agua
 Eucarol AGE/SS es un éster sulfosuccínico de alquilpoliglicósido de coco (Lamberti), 45% en agua
 PIC 255 es un éster sulfosuccínico de alquilpoliglicósido de isodecilo, 50% en agua
 PIC 244 es un éster sulfosuccínico de alquilpoliglicósido C₈ - C₁₀ lineal, 50% en agua
 PIC 265 es un éster cítrico de alquilpoliglicósido C₁₀ lineal y 2-etilhexilo, 40% en agua
 PIC 263 es un éster sulfocínico de alquilpoliglicósido C₁₀ lineal y 2-etilhexilo, 50% en agua
 PIC 245 es un éster cítrico de alquilpoliglicósido C₈ -C₁₀, 40% en agua
 Emulson CB 30 es una alquildimetil betaína, 30% en agua (Lamberti)
 Emulson AG/GPE3/CA es una amina de sebo etoxilado (15 moles) al 80% en alcohol isobutílico (Lamberti)
 Emulson AG/GPE3/SSM es una amina de sebo etoxilado (15 moles) al 70% en etilenglicol y polietilenglicol 200 (Lamberti).

Tabla 1

Componente %	Ej. 1*	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5*	Ej. 6
Agua	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
Eucarol AGE/EC	10,30					
Eucarol AGE/SS		10,30				
PIC 255			10,30			
PIC 244				10,30		
PIC 265					10,30	
PIC 263						10,30
Glifosato IPA 62%	67,50	67,50	67,50	67,50	67,50	67,50
*Comparativo						

Tabla 2

Componente %	Ej. 7*	Ej. 8*	Ej. 9*	Ej. 10*	Ej. 11*	Ej. 12*
Agua	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20	22,20
Eucarol AGE/SS					2,60	
PIC 245	10,30					
Emulson CB 30		10,30			7,70	5,15
Emulson AG/GPE3/CA			10,30			5,15
Emulson AG/GPE3/SSM				10,30		
Glifosato IPA 62%	67,50	67,50	67,50	67,50	67,50	67,50
*Comparativo						

- 5 Las Tablas 3 y 4 presentan las características de las composiciones herbicidas concentradas de los Ejemplos 1-12 y las formulaciones de pulverización acuosas preparadas de las mismas por dilución con agua.

Todas las composiciones herbicidas acuosas concentradas de la invención son líquidos claros y homogéneos. Estas composiciones son estables durante al menos una semana a 0 °C y al menos 2 semanas a 54 °C con ninguna separación de fases o cristalización. También las formulaciones de pulverización acuosas preparadas a partir de las composiciones de la invención son estables y se pueden almacenar durante al menos un día sin ningún problema.

15

Tabla 3

Característica	Ejemplo 1*	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5*	Ejemplo 6
P.A. contenido (equivalente ácido)	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l
Densidad	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml
Aspecto	Cristales	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
Estabilidad (7 días a 0 °C)		Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Estabilidad (15 días a 54 °C)		Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Aspecto (sol. 5% t = 5 h)		Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido turbio	Líquido transparente
Aspecto (sol. 5% t = 24 h)		Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Cristales	Líquido transparente
* Comparativo						

Tabla 4

Característica	Ejemplo 7*	Ejemplo 8*	Ejemplo 9*	Ejemplo 10*	Ejemplo 11	Ejemplo 12*
P.A. contenido (equivalente ácido)	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l	360 g/l
Densidad	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml	1,17 g/ml
Aspecto	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
Estabilidad (7 días a 0 °C)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales

Estabilidad (15 días a 54 °C)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Aspecto (sol. 5% t = 5 h)	Líquido turbio	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
Aspecto (sol. 5% t = 24 h)	Cristales	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
* Comparativo						

Ejemplos 13-19

- 5 Las composiciones del Ejemplo 13-19 se prepararon mezclando a temperatura ambiente una solución de concentrado de IPA de glifosato al 62% o una solución concentrada de sal de potasio de glifosato 69% o 61% (glifosato K) con la cantidad apropiada de agente tensioactivo y agua según se presenta en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5

Componente %	Ej. 2	Ej.13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16
Agua	22,2	13,5	18,0	3,6	32
Glifosato-IPA 62%	67,5	66,4		86,4	24
Glifosato K 61%			71,1		
2,4-D DMA (49%)					27
Eucarol AGE SS	10,3	20,1	10,9	10,0	17

10

Tabla 6

Componente%	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19
Agua			
Glifosato-IPA 62%		18,4	10,3
Glifosato K 61%		66,4	
PIC 244	90		78,8
Eucarol AGE SS	10		10,9

- 15 La Tabla 7 y 8 presentan las características de las composiciones herbicidas concentradas de los Ejemplos 2, 13-19. La viscosidad de las composiciones se midió con un viscosímetro Brookfield™ LVT.

Tabla 7

Característica	Ejemplo 2	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16
P.A. contenido (equivalente de ácido de glifosato)	360 g/l	360 g/l	480 g/l	480 g/l	130 g/l
Densidad	1,17 g/ml	1,19 g/ml	1,35 g/ml	1,20 g/ml	1,18 g/ml
Aspecto	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
Estabilidad (25 ° C; 720 días)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Estabilidad (0 ° C; 7 días)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Viscosidad (husillo N° 1, 5 rpm, 25 ° C)	37,7 mPa*s	39,2 mPa*s	35,0 mPa*s	48,0 mPa*s	30,5 mPa*s

20

- Todas las composiciones herbicidas acuosas concentradas de los Ejemplos 13-19, de acuerdo con la invención, son líquidos claros y homogéneos. Estas composiciones son estables durante al menos 720 días a 25 °C, no produciéndose ninguna separación de fases ni cristalización. Además, la viscosidad de las composiciones es muy baja por lo que se pueden verter y mezclar con otras sustancias o disolventes con bastante facilidad.

Tabla 8

Característica	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
P.A. contenido (equivalente de ácido de glifosato)	655 g/l	360 g/l	540 g/l
Densidad	1,47 g/ml	1,18 g/ml	1,37 g/ml
Aspecto	Líquido transparente	Líquido transparente	Líquido transparente
Estabilidad (25 ° C; 720 días)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Estabilidad (0 ° C; 7 días)	Sin cristales	Sin cristales	Sin cristales
Viscosidad (husillo N °1, 5 rpm, 25 ° C)	95,0 mPa*s	39,2 mPa*s	35,0 mPa*s

REIVINDICACIONES

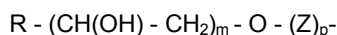
1. Composición herbicida acuosa que contiene de 100 a 750 g/l (como equivalente ácido) de sales de potasio, amonio o isopropilamina de glifosato y de 1 a 50%, preferiblemente de 2 a 20%, en peso de ésteres aniónicos de alquilpoliglicósidos C₆-C₂₀ lineales o ramificados que tienen la fórmula (I):



- en la que:

M es un catión orgánico o inorgánico, tal como Na, K, NH₄ o mono-alcanolamonio, di-alcanolamonio, tri-alcanolamonio o mezcla de los mismos;

R₁ es el grupo:



que está conectado al grupo acilo a través del residuo Z, y en la que Z representa el resto de una hexosa, pentosa o sorbitol,

R es un grupo alquilo que contiene de 6 a 20 átomos de carbono, m es 0

p es un número de 1 a 10;

R₂ es M.

2. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende al menos 10% en peso de agua.

3. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende de 20 a 60% en peso de agua.

4. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 ó 3, que comprende de 2 a 20% en peso de los ésteres aniónicos de alquilpoliglicósidos C₆-C₂₀ lineales y ramificados y de 400 a 655 g/l [como equivalente ácido) de las sales de glifosato.

5. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la fórmula (I) M es Na o NH₄, R es un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 8 a 14 átomos de carbono, Z es el residuo de glucosa, m es 0 y p es entre 1 y 5.

6. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 5, en la que en la fórmula (I) p es entre 1 y 2,5.

7. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 6 que contiene además uno o más tensioactivos seleccionados entre alquilpoliglicósidos no iónicos, alcoholes grasos etoxilados, ésteres aniónicos de alcoholes grasos, alquil C₆-18 dimetil betaína.

8. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 6, que contiene además un disolvente orgánico soluble en agua.

9. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 6, que contiene además uno o más otros herbicidas diferentes de las sales de glifosato.

10. La composición herbicida acuosa de acuerdo con la reivindicación 6, que contiene además uno o más aditivos seleccionados entre agentes antiespumantes, agentes anticongelantes, colorantes, estabilizantes, tampones, espesantes, mejoradores de flujo, agentes humectantes, lubricantes, cargas, agentes de control de la deriva, potenciadores de la deposición, retardantes de la evaporación.