

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 595**

51 Int. Cl.:

**A01N 41/10** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2004 E 04811634 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 1691604**

54 Título: **Inhibidores de la corrosión para formulaciones acuosas de pesticida**

30 Prioridad:

**05.12.2003 US 527555 P**

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

**17.03.2015**

73 Titular/es:

**SYNGENTA PARTICIPATIONS AG (100.0%)  
SCHWARZWALDALLEE 215  
4058 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**HOPKINSON, MICHAEL;  
CAPUZZI, GIULIA;  
CUSH, SARAH y  
MOORE, CAROLYN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 531 595 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**

Inhibidores de la corrosión para formulaciones acuosas de pesticida.

La presente invención se refiere a productos de concentración de pesticidas que comprenden al menos un pesticida y una sal de nitrato iónica. La presente invención también se refiere a composiciones de pesticidas preparadas a partir de estos productos de concentración y al uso de dichas composiciones para la lucha contra las plagas.

**Antecedentes de la invención**

Las formulaciones de pesticidas con base acuosa son cada vez más populares debido a su perfil mejorado para toxicidad en mamíferos y efectos ecológicos, así como costes reducidos, comparado con formulaciones que utilizan un disolvente orgánico como diluyente. Desafortunadamente, la introducción de incluso una pequeña cantidad de agua en una composición de pesticida aumenta el potencial para la corrosión de superficies de metal de equipo usado en fabricación, almacenamiento, transporte o envasado del producto. Estas características de corrosión pueden dar como resultado costes aumentados de mantenimiento del equipo o fallo del equipo.

El uso de aditivos para reducir la corrosión en composiciones de pesticidas es conocido en la técnica. Sin embargo, los aditivos y las aplicaciones descritos son muy específicos por naturaleza. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. 2.788.307 describe el uso de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  para reducir la corrosión de la hojalata en contacto con formulaciones de lindano o DDT a base de disolventes. La Patente de EE.UU. 2.630.380 describe compuestos de ariloxipoliethylenglicol como inhibidores de corrosión en formulaciones basadas en 2,4-dinitro-6-alkilfenoles. El uso de fosfato de bis(metilfenilo) para evitar la corrosión de hierro en presencia de S-metil-N-[(metilcarbamoil)oxi]tioacetimidato se describe en la patente japonesa JP 56034562. La patente japonesa JP 2000034201 describe composiciones que contienen sílice para evitar la corrosión de contenedores por aerosoles acuosos de insecticidas piretroides. La Patente de EE.UU. 5.061.698 describe composiciones basadas en ácido bórico con utilidad como inhibidores de corrosión. La patente de EE.UU. 5.032.318 describe sales de alquilamina  $\text{C}_{13}$ - $\text{C}_{14}$  de N-acilsarcosina como inhibidores de la corrosión para aerosoles en latas de acero estañado. La patente de EE.UU. 5.118.444 describe el uso de una clase específica de óxidos de amina para reducir la corrosión en composiciones acuosas de pesticida. El potencial para corrosión en formulaciones con base acuosa aumenta cuando la formulación tiene pH ácido. Hay una serie de ingredientes activos de pesticidas importantes que contienen un resto ácido en su estructura y una formulación con base acuosa de estos productos puede presentar un pH ácido. Puede haber otras razones para que se mantenga el pH de una formulación de pesticida en un nivel ácido, tales como estabilidad química mejorada para el ingrediente activo o estabilidad física mejorada para el producto en almacenamiento. La presencia de sales disueltas tales como cloruros iónicos o ingredientes activos de pesticidas presentes en forma de sal o complejo de metal puede también acelerar la corrosión de superficies metálicas.

Sorprendentemente, se ha encontrado que ciertos aditivos de sales de nitrato reducen significativamente las propiedades de corrosión de formulaciones de pesticidas con base acuosa, incluso con niveles de pH ácidos y en presencia de una sal.

Los aditivos de la presente invención se pueden incorporar en la composición acuosa de pesticida durante el procedimiento inicial de formulación o se pueden añadir en cualquier fase posterior de almacenamiento, transporte o envasado para reducir la corrosión. Los aditivos de la presente invención presentan la ventaja además de estar fácilmente disponibles a relativamente bajo coste.

El uso de sales de nitrato, especialmente nitrato de amonio, como fertilizante de nitrógeno está establecido desde hace mucho tiempo en la industria agrícola y el uso de nitrato de amonio u otras disoluciones de fertilizante de nitrógeno como un líquido portador de mezcla del tanque para aplicación de herbicidas se incluye con frecuencia en las instrucciones de la etiqueta para el producto. Sin embargo, el uso de sales de nitrato en líquidos portadores de fertilizante de nitrógeno implica grandes cantidades por acre.

También se indica en la bibliografía de patentes (Patente de EE.UU. 5.658.855, Patente de EE.UU. 2003104947, Patente de EE.UU. 2003125211 y patente internacional WO 02/19823) para uso de composiciones que contienen nitrato de amonio como aditivos de pulverización de la aplicación para actividad herbicida aumentada. Sin embargo, las composiciones de pesticida que incorporan estos aditivos son mezclas de pulverización muy diluidas que se preparan típicamente justo antes de su uso mezclando los componentes directamente en el equipo de pulverización.

La Patente de EE.UU. 5.416.061 describe inhibidores de la corrosión usados con 2- benzoilciclohexano- 1,3- dionas.

**Sumario de la invención**

Ahora se proporcionan ciertos aditivos inhibidores de la corrosión para formulaciones de pesticidas que contienen agua que serán eficaces en condiciones de corrosión potencialmente graves. Las composiciones de la presente invención presentan utilidad particular cuando el pH de la composición es menor que o igual a 6 y/o en las que hay una sal o complejo de metal como el ingrediente activo del pesticida o como un coadyuvante de la formulación.

**Descripción detallada de la invención**

Se ha encontrado sorprendentemente que los productos de concentración de pesticidas con propiedades de corrosión reducidas se pueden obtener por incorporación a dicho producto de concentración de una sal iónica de nitrato.

5 La invención se refiere a un producto de concentración de pesticida que comprende: a) 2-85% en peso de agua b) 5-90% en peso de al menos un pesticida, en el que el pesticida es mesotrión, o una sal o quelato de metal de la misma agrícolamente aceptable c) 0,001% a 10% en peso de nitrato de amonio eficaz para reducir la corrosión de superficies de metal d) opcionalmente, otros coadyuvantes de formulación en los que la relación de componente c) a componente b) es menor que o igual a 0,3:1.

10 Las composiciones de la presente invención presentan particular actividad cuando el pH de la composición es menor que o igual a 6 y/o en las que hay una sal o complejo de metal, como el ingrediente activo del pesticida o como un coadyuvante de formulación.

15 Los aditivos de la presente invención se pueden incorporar en la composición del pesticida durante el procedimiento de formulación inicial o se pueden añadir en cualquier fase posterior de almacenamiento, transporte o envasado para reducir la corrosión.

20 Los productos de concentración de la presente invención contienen agua en un intervalo de 2% a 85% en peso, preferiblemente 5% a 65% en peso. La concentración de pesticida oscila de 5% a 90% en peso, preferiblemente 25% a 75% en peso, con el aditivo de sal de nitrato presente en una cantidad eficaz para la reducción de la corrosión de superficies de metal, típicamente en una concentración que oscila de 0,001% a 10% en peso. La relación de aditivo de sal de nitrato a concentración de pesticida es menor que o igual a 0,3:1.

En una realización preferida en particular, las composiciones comprenden un quelato de metal de mesotrión, preferiblemente un quelato de cobre o cinc de mesotrión.

Los coadyuvantes de formulación que pueden estar presentes en la forma de sales incluyen cloruros de metal alcalino y de metal alcalino-térreo, tales como cloruro de sodio y cloruro de calcio.

25 Los coadyuvantes de formulación para la presente invención incluyen además, pero no se limitan a, agentes tensioactivos, agentes tixotrópicos, agentes antiespumantes, agentes anticongelantes y conservantes.

30 Típicamente, habrá tensioactivos en los productos de concentración de la invención. Los compuestos tensioactivos adecuados son, dependiendo de la naturaleza del ingrediente activo, tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos y mezclas de tensioactivos con buenas propiedades emulsionantes, dispersantes y humectantes. Ejemplos de tensioactivos adecuados aniónicos, no iónicos y catiónicos se enumeran, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N° 6.063.732, columna 5, línea 1 a columna 6, línea 2.

35 Además, los tensioactivos empleados habitualmente en tecnología de formulación, que se describen, entre otros, en "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood N. J., 1.981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, MunichNienna, 1.981 y M. y J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., Nueva York, 1.980-81, también son adecuados para preparación de las composiciones herbicidas según la invención.

40 La cantidad de tensioactivo o tensioactivos depende de los ingredientes activos particulares seleccionados para la composición y las cantidades absolutas y relativas de éstos deseadas. Las cantidades adecuadas de componentes del sistema de estabilización seleccionadas de las clases o los ejemplos específicos proporcionados en la presente memoria se pueden determinar por experimentación de rutina, siendo el ensayo que no se presenta separación de fases, sedimentación o floculación por la composición después de almacenamiento a 20-25°C durante un periodo de 24 horas o, para realizaciones preferidas, después de un periodo más prolongado de almacenamiento por un intervalo más amplio de temperaturas como se indicó anteriormente. Típicamente, la concentración total de todos los tensioactivos en la composición en su totalidad es aproximadamente 1% a aproximadamente 30% en peso, excluyendo el peso de contraiones, si hay.

45 La composición según la invención es adecuada para todos los métodos de aplicación usados convencionalmente en agricultura, por ejemplo, aplicación pre-aparición, post-aparición y tratamiento de las semillas.

50 La composición según la invención es adecuada especialmente para luchar contra las plagas en cultivos de plantas útiles, tales como cereales, colza, remolacha azucarera, caña de azúcar, cultivos de plantación, arroz, maíz y soja. "Cultivos" se tiene que entender también que incluyen los cultivos que se han hecho tolerantes a las plagas y a los pesticidas, incluyendo herbicidas o clases de herbicidas, como resultado de métodos convencionales de cultivo o ingeniería genética. Los componentes usados en la composición de la invención se pueden aplicar en una variedad de maneras conocidas para los expertos en la materia, en diversas concentraciones. La proporción en que se aplican las composiciones de pesticidas dependerán del tipo particular de plaga contra la que se tiene que luchar, el grado de control requerido y la sincronización y el método de aplicación.

55

Las áreas de cultivo son áreas de terreno en las que ya se están cultivando las plantas cultivadas o en las que se han sembrado las semillas de esas plantas cultivadas y también las áreas de terreno en las que se desea cultivar esas plantas cultivadas.

5 Otros ingredientes activos tales como co-herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas y nematocidas pueden estar presentes en el producto de concentración emulsionable o se pueden añadir como una pareja de mezcla del tanque con el producto de concentración emulsionable.

10 Los aditivos tixotrópicos adecuados son compuestos que imparten un comportamiento de flujo pseudoplástico a la formulación, es decir, una alta viscosidad en el estado de reposo y una baja viscosidad en el estado agitado. Ejemplos de compuestos adecuados incluyen polisacáridos tales como goma xantana, Kelzan® por Kelco o Rhodopol® 23 por Rhone Poulenc.

Antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de silicona, alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos de organofluor y mezclas de éstos.

15 Los siguientes ejemplos ilustran algunos más de los aspectos de la invención. Donde no se especifique de otro modo a lo largo de esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, las temperaturas se proporcionan en grados centígrados y los porcentajes son en peso.

#### Ejemplo 1

Preparación de material de ensayo de producto de concentración de suspensión de cobre - mesotriona.

El material de ensayo se prepara de acuerdo con la siguiente composición:

Mesotriona	35,0%
Tensioactivo Soprophor BSU (etoxilato de triestirilfenol 16 moles)	3,5%
Ácido acético (glacial)	6,2%
Hidróxido de cobre (100%)	5,1%
Agente antiespumante de silicona	0,1%
Agente tixotrópico de goma xantana	0,1%
Agua	50,0%

20 Mezclar el agua, ácido acético e hidróxido de cobre. Añadir la mesotriona seguido por el tensioactivo, agente antiespumante y agente tixotrópico y mezclar hasta uniformidad. Moler hasta que el tamaño de partícula del sólido suspendido esté por debajo de 10 micrómetros. La mezcla resultante presenta un pH alrededor de 3,0.

#### Ejemplo 2

Ensayo de candidatos de aditivo inhibidores de la corrosión.

25 Se usó el siguiente procedimiento para ensayar una serie de 17 materiales inhibidores de la corrosión, candidatos, junto con una muestra de control que no contenía inhibidor.

Pesar en un frasco para muestras de 0,454 kg (16 onzas) y mezclar cuidadosamente:

- 1) 325 gramos del producto de concentración de suspensión de cobre - mesotriona del Ejemplo 1,
- 2) 15 gramos de mezcla de agente tixotrópico de goma xantana/agua (2% de concentración) y
- 3) 10 gramos de un material inhibidor de la corrosión, candidato.

30 Sumergir dos muestras de material para pruebas de corrosión de acero inoxidable 304 pesadas (una con soldadura y otra sin soldadura) en el líquido, cerrar y sellar la tapadera y poner el frasco en una estufa mantenida a 50°C. Después de cuatro semanas de almacenamiento a 50°C, retirar la muestra de material para pruebas del líquido, lavar con un cepillo de dientes firme con agua y jabón, enjuagar con acetona y secar. Pesar la muestra de material para pruebas e inspeccionar visualmente para determinar la importancia de la corrosión.

35 Los resultados de los ensayos de inhibición de la corrosión se presentan en la Tabla 1 a continuación.

<b>TABLA 1</b>				
<b>Resultados de inhibición de la corrosión</b>				
<b>Código de muestra</b>	<b>Aditivo</b>	<b>Pérdida de peso de soldadura</b>	<b>Pérdida de peso de plano</b>	<b>pH inicial</b>
1	Control	-0,0060	-0,0138	3,0
2	Alkasperse 752	-0,2356	-0,0202	3,0
3	Sal tetra Na AEDT	-0,0042	-0,0069	4,0
4	5 EO amina C8	-0,0161	-0,0307	3,6
5	Agente S32/A	-0,0066	-0,0275	3,1
6	Molibdato de Sodio	0,0019	-0,0163	4,1
7	Witcamine TAM-45	-0,0131	0,2064	3,4
8	Surfynol 61	-0,0173	-0,0152	3,0
9	Surfynol 104	-0,0231	-0,0255	3,0
10	Tetronic 1107	-0,0345	-0,0263	3,1
11	Ácido Bórico	-0,0231	-0,0369	3,0
12	Agrimer VEMA ES33 Neut.	-0,0142	-0,0071	3,2
13	Tetronic 304	-0,0142	-0,0199	3,3
14	Agente 2669-29	-0,0151	-0,0178	2,8
15	Ammonyx Cetac 30	-0,0178	-0,0207	2,9
16	Agente 2668-98	-0,0109	-0,0229	3,0
17	Genamin C100	-0,0131	-0,0248	3,3
18*	Nitrato de amonio	-0,0005	-0,0005	3,0

\* Composición dentro del alcance de la presente invención.

5 La muestra de control (#1) que no presentaba inhibidor de la corrosión presente mostró corrosión significativa de la muestra de material para pruebas de acero de inoxidable 304 como se indica por la pérdida de peso de las muestras de material para pruebas tanto soldadas como planas e inspección visual que mostró cuantioso óxido presente. Muchos de los inhibidores candidatos dieron como resultado en realidad corrosión aumentada al tiempo que otros diversos mostraron inhibición de la corrosión moderada. Dos muestras (#6, #7) mostraron aumentos de peso, probablemente debido a un recubrimiento de cobre sobre las muestras de material para pruebas. La muestra de 10 nitrato de amonio (#18) de la presente invención, sin embargo, mostró una disminución espectacular en la corrosión frente al control como se pone de manifiesto por una pérdida de peso muy pequeña para tanto las muestras de material para pruebas como la inspección visual que no mostró óxido u otro residuo presente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un producto de concentración pesticida que comprende:
  - a) 2-85% en peso de agua
  - b) 5-90% en peso de al menos un pesticida, en el que el pesticida es mesotriona, o una sal o quelato de metal de la misma, agrícolamente aceptable
  - c) 0,001% a 10% en peso de nitrato de amonio eficaz para reducir la corrosión de superficies de metal
  - d) opcionalmente, otros coadyuvantes de formulaciónen el que la relación de componente c) a componente b) es menor que o igual a 0,3:1.
2. El producto de concentración según la reivindicación 1, en el que el pH de la composición es 6 o menos.
3. El producto de concentración según la reivindicación 1, en el que el pesticida está en la forma de una sal o quelato de metal.
4. El producto de concentración según la reivindicación 1, que comprende al menos un coadyuvante de formulación en la forma de una sal.
5. El producto de concentración según la reivindicación 4, en el que el coadyuvante de formulación en la forma de una sal comprende al menos un cloruro de metal alcalino o de metal alcalino-térreo.
6. El producto de concentración según la reivindicación 1, en el que el pesticida comprende un quelato de cobre o cinc de mesotriona.