

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 287**

51 Int. Cl.:

**A01N 57/20** (2006.01)  
**A01N 25/02** (2006.01)  
**A01N 43/40** (2006.01)  
**A01N 39/04** (2006.01)  
**A01N 39/02** (2006.01)  
**A01N 37/40** (2006.01)  
**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2011 E 11827822 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2621283**

54 Título: **Método para la preparación de una composición concentrada acuosa de glifosato que tiene una mezcla de sales de amina**

30 Prioridad:

**11.01.2011 US 201161431497 P**  
**01.10.2010 US 388670 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.07.2015**

73 Titular/es:

**NUFARM AUSTRALIA LIMITED (100.0%)**  
**103-105 Pipe Road**  
**Laverton North, Victoria 3026, AU**

72 Inventor/es:

**SPENCER, ALLAN;**  
**PANAYI, ARISTOS y**  
**SAYER, CHAD, RICHARD, ORD**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 541 287 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**

Método para la preparación de una composición concentrada acuosa de glifosato que tiene una mezcla de sales de amina.

**Campo**

- 5 La invención se refiere a un método para preparar el concentrado acuoso de glifosato que comprende una mezcla de sales que implica neutralizar ácido de glifosato con una mezcla de bases de amina. También se divulga un método de transporte y manejo de concentrados acuosos de glifosato y el uso del concentrado acuoso para combatir el crecimiento de plantas.

**Antecedentes**

- 10 El glifosato se usa y se distribuye comúnmente como una solución acuosa de una sal de glifosato tal como las sales isopropilamónicas, potásicas o amónicas.

A fin de reducir los costes de transporte y manejo asociados con los concentrados de glifosato, es deseable usar una alta carga de glifosato, esto es, la cantidad de principio activo (habitualmente expresada como equivalente de ácido de glifosato por litro de formulación acuosa) es deseablemente alta dentro de los límites de la solubilidad y la capacidad para verter y diluir convenientemente el concentrado.

15 La Patente de EE. UU. 6544930 (Wright) presenta que se pueden alcanzar cargas altas usando la sal potásica de glifosato y composiciones de la sal potásica están disponibles en cargas de 540 g de equivalente de ácido (e. a.) por litro de formulación acuosa.

20 La Publicación de Patente Internacional N° WO 01/26469 divulga que se pueden preparar formulaciones acuosas de glifosato, incluyendo formulaciones muy concentradas, usando una mezcla de sales isopropilamónica y amónica de glifosato, particularmente en una relación en peso (expresada sobre una base de e. a. de glifosato) de 80:20 a 97:3.

25 La Patente de EE. UU. 6881707 (Howat y Hay) presenta una composición de glifosato que comprende una mezcla de sales de glifosato que comprende cada una de las sales potásica e isopropilamónica. La Publicación Internacional WO2006/023431 afirma que se pueden obtener cargas de al menos aproximadamente 400 g de equivalente de ácido de glifosato formulando en solución acuosa una mezcla de sales de glifosato en una concentración total de e. a. de glifosato no menor de aproximadamente 360 g de e. a./l, en donde (a) dicho glifosato es una forma aniónica acompañada por cationes no anfílicos de bajo peso molecular en una cantidad molar total de aproximadamente 100% a aproximadamente 120% de la cantidad molar de dicho glifosato; (b) dichos cationes comprenden cationes potasio y propilamonio (p. ej., IPA) en una relación molar de aproximadamente 70:30 a 30 aproximadamente 90:10; y (c) dichos cationes potasio y propilamonio juntos constituyen de aproximadamente 90 a 100 por cien molar de la totalidad de dichos cationes no anfílicos de bajo peso molecular en la composición. La patente presenta formulaciones de hasta 590 g de equivalente de ácido de glifosato por litro de formulación acuosa.

35 La formulación de concentrado de glifosato puede ser difícil de manejar debido a la viscosidad, particularmente a bajas temperaturas y altas cargas de principio activo. Con altas cargas, la viscosidad de la composición se incrementa hasta tal punto que a menudo es difícil distribuir la solución acuosa vertiendo o bombeando con un equipo de bombeo normal. Además, se puede comprometer la estabilidad de la solución de las sales, particularmente a bajas temperaturas, de modo que se forman precipitados a baja temperatura que no se pueden resuspender o solubilizar fácilmente.

40 El análisis de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva solamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o pretende que cualquiera o la totalidad de estas cuestiones forme parte de la base de la técnica anterior o forme parte del conocimiento general común en el campo relacionado con la presente invención que existía antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

**Compendio**

45 Se proporciona un método para preparar un concentrado acuoso herbicida de glifosato para mejorar el manejo del concentrado, comprendiendo el método formar una mezcla de al menos dos bases que contienen nitrógeno, y hacer reaccionar la mezcla de las al menos dos bases con ácido de glifosato para proporcionar una mezcla acuosa de sales de glifosato, en donde la concentración de glifosato (basada en el equivalente de ácido de glifosato) es al menos 500 g de e. a./l y en donde las al menos dos bases se seleccionan del grupo que consiste en amoníaco, una alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, una di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una (alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, 50 (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-alcanol(C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas, y en donde la relación molar de las al menos dos bases que contienen nitrógeno:el ácido de glifosato está en el intervalo de 0,9:1 a 1,3:1.

El método usa una premezcla de bases que contienen nitrógeno que se hace reaccionar con el ácido de glifosato. La premezcla comprende al menos dos bases que contienen nitrógeno seleccionadas del grupo que consiste en

amoníaco, una (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, una di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, (alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-aminas, (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas.

5 Preferiblemente, la concentración de sales de glifosato es al menos 500 g de e. a./l. Preferiblemente la concentración es al menos 550 g de e. a./l y más preferiblemente al menos 600 g de e. a./l, tal como al menos 610 g de e. a./l, al menos 620 g de e. a./l, al menos 630 g de e. a./l y al menos 640 g de e. a./l, al menos 650 g de e. a./l, al menos 660 g de e. a./l. En un grupo preferido de reivindicaciones, la carga de glifosato está en el intervalo de 600 a 750 g de e. a./l, particularmente de 600 a 700 g de e. a./l o hasta los límites de solubilidad, basado en el equivalente de ácido de glifosato.

10 En un grupo preferido de reivindicaciones, las bases que contienen nitrógeno comprenden al menos dos seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, mono-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>)-aminas, di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas, y más preferiblemente del grupo que consiste en amoníaco, mono-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas, di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas.

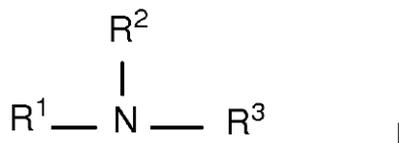
15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, la palabra "comprenden" y variaciones de la palabra, tales como "que comprende(n)" y "comprende" no están destinadas a excluir otros aditivos, componentes, números enteros o etapas.

La referencia a g de e. a./l significa en la presente gramos de equivalente se ácido del herbicida o la sal. Esto es, la concentración se basa en la masa de equivalente de ácido del herbicida por litro de composición.

### Descripción detallada

20 El método comprende formar una mezcla, es decir una premezcla, de bases que contienen nitrógeno y combinar la mezcla de bases que contienen nitrógeno con ácido de glifosato.

Las bases que contienen nitrógeno se pueden seleccionar de una gama de compuestos tales como los de fórmula I:



en la que:

R<sup>1</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> y aminoalquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>;

25 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

La mezcla de bases que contienen nitrógeno contendrá al menos dos seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, (alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amino-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas.

30 La mezcla de bases que contienen nitrógeno, en un grupo de realizaciones, contiene al menos dos seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-amina, tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-amina, (alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amino-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-(alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-aminas.

35 Ejemplos específicos de bases que contienen nitrógeno fácilmente disponibles incluyen las seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina, dipropilamina, tripropilamina, isopropilamina, diisopropilamina, butilamina, dibutilamina, tributilamina, isobutilamina, diisobutilamina, triisobutilamina, 1-metilpropilamina (D,L), bis(1-metil)propilamina (D,L), 1,1-dimetiletetilamina, pentilamina, dipentilamina, tripentilamina, 2-pentilamina, 3-pentilamina, 2-metilbutilamina, 3-metilbutilamina, bis(3-metilbutil)-amina y tris(3-metilbutil)-amina.

Ejemplos específicos de las bases que contienen nitrógeno preferidas se pueden seleccionar del grupo que consiste en amoníaco, metilamina, isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, trietilamina y triisopropilamina.

40 En un grupo de realizaciones, la mezcla de bases incluye al menos una base distinta de amoníaco e isopropilamina.

45 Se prefiere que al menos una de las bases que contienen nitrógeno de la premezcla sea una base que no contiene oxígeno tal como las bases compuestas por nitrógeno y al menos uno de nitrógeno e hidrógeno. Así, se prefiere que al menos una base de la premezcla se seleccione del grupo que consiste en amoníaco, una (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, una di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-amina y una tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-amina. Ejemplos específicos de tales bases incluyen amoníaco, metilamina, isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, diisopropilamina, trimetilamina trietilamina y triisopropilamina.

La mezcla de bases puede tener un amplio intervalo de relaciones de bases. La mezcla de las bases que contienen nitrógeno comprenderá preferiblemente al menos 3% en peso (preferiblemente al menos 5% y más preferiblemente al menos de 10% hasta 90% en peso) de cada una de las al menos dos bases que contienen nitrógeno, basado en el peso total de dichas bases que contienen nitrógeno.

5 Por ejemplo, en una realización, hay de 5% a 95% en peso de cada una de las dos bases que contienen nitrógeno. Bases adicionales, por ejemplo una tercera y opcionalmente una cuarta base que contiene nitrógeno, pueden estar presentes en cantidades menores o en cantidades en este intervalo de 5% a 95% si se desea. En una realización, hay dos bases que contienen nitrógeno en una relación en peso en el intervalo de 10:90 a 90:10, tal como de 20:80 a 80:20.

10 Algunas de las aminas son volátiles y en estas circunstancias se puede preferir introducir la amina volátil en una amina menos volátil o formar una mezcla de aminas en un disolvente adecuado. En esta realización, la eficacia del método generalmente se mejora significativamente cuando se compara con procedimientos convencionales ya que la pérdida de materiales volátiles se reduce significativamente reduciendo de ese modo los costes y el problema de las emisiones de materiales volátiles que son particularmente problemáticas en reacciones exotérmicas a escala industrial tales como la reacción de bases con glifosato. La volatilidad es un problema potencial en condiciones exotérmicas para aminas de un punto de ebullición de hasta 80°C y en particular hasta 60°C, tal como hasta 50°C o hasta 40°C. En el caso de bases que son gaseosas a temperatura ambiente tales como amoníaco y metilamina, la disolución en una base que contiene nitrógeno líquida opcionalmente en presencia de un diluyente tal como agua puede mejorar significativamente la eficacia con la que las bases reaccionan con ácido de glifosato.

20 La mezcla de bases que contienen nitrógeno forma una composición de premezcla, esto es una composición de premezcla formada antes de mezclar con el ácido de glifosato. Preferiblemente, la premezcla es una mezcla homogénea de las al menos dos bases que contienen nitrógeno cuando se añade al ácido de glifosato.

Bases y/o adyuvantes que contienen nitrógeno adicionales se pueden añadir a las composiciones antes o después de la combinación de la premezcla y el ácido de glifosato, sin embargo, preferiblemente se controla la estequiometría para proporcionar la reacción de la premezcla de bases con al menos el 50%, más preferiblemente al menos 80% y lo más preferiblemente al menos 90% del ácido de glifosato.

30 La composición de ácido de glifosato que se combina con la premezcla de bases puede estar en la forma de un sólido o puede comprender un líquido. En un grupo de realizaciones, el glifosato es un sólido seco puro cuando se combina con la premezcla de bases. En una realización, el ácido de glifosato está en la forma de una solución en un disolvente adecuado para el ácido de glifosato.

En un grupo de realizaciones preferido, la composición de ácido de glifosato combinada con la premezcla de bases que contienen nitrógeno comprende agua. El ácido de glifosato se fabrica convenientemente en la forma de una torta húmeda que comprende ácido de glifosato y agua residual procedente del procedimiento de fabricación. El ácido de glifosato usado en el método puede ser la torta húmeda que contiene glifosato. Típicamente, la composición de la torta húmeda comprende, por ejemplo, al menos 50% de glifosato, tal como al menos 60%, al menos 70% o al menos 80% de glifosato. En una realización, el glifosato está en la forma de una lechada que contiene ácido de glifosato en forma de partículas y suficiente agua para facilitar la mezclado y promover una reacción eficaz al combinar con la premezcla de bases.

40 El método puede implicar la adición de la premezcla de bases al glifosato o la adición de glifosato a la premezcla. Las dos composiciones, la premezcla de bases y la composición de ácido de glifosato, también se pueden introducir simultáneamente en un recipiente de reacción. Generalmente, se prefiere la adición de la premezcla de bases al glifosato.

45 Las bases se añaden a la composición acuosa de ácido de glifosato en una relación molar de bases:ácido de glifosato en el intervalo de 0,9 a 1,3, preferiblemente 0,9 a 1,2, más preferiblemente 0,9 a 1,13 y aún más preferiblemente 1,0 a 1,1.

La reacción entre el ácido de glifosato y las bases que contienen nitrógeno se puede llevar a cabo a un intervalo de temperaturas tal como de 5°C a 90°C y preferiblemente de 5°C a 60°C.

50 La mezcla de bases se puede añadir en una sola adición, por etapas y se puede añadir rápidamente o a lo largo de un período de tiempo. En algunos casos, particularmente si el glifosato es puro o está en una mezcla muy concentrada tal como un sólido en un líquido tal como una torta húmeda, suspensión o lechada, puede haber una reacción exotérmica significativa de modo que pueda ser apropiado añadir las bases más lentamente o enfriar la mezcla de reacción. La composición de la mezcla de bases puede comprender un vehículo tal como agua u otro vehículo líquido adecuado para mejorar o variar la miscibilidad de las diferentes bases. La presencia de un vehículo también se puede usar para regular la velocidad de adición y/o la homogeneidad de la mezclado con el ácido de glifosato.

55 La composición y el método pueden utilizar más de dos bases, tal como tres, cuatro o cinco bases, pero típicamente es conveniente el uso de dos o tres. Cuando se usan, las bases adicionales a las dos bases que contienen nitrógeno

son bases que contienen nitrógeno. (Aunque también se divulgan en la presente bases que no contienen nitrógeno tales como bases de metales alcalinos.)

Mezclas de bases que se divulgan en la presente incluyen un hidróxido de metal alcalino tal como al menos uno de hidróxido potásico e hidróxido sódico.

- 5 Al terminar la reacción la composición es una solución del glifosato en la forma de una mezcla de sales que tienen una mezcla de bases de amina en la forma de iones conjugados, que generalmente son cationes, después de la neutralización del ácido de glifosato.

En general, se ha encontrado que la composición acuosa de glifosato preparada mediante el procedimiento que implica mezclar las bases que contienen nitrógeno para formar una premezcla de bases antes de la reacción con ácido de glifosato tiene una viscosidad significativamente inferior que la correspondiente composición formada haciendo reaccionar secuencialmente cada una de las bases que contienen nitrógeno con ácido de glifosato o a partir de la mezclado de las sales de glifosato formadas con los correspondientes iones conjugados de base que contiene nitrógeno. El método también permite que se preparen combinaciones de bases que de otro modo no estarían disponibles, por ejemplo debido a alta viscosidad o escasa estabilidad, si las bases se añadieran secuencialmente en lugar de como una premezcla.

La composición se prepara mezclando la composición que comprende la premezcla de bases que contienen nitrógeno con ácido de glifosato. La concentración del ácido de glifosato será típicamente al menos 600 g de e. a./l por litro de composición acuosa. La concentración del ácido de glifosato es preferiblemente al menos 610 g de e. a./l, preferiblemente al menos 620 g de e. a./l, más preferiblemente al menos 630 g de e. a./l y aún más preferiblemente al menos 640 g de e. a./l y lo más preferiblemente al menos 650 g de e. a./l, tal como al menos 650 g de e. a./l, al menos 700 g de e. a./l y al menos 750 g de e. a./l y hasta el límite de solubilidad de las sales. La concentración óptima dependerá por supuesto de la naturaleza de las bases que contienen nitrógeno, su concentración y las condiciones de reacción.

El método proporciona una ventaja significativa en el transporte y manejo de un concentrado de glifosato. La capacidad para reducir significativamente la viscosidad de los concentrados de una carga dada o incrementar la carga sin el incremento sustancial normal en la viscosidad y los problemas consiguientes de manejo de la inestabilidad tiene beneficios económicos significativos para el fabricante y el agricultor. El coste del transporte de una cantidad de glifosato activo dada se puede reducir y/o se puede usar un equipo de bombeo o distribución más económico. Según esto, un método como el descrito anteriormente en la presente puede comprender además cargar la mezcla acuosa de sales de glifosato en recipientes de un volumen en el intervalo de 0,1 a 10.000 litros para llenar sustancialmente los recipientes, transportar los recipientes cargados y distribuir la mezcla acuosa de sales de glifosato desde los recipientes. Preferiblemente, la mezcla acuosa de sales de glifosato se bombea a los recipientes.

El concentrado de glifosato puede comprender y preferiblemente comprenderá un tensioactivo. El tensioactivo se puede añadir en cualquier momento durante el procedimiento de preparación, por ejemplo, puede estar presente en la composición de amina, en la composición acuosa de ácido de glifosato o se puede añadir durante y/o después de la reacción del ácido de glifosato con la mezcla de aminas. El método apropiado dependerá de la naturaleza química del tensioactivo y el reactivo amínico.

El método se puede usar para preparar composiciones de glifosato que contienen adyuvantes tales como tensioactivos, agentes antiespumantes, adherentes, penetrantes o acondicionadores del agua como ajustadores del pH, agentes tamponadores y AMADS (dihidrogenosulfato de monocarbamida, es decir urea + ácido sulfúrico), ácido isetiónico, glicerina sulfatada, agentes de reducción de la difusión del plaguicida y similares o se pueden usar para preparar concentrados a los que se pueden añadir tales adyuvantes durante la mezclado en depósito. El método puede formar un concentrado usado en un estuche ("kit") que comprende además un envase para adyuvantes que comprende uno o más adyuvantes tales como los seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, agentes antiespumantes, adherentes, penetrantes, agentes de reducción de la difusión del plaguicida y acondicionadores del agua tales como los seleccionados del grupo que consiste en ajustadores del pH, agentes tamponadores y AMADS (dihidrogenosulfato de monocarbamida, es decir urea + ácido sulfúrico), ácido isetiónico, glicerina sulfatada y similares.

50 Así, se divulga en la presente un estuche para combatir el crecimiento de plantas que comprende una primera parte que comprende la composición en forma de concentrado preparada mediante el método descrito anteriormente en la presente y una segunda parte que comprende una composición de adyuvantes para mezclar con el concentrado al diluir con agua tal como en un depósito de pulverización antes de la aplicación a las plantas que se van a combatir.

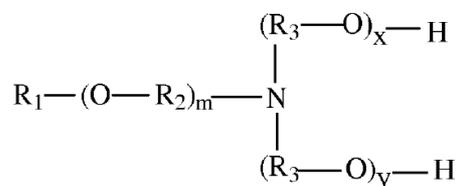
55 Las composiciones diluidas para la aplicación a plantas cuyo crecimiento se desea combatir pueden ser preparadas in situ por el usuario final poco antes de la aplicación al follaje o la vegetación que se va a combatir, mezclando el concentrado de glifosato preparado según el método anterior con un diluyente diluido. El diluyente acuoso puede comprender además un tensioactivo tal como uno o más de los descritos anteriormente. Tales composiciones se denominan generalmente composiciones de "mezcla en depósito".

En el caso de un concentrado en solución adaptado para dilución simple antes de la aplicación, la composición preferiblemente comprenderá un tensioactivo. En este grupo de realizaciones, la concentración del tensioactivo puede ser hasta 30% y preferiblemente hasta 20% en peso de la composición acuosa, tal como en el intervalo de 0,1 a 20% en peso de la composición acuosa o de 1 a 15% en peso de la composición acuosa.

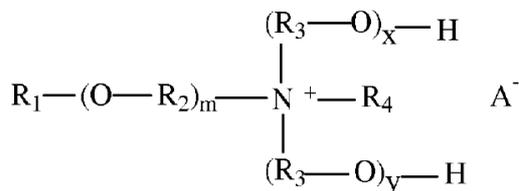
- 5 El tensioactivo puede estar presente en la composición de ácido de glifosato antes de la adición de la mezcla de aminas, puede estar contenido en la mezcla de bases que contienen nitrógeno añadida al ácido de glifosato, se puede mezclar con la composición después de la reacción o se pueden usar dos o más de estas estrategias de adición. El modo apropiado de adición del tensioactivo, cuando se use, dependerá de la naturaleza del tensioactivo. Por ejemplo, algunos tensioactivos pueden ser reactivos con uno o más de los componentes ácidos o básicos individualmente y en esos casos se puede preferir evitar tal contacto.

Agentes anfífilos que se ha reivindicado que mejoran la eficacia herbicida de formulaciones que comprenden sales de glifosato incluyen los siguientes: un tensioactivo de amonio cuaternario; tensioactivos de eteramina; combinaciones de tensioactivos de éter alquílico y amina; combinaciones de tensioactivos de diol acetilénico y alquil(poli)glicósido; Tensioactivos lipófilos de etoxilato de amina grasa; tensioactivos de amina alcoxilada; tensioactivos de betaína; agentes de alquilpoliglicósido; tensioactivos de alcohol secundario o terciario; agentes humectantes de copolímeros de silicona y combinaciones de tensioactivos de óxido de trialkilamina o amina cuaternaria o trialkilbetaína; combinaciones de tensioactivos de éster de ácido graso de sorbitano y amina, amonio cuaternario o alquilglicósido; tensioactivos derivados de alcanotioles; tensioactivos de polioxialquilentrisiloxano; agentes superhumectantes tales como tensioactivos basados en silicona y basados en fluorocarbonos; agregados supramoleculares que comprenden una o más sales anfífilas que tienen un anión glifosato y un catión derivado por protonación de aminas oleosas secundarias o terciarias; tensioactivos de alcohol primario alcoxilado; derivados de alquilpolisacáridos; combinaciones de alquilpoliglicósidos y alcoholes etoxilados; alquilglucósidos; tensioactivos que comprenden funcionalidad polihidroxihidrocarbilo y amina; combinaciones de tensioactivos de alquilglicósido y alquilamina alcoxilada; tensioactivos de tetraalcoxilato de alquildiamina; derivados de ácido succínico; amidoaminas alcoxiladas; glicéridos sacáricos tales como glicérido sacárico de aceite de colza; tensioactivos de diamina; polietoxilatos de alcohol de puente amplio; óxidos de hidrocarbildimetilamina de cadena larga solubles en agua y combinaciones de haluros de amonio cuaternario; adyuvantes de hidroxialquilamonio; tensioactivos de poliéterdiamina; adyuvantes silicónicos catiónicos, aniónicos, no iónicos o de iones híbridos; tensioactivos de organosilicona y combinaciones de tensioactivos de sulfonato de óxido de difenilo; una gama de adyuvantes de eterfosfato; adyuvantes de tensioactivos fosforosos; poliglicerol y derivados de poliglicerol; sarcosinato o sales de sarcosinato C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>; aceites vegetales etoxilados; tensioactivos de dialquilamina polietoxilada; (alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-poliglicol-éter-sulfatos; tensioactivos de sacarosa y sorbitol; ésteres de sacarosa etoxilados; cocoamidopropildimetilaminoalquildimetilaminas; tensioactivos de seboamina de ésteres fosfatados; trisiloxanos; ésteres cuaternarios de TEA y MDEA; ésteres cuaternarios basados en dimetiletanolamina; sacáridos, tales como alquilpolisacárido así como glucósidos; alquilpolipentósidos (APP); poliglicerinas; alcoxilatos de eteramina; monolaurato de sorbitano; compuestos terpénicos de pino tales como oligómeros, etc. (derivados de α-pineno y β-pineno)/aceites de pino; etoxilatos de cocoamina; acrilatos y compuestos de látex; alcoholes oleílicos (etoxilados); alcoxilatos de alquilamina; alcoxilatos de eteramina/alquileteramina; sales de amonio cuaternario/derivados cuaternarios de amonio; aminas cuaternarias; óxidos de amina; aminas de dialcoxilatos; fosfatos alquilalcoxilados; alcoholes alcoxilados aminados; aminas dialcoxiladas; carboxilatos; alquiletersulfatos; sulfosuccinatos/succinatos disódicos; polieteraminas; cocoamidopropilbetaínas y sales de ácidos grasos.

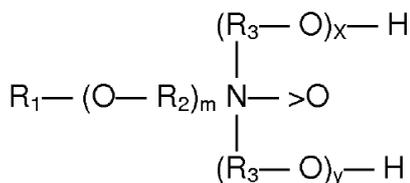
Tensioactivos de eteramina incluyen tensioactivos que tienen la estructura química representativa (a)



- 45 en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de C<sub>6</sub> a aproximadamente C<sub>22</sub> de cadena lineal o ramificada, arilo o alquilarilo, m es un número promedio de 1 a aproximadamente 10, R<sub>2</sub> en cada uno de los m grupos (O - R<sub>2</sub>) es independientemente alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, los grupos R<sub>3</sub> son independientemente alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y x e y son números promedio tales que x+y esté en el intervalo de 2 a aproximadamente 60; o (b)



5 en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de C<sub>6</sub> a aproximadamente C<sub>22</sub> de cadena lineal o ramificada, arilo o alquilarilo, m es un número promedio de 1 a aproximadamente 10, R<sub>2</sub> en cada uno de los m grupos (O - R<sub>2</sub>) es independientemente alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, los grupos R<sub>3</sub> son independientemente alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>4</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, x e y son números promedio tales que x+y esté en el intervalo de 0 a aproximadamente 60 y A<sup>-</sup> es un catión agrícolamente aceptable; o (c)



10 en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo de C<sub>6</sub> a aproximadamente C<sub>22</sub> de cadena lineal o ramificada, arilo o alquilarilo, m es un número promedio de 1 a aproximadamente 10, R<sub>2</sub> en cada uno de los m grupos (O - R<sub>2</sub>) es independientemente alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, los grupos R<sub>3</sub> son independientemente alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y x e y son números promedio tales que x+y esté en el intervalo de 2 a aproximadamente 60.

En un grupo de realizaciones, la composición de glifosato preparada mediante el método está sustancialmente libre de tensioactivos, antes del uso, por ejemplo, cuando el concentrado se diluye con agua en un depósito de pulverización antes del uso.

15 También se divulga un método para combatir el crecimiento de plantas que comprende diluir el concentrado con agua, opcionalmente con la adición de un adyuvante, y aplicar el glifosato a las plantas mediante, por ejemplo, pulverización o aplicación a través de un sustrato sobre el que se absorbe la composición diluida.

20 Una de las ventajas importantes de las composiciones de glifosato preparadas según el método es que la concentración de glifosato se puede incrementar hasta niveles muy altos, por ejemplo incluso por encima de 600 g de e. a./l, y sin embargo la concentración de tensioactivo todavía se puede incluir en un concentrado adecuado para dar un excelente comportamiento herbicida sin que el usuario final requiera añadir más tensioactivo al depósito de pulverización. En muchos casos, las composiciones preparadas por los métodos permiten la incorporación de tensioactivo que de otro modo no sería posible para composiciones correspondientes preparadas mediante la combinación de sales preformadas o composiciones preparadas mediante neutralización secuencial de ácido de glifosato con diferentes bases. En otros casos, las composiciones preparadas mediante el método proporcionan características de manejo tales como capacidad de vertido y comportamiento de bombeo superiores a las composiciones correspondientes preparadas mediante una combinación de sales preformadas o composiciones preparadas mediante la neutralización secuencial de ácido de glifosato con diferentes bases. Los concentrados acuosos también tienen generalmente una estabilidad al almacenamiento muy buena bajo una amplia gama de condiciones de temperatura a pesar de la alta carga de glifosato y generalmente son superiores a composiciones correspondientes preparadas mediante combinación de sales preformadas de monobases (es decir, una sal de glifosato preparada usando una sola base en un recipiente separado) o composiciones preparadas mediante neutralización secuencial de ácido de glifosato con diferentes bases.

35 También se pueden preparar mezclas de glifosato con otros herbicidas y plaguicidas a partir del concentrado preparado mediante el método descrito anteriormente. Ejemplos de tales otros productos agroquímicos incluyen glufosinato, 2,4-D, MCPA, dicamba, éteres difenílicos, imidazolinonas, sulfonilureas, insecticidas y fungicidas.

40 En una realización, el método comprende además formar una mezcla de al menos un herbicida ácido adicional con ácido de glifosato y hacer reaccionar la mezcla de las al menos dos bases con la mezcla de ácido de glifosato y al menos otro herbicida ácido para proporcionar una mezcla de sales de glifosato y una mezcla de sales de dicho al menos un ácido herbicida adicional. El herbicida ácido adicional comprende preferiblemente al menos un grupo ácido seleccionado de ácido fosfónico, ácido sulfónico y ácido carboxílico y preferiblemente al menos un grupo ácido carboxílico.

El al menos un ácido herbicida adicional se puede seleccionar del grupo que consiste en:

- (i) herbicidas de ácido benzoico tales como acifluorfen, clorambeno; dicamba; 2,3,6-TBA; tricamba;

- (ii) herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico tales como bispiribac y piriminobac; herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico tales como piritiobac;
- (iii) herbicidas de ácido picolínico tales como aminopirialida, clopiralida y picloram;
- (iv) herbicidas de ácido quinolincarboxílico tales como quinclorac y quinmerac;
- 5 (v) herbicidas de fenoxiácido tales como 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA y 2,4,5-T;
- (vi) herbicidas fenoxibutíricos tales como 4-CPB, 2,4-DB, 3,4-DB, MCPB y 2,4,5-TB;
- (vii) herbicidas fenoxipropiónicos tales como cloprop, 4-CPP, diclorprop, declorprop-P, fenoprop, mecoprop, mecoprop-P;
- (viii) un herbicida de éter difenílico sustituido con ácido tal como etoxifeno;
- 10 (ix) herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiónico tales como clorazifop, clodinafop, clofop, flueroglicofeno, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiafop, fluazifop, feazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P y trifop;
- (x) herbicidas tales como benzoilprop, arialamina, flamprop y flamprop-M;
- (xi) herbicidas de éter nitrofenílico sustituido con ácido tales como acifluorfenol; y
- 15 (xii) herbicidas de organofósforo distintos a glifosato tales como glufosinato y glufosinato-P.

Los herbicidas ácidos más preferidos para el uso en la invención se seleccionan del grupo que consiste en dicamba, aminopirialida, clopiralida, picloram, 2,4-D, MCPA, 2,4-DB, mecoprop, mecoprop-P, glufosinato, diclofop y fluazifop. Aún más preferiblemente, el uno o más herbicidas ácidos adicionales cuando se usan con ácido de glifosato se seleccionan del grupo que consiste en dicamba, clopiralida, 2,4-D, MCPA y mecoprop.

- 20 Se prefiere cuando hay una mezcla de herbicidas ácidos que las sales de herbicidas ácidos totales (incluyendo glifosato) en la composición final sean al menos 550 g de e. a./l y lo más preferiblemente al menos 600 g de e. a./l.

Cuando se usan herbicidas ácidos adicionales en el procedimiento de la invención, el glifosato comprenderá típicamente al menos 80% en peso de los herbicidas ácidos totales incluyendo glifosato.

- 25 En una realización, el ácido de glifosato constituye al menos 95%, más preferiblemente al menos 98% de los herbicidas ácidos totales (incluyendo glifosato).

En una realización adicional, la composición de glifosato mezclada con la mezcla de al menos dos bases que contienen nitrógeno está libre de otros ácidos herbicidas.

- 30 En las realizaciones en las que una mezcla de herbicidas ácidos incluyendo glifosato se hace reaccionar con la mezcla de al menos dos bases que contienen nitrógeno, la relación molar de bases que contienen nitrógeno totales:herbicidas ácidos totales está en el intervalo de 0,9:1 a 1,3:1 .

- 35 Los métodos de uso de formulaciones de glifosato son muy conocidos por los expertos en la técnica. Las composiciones de concentrado acuoso preparadas mediante el método pueden diluirse en un volumen apropiado de agua y aplicarse, por ejemplo mediante pulverización, a vegetación no deseada que se va a combatir. Las composiciones preparadas mediante el método se pueden aplicar en dosis de e. a. de glifosato en el intervalo de, por ejemplo, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 kilogramos por hectárea (kg/ha), ocasionalmente más. Dosis de e. a. de glifosato típicas para combatir gramíneas anuales y perennes y hierbas de hoja ancha están en el intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 kg/ha. Las composiciones de la invención se pueden aplicar en cualquier volumen conveniente de agua, lo más típicamente en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 2.000 litros por hectárea (l/ha). Las composiciones preparadas mediante el método de la
- 40 invención también incluyen soluciones que se pueden aplicar mediante pulverización, por ejemplo. En estas soluciones, la concentración de glifosato se selecciona según el volumen por unidad de área de solución de pulverización que se va a usar y la dosis deseada de aplicación de glifosato por unidad de área. Por ejemplo, la pulverización convencional se realiza en de 30 a 5.000 litros (particularmente 50-600 litros) de solución de pulverización por hectárea, y la dosis de aplicación de glifosato es típicamente de 0,125 a 1,5 kg de equivalente de
- 45 ácido de glifosato por hectárea. Las composiciones de soluciones de pulverización se pueden preparar diluyendo los concentrados líquidos acuosos que comprenden preferiblemente adyuvantes tensioactivos o mezclando en depósito los concentrados acuosos formados mediante el método con adyuvantes como los descritos anteriormente.

La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Se ha de entender que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención y que de ningún modo limitan el alcance de la invención.

**Ejemplos**

Los Ejemplos se describen en parte con referencia a los dibujos. En los dibujos:

La Figura 1 es una gráfica que muestra el cambio en la viscosidad con la concentración para el Ejemplo de composición 14 y el Ejemplo comparativo 14 y la Composición de control C a 5°C.

- 5 La Figura 2 es una gráfica que muestra el cambio en la viscosidad con la concentración para el Ejemplo de composición 14 y el Ejemplo comparativo 14 y la Composición de control C a 20°C.

La Figura 3 es una representación de isoconcentración de la conductividad para el Ejemplo de composición 14 y el Ejemplo comparativo 14 a 20°C.

- 10 La Figura 4 es una representación de isoconcentración de la conductividad para el Ejemplo de composición 14 y el Ejemplo comparativo 14 a 5°C.

Las siguientes abreviaturas se usan para las bases que se usan para formar iones conjugados para glifosato:

MMA - monometilamina

MIPA - monoisopropilamina

NH<sub>3</sub> - amoníaco

- 15 TEA - trietilamina

KOH - hidróxido potásico

NaOH – hidróxido sódico

MEA - monoetanolamina

DMA - dimetilamina

- 20 En los Ejemplos, el pH se determinó mediante el método descrito en CIPAC MT 75.3 al 5% en p/v en agua desionizada. La viscosidad se determinó a 5°C y a 20°C.

La viscosidad de las composiciones se midió después de equilibrar la composición a las temperaturas respectivas usando un husillo 21 del viscosímetro de Brookfield (modelo DV-1) en un cilindro de temperatura controlada de volumen fijo para asegurar la comparabilidad.

- 25 Ejemplos (E) 1 a 13 y Ejemplos comparativos (EC) 1 a 13 y Ejemplo comparativo C. (Nota: los Ejemplos 5, 11 y 12 no se refieren a la invención)

- 30 Se prepararon composiciones de sales de glifosato a partir de ácido de glifosato usando las bases que contienen nitrógeno añadidas según (A) un procedimiento según la invención en el que las bases se premezclaban y la premezcla de bases se añadía a una lechada acuosa de ácido de glifosato; y (B) un procedimiento comparativo en el que las bases se hacían reaccionar con ácido de glifosato mediante la adición secuencial separada de las bases.

- 35 (A) En el procedimiento de adición premezclada, las bases mostradas en la tabla se mezclaban en las relaciones molares indicadas y se añadían a una lechada acuosa de ácido de glifosato en una cantidad para neutralizar el ácido de glifosato (cantidad equimolar). Cuando se indicaba en la tabla, se usaba un tensioactivo y se añadía a la composición después de la neutralización del ácido de glifosato. La composición final tenía una concentración de glifosato basada en el equivalente de ácido de glifosato indicada en la tabla expresada en gramos de equivalente de ácido de glifosato por litro de composición (g de e. a./l de glifosato).

- 40 (B) En el procedimiento de adición separada, las bases identificadas en la tabla se añadían separadamente secuencialmente en la relación molar de bases identificada en la Tabla a una lechada acuosa de ácido de glifosato en una cantidad para neutralizar el ácido de glifosato. Cuando se indicaba en la tabla, se usaba un tensioactivo y se añadía a la composición después de la neutralización del ácido de glifosato. La composición final tenía una concentración de glifosato basada en el equivalente de ácido de glifosato indicada en la tabla expresada en gramos de equivalente de ácido de glifosato por litro de composición (g de e. a./l de glifosato).

- 45 (C) Para el Ejemplo "ECC13", la mezcla de monobases también se preparaba mezclando sales individuales preformadas en agua. Esto es, la sal MEA de glifosato preformada y la sal MIPA de glifosato preformada se mezclaban en la relación molar mostrada.

Tabla 1

Ejemplo	base	relación de bases	Procedimiento de adición de bases	g de e. a./l de glifosato	Tensioactivo	g/l de Tensioactivo	pH 5%	Viscosidad 5°C (mPa.s)	Viscosidad 20°C (mPa.s)	de 1 a 7 días más tarde
1	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	premezcla	600	Tens. A	140	4,61	742	256	
EC1	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	separada	600	Tens. A	140	4,45	1340	402	
2	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5 1:1,3	premezcla	600	Tens. A	140	5,11	1868	584	
EC2	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5 1 :1,3	separada	600	Tens. A	140	5,07	3195	729	
3	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	premezcla	650	Ninguno	0	4,71	568,1	214,1	
EC3	MMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5 1:1,3	separada	650	Ninguno	0	5,42	1895	578	
4	DMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	premezcla	650	Tens. B	90	4,68	1318	468	
EC4	DMA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	separada	650	Tens. B	90	4,7	1623	472,5	solidificado
5	MMA/MIPA/KOH	45/10/45	premezcla	650	Ninguno	0	4,5	312	143	
EC5	MMA/MIPA/KOH	45/10/45	separada	650	Ninguno	0	4,49	328,4	146,7	
6	TEA/MMA/NH <sub>3</sub>	10/80/10	premezcla	650	Tens. A	100	4,75	2734	1175	
EC6	TEA/MMA/NH <sub>3</sub>	10/80/10	separada	650	Tens. A	100	4,78	984	986	gelificado
7	MEA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	premezcla	600	Ninguno	0	4,35	466,2	178,5	
EC7	MEA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	separada	600	Ninguno	0	4,35	521,3	198,5	precipitado
8	MEA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	premezcla	540	Tens. A	140	4,36	454,7	172,3	
EC8	MEA/MIPA/NH <sub>3</sub>	70/25/5	separada	540	Tens. A	140	4,35	499,9	194,3	precipitado
9	MEA/MIPA	70/30	premezcla	600	Ninguno	0	4,55	568,3	200,4	
EC9	MEA/MIPA	70/30	separada	600	Ninguno	0	4,6	1022	317,8	
10	MEA/MIPA	70/30	premezcla	540	Tens. A	140	4,53	479,7	156,3	

Ejemplo	base	relación de bases	Procedimiento de adición de bases	g de e. a./l de glifosato	Tensioactivo	g/l de Tensioactivo	pH 5%	Viscosidad 5°C (mPa.s)	Viscosidad 20°C (mPa.s)	de 1 a 7 días más tarde
EC10	MEA/MIPA	70/30	separada	540	Tens. A	140	4,6	694,3	225,8	
11	MMA/MIPA/KOH	50/20/30	premezcla	650	Ninguno	0	4,4	332,8	139,7	
EC11	MMA/MIPA/KOH	50/20/30	separada	650	Ninguno	0	4,51	401,1	155,7	
12	MMA/MIPA/KOH	50/20/30	premezcla	570	Tens. A	140	4,45	671,4	268,3	
EC12	MMA/MIPA/KOH	50/20/30	separada	570	Tens. A	140	4,55	837,9	282	
13	MEA/MIPA	70/30	premezcla	600	Ninguno	0	-	681	217	
EC13	MEA/MIPA	70/30	separada	600	Ninguno	0	-	904	298	
ECC13	MEA/MIPA	70/30	Mezcla de monobases	600	Ninguno	0	-	1222	372	

Los Ejemplos 5, 11 y 12 no se refieren a la invención

- Tens. A Tensioactivo de amina cuaternaria  
Tens. B Combinación ternaria de tensioactivos de tensioactivo catiónico, aniónico y de N-óxido  
Tens. C Combinación de tensioactivos de seboamina

Ejemplo 14

5 Se preparó una composición (Ejemplo 14) según el procedimiento general de la invención que contenía 613 g de e. a. de glifosato por litro usando la relación de bases premezclada indicada posteriormente. Las composiciones de la invención se compararon con un producto de glifosato de referencia "Roundup PowerMax" (marca comercial de Monsanto) que contenía 540 g de equivalente de ácido de glifosato por litro de concentrado acuoso y una referencia no tratada.

Muestras de las composiciones se diluyeron cada una para proporcionar submuestras de concentraciones 3,5 g de e. a./l, 7,0 g de e. a./l y 10,5 g de e. a./l que se aplicaban a plantas sembradas 7 días antes del tratamiento. Los detalles de la aplicación son como sigue:

10 Especies de prueba

Avena (*Avena sativa* var Echidna)

Cardo mariano (*Silybum marianum*)

Fase de crecimiento de la planta cuando se aplicada en herbicida

Avena 2 – 2,2 hojas (pulverizada 20 días después de la siembra)

15 Cardo mariano roseta de 8-17 cm (pulverizado 28 días después de la siembra)

Repeticiones del ensayo 6

Aplicado en un volumen de aplicación total de 145 l/ha

Aplicado en un pulverizador rodante de laboratorio para interiores con una tobera de ventilación plana de 110° (Teejet XR11001-VS) a 100 kPa

20 Materiales y métodos

1.1 Propagación de las plantas

25 Las semillas de avena se sembraron a 4 cm de profundidad y el cardo mariano se sembró a 1 cm de profundidad en macetas de 10 cm de diámetro rellenas de mezcla de sustrato (AS 3743). Una semana después de la siembra, las plántulas se aclararon por tamaño uniforme hasta una plántula por maceta. La avena se sembró en un invernadero de temperatura controlada (14°C – 25°C) durante 8 días y a continuación en el exterior durante 12 días antes de la aplicación de la pulverización, para simular más fielmente las condiciones de campo. El cardo mariano se sembró en un invernadero de temperatura controlada (14°C – 25°C) durante 16 días y a continuación en el exterior durante 12 días antes de la aplicación de la pulverización. Después de la aplicación de los herbicidas, las macetas se devolvieron al invernadero hasta que se recogían para determinar el peso fresco.

30 1.2 Aplicación de herbicidas

Las formulaciones de herbicida se aplicaron usando un pulverizador rodante de laboratorio para interiores equipado con una tobera de ventilación plana de 110° (Teejet XR11 001-VS), a una presión de 100 kPa, aplicando un volumen de pulverización de 145 l/ha.

1.3 Evaluaciones

35 Se registraron observaciones visuales de % de biomasa y % de pardeamiento. Las plántulas se recogieron cortando el follaje en la base inmediatamente antes de pesar en una balanza electrónica Sartorius Basic (intervalo 0-4.100 g) 14DAT.

40 Los pesos frescos de las malas hierbas se determinaron 14 días después del tratamiento y un promedio de seis réplicas se presenta en las Tablas 2a y 2b para cardo mariano y avena, respectivamente. La biomasa como un porcentaje de la referencia no tratada se presenta en las Tablas 2c y 2d para cardo mariano y avena, respectivamente.

Tabla 2a:

Peso fresco (g) de cardo mariano: 14 días después del tratamiento

	Glifosato Aplicado		
	3,5 g de e. a./l	7 g de e. a./l	10,5 g de e. a./l
Referencia Roundup PowerMax (540 g de e. a./l de sal K)	1,4	0,64	0,77
Ejemplo 14 : 613 g de e. a./l de glifosato como 70% de MMA, 25% de MIPA, 5% de NH <sub>3</sub> y 150 g/l de Tens. C	1,3	0,58	0,59

5 Resultados de la referencia no tratada – Los resultados de la referencia no tratada para el cardo mariano eran (3 tratamientos repetidos seis veces) 14,65 g, 13,53 g y 13,24 g (promedio 13,81 g).

Tabla 2b:

Peso fresco (g) de avena común: 14 días después del tratamiento

	Glifosato Aplicado		
	3,5 g de e. a./l	7 g de e. a./l	10,5 g de e. a./l
Referencia Roundup PowerMax (540 g de e. a./l de sal K)	0,28	0,25	0,2
Ejemplo 14 : 613 g de e. a./l de glifosato como 70% de MMA, 25% de MIPA, 5% de NH <sub>3</sub> y 150 g/l de Tens. C	0,35	0,29	0,29

10 La referencia no tratada para avena común proporcionaba pesos frescos (3 tratamientos repetidos seis veces) de 2,29 g, 2,58 g y 2,35 g (promedio 2,40 g)

Tabla 2c:

Biomasa (% de la referencia no tratada) de cardo mariano: 10 días después del tratamiento

	Glifosato Aplicado		
	3,5 g de e. a./l	7 g de e. a./l	10,5 g de e. a./l
Referencia Roundup PowerMax (540 g de e. a./l de sal K)	27	18	22
Ejemplo 14 : 613 g de e. a./l de glifosato como 70% de MMA, 25% de MIPA, 5% de NH <sub>3</sub> y 150 g/l de Tens. C	23	15	13

15 Resultados de la referencia no tratada – Los resultados de la referencia no tratada de cardo mariano eran (3 tratamientos repetidos seis veces) 14,65 g, 13,53 g y 13,24 g (promedio 13,81 g).

Tabla 2d:

Biomasa (% de la referencia no tratada) de avena común: 9 días después del tratamiento

	Glifosato Aplicado		
	3,5 g de e. a./l	7 g de e. a./l	10,5 g de e. a./l
Referencia Roundup PowerMax (540 g de e. a./l de sal K)	50	45	48

	Glifosato Aplicado		
	3,5 g de e. a./l	7 g de e. a./l	10,5 g de e. a./l
Ejemplo 14 : 613 g de e. a./l de glifosato como 70% de MMA, 25% de MIPA, 5% de NH <sub>3</sub> y 150 g/l de Tens. C	50	50	48

La referencia no tratada para avena común proporcionaba pesos frescos (3 tratamientos repetidos seis veces) de 2,29 g, 2,58 g y 2,35 g (promedio 2,40 g).

Ejemplo 15 Experimentos de dilución para determinar la viscosidad/conductividad

- 5 Para comparar adicionalmente las composiciones preparadas mediante el método de la invención con mezclas correspondientes preparadas mediante otros métodos. Las composiciones Ejemplo 13, EC 13 y ECC13 de la Tabla 1 se diluyeron y se midió su viscosidad y conductividad y los resultados se compararon.

- 10 El Ejemplo 15 (premezclado) se refiere a la gama de diluciones preparadas a partir del Ej. 13 y los resultados se muestran en la Tabla 3a; el EC 15 (separado) se refiere a la gama de diluciones preparadas a partir del EC 13 y los resultados se muestran en la Tabla 3b, Comp. C (Mezcla de monobases) se refiere a la gama de diluciones preparadas a partir del ECC13 de la Tabla 1, y estos resultados se muestran en la Tabla 3c. Estos lotes se mezclaron durante 10 minutos después de la dilución y se midió la conductividad y la viscosidad a 5°C y 20°C (husillo 21).

Tabla 3a Ej. 15 MEA/MIPA 70/30				Ms/cm	
Muestra	Glifosato g de e. a./l	Viscosidad	Viscosidad	Conductividad	Temp. °C
		5°C (mPa.s)	20°C (mPa.s)		
	600	681	217	3,01	26
	540	220,5	77,3	6,01	26
	480	83	36,4	10,4	26
	450	54,5	26,3	11,8	26
	300	11	6,5	25,4	26
	150	4	2,9	28,1	26
	75	2	1,4	19,5	26

Tabla 3b Ej. 15 MEA/MIPA 70/30				Ms/cm	
Muestra	Glifosato g de e. a./l	Viscosidad	Viscosidad	Conductividad	Temp °C
		5°C (mPa.s)	20°C (mPa.s)		
	600	904	298	2,8	26
	540	275	104,5	5	26
	480	101	46,8	8,85	26
	450	65,6	31	11,53	26
	300	12	7,1	24,5	26

Tabla 3b Ej. 15 MEA/MIPA 70/30				Ms/cm	
Muestra	Glifosato g de e. a./l	Viscosidad 5°C (mPa.s)	Viscosidad 20°C (mPa.s)	Conductividad	Temp °C
	150	5	4,2	27,1	26
	75	2,7	1,4	19,27	26

Tabla 3c Ej. 15 MEA/MIPA 70/30				Ms/cm	
Muestra	Glifosato g de e. a./l	Viscosidad 5°C (mPa.s)	Viscosidad 20°C (mPa.s)	Conductividad	Temp °C
	600	1,222	372	2,08	26
	540	332	124,4	4,62	26
	480	119	54,2	8,1	26
	450	72,3	33,5	10,6	26
	300	12,1	7,5	23,9	26
	150	4	2,7	27	26
	75	2,7	1,8	19,02	26

5 Los resultados de la viscosidad se representan en tres representaciones para el Ej. 15, el EC 15 y el Comp. C en gráficas para medidas a 5°C y 20°C en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Los resultados muestran que las diferencias disminuyen a concentraciones inferiores pero son muy significativas con cargas superiores. Las composiciones de la invención formadas a partir de base premezclada tienen una viscosidad inferior que el lote de bases separadas que a su vez tiene una viscosidad inferior que el lote mezclado de monobases.

Los resultados de conductividad se representan en gráficas de isoconcentración del Ej. 15 y el EC 15 con resultados a 5°C y 20°C que están en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

10 La composición formada mediante el método de la invención a partir de bases premezcladas tiene una conductividad superior que la correspondiente composición formada a partir de un lote de bases separadas que a su vez tiene una conductividad superior que la correspondiente composición formada a partir de monobases mezcladas. Esto confirma los resultados de viscosidad y las diferencias entre lotes usando los tres métodos de fabricación diferentes.

Ejemplo 16 (No de la invención)

15 Este ejemplo muestra el método de la invención en el que una mezcla de ácido de glifosato y un herbicida ácido adicional se neutraliza con una mezcla de bases que contienen nitrógeno.

20 Se prepararon composiciones que comprendían una mezcla de sales de glifosato, 200 g de e. a./l, y una mezcla de sales de 2,4-D, 200 g de e. a./l, (a) en el Ejemplo 16 según la invención en el que una mezcla acuosa de ácido de glifosato y ácido de 2,4-D cada uno en 200 g/l basado en la concentración final se neutralizaba con una premezcla de DMA/MMA en una relación molar 80/20; (b) en los ejemplos comparativos 16a a 16d mediante mezclado separada de bases con la mezcla de ácidos herbicidas o el herbicida separado según se muestra en la Tabla 4. La viscosidad del concentrado final se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4										
Ejempl o N°	g/l de glifosato	g/l de 2,4D	Mezcladura de bases	Bases	80/20	Viscosidad 5°C cp	Viscosidad 20°C cp	Apariencia	SG	pH
16	200	200	Premezcla	DMA/MM A	80/20	26,6	13,2	Sol. transp.	1,164	9,02
EC16a	200	200	Separada	DMA/MM A	80/20	36,5	16,5	Sol. transp.	1,163	9,7
EC16b	200	200	Separada	DMA/MM A	80/20	38,8	18,5	Sol. transp.	1,162	9,8
EC16c		400	Separada	DMA/MM A	80/20	14,8	8,3	Sol. transp.	1,133	10
EC16d	400		Separada	DMA/MM S	80/20	115,8	47,3	Sol. transp.	1,174	9,7

5 Los resultados muestran la reducción significativa en la viscosidad a partir de la neutralización de los ácidos herbicidas con una mezcla preformada de bases cuando se compara con la composición correspondiente formada mezclando dos composiciones de los ácidos herbicidas, cada uno neutralizado con una de las bases. Esta diferencia en la viscosidad es significativa aunque las dos composiciones de concentrado sean equivalentes (véase el Ej. 16 y el EC16a).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un concentrado acuoso herbicida de glifosato para mejorar el manejo del concentrado, comprendiendo el método formar una mezcla de al menos dos bases que contienen nitrógeno, y hacer reaccionar la mezcla de las al menos dos bases con ácido de glifosato para proporcionar una mezcla acuosa de sales de glifosato, en donde la concentración de glifosato (basada en el equivalente de ácido de glifosato) es al menos 500 g de e. a./l y en donde las al menos dos bases se seleccionan del grupo que consiste en amoníaco, una alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, una di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una (alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-alcanol(C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas, y en donde la relación molar de las al menos dos bases que contienen nitrógeno:el ácido de glifosato está en el intervalo de 0,9:1 a 1,3:1.
2. Un método para preparar un concentrado acuoso herbicida de glifosato para mejorar el manejo del concentrado, comprendiendo el método formar una mezcla de al menos dos bases que contienen nitrógeno, formar una mezcla de al menos un herbicida ácido adicional con ácido de glifosato y hacer reaccionar la mezcla de las al menos dos bases con la mezcla de ácido de glifosato y al menos otro herbicida ácido para proporcionar una mezcla acuosa de sales de glifosato, en donde la concentración de glifosato (basada en el equivalente de ácido de glifosato) es al menos 500 g de e. a./l y en donde las al menos dos bases se seleccionan del grupo que consiste en amoníaco, una alquil(C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, una di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-amina, una (alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-amina, (alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-(alcanol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas y di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-alcanol(C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>)-aminas, y en donde la relación molar de las al menos dos bases que contienen nitrógeno:los herbicidas ácidos totales está en el intervalo de 0,9:1 a 1,3:1.
3. Un método según la reivindicación 2, en el que el al menos un herbicida ácido se selecciona del grupo que consiste en dicamba, clopiralida, 2,4-D, MCPA e imecoprop,
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende formar una premezcla de bases mezclando las bases para formar una mezcla homogénea y hacer reaccionar la premezcla con ácido de glifosato en un medio de reacción acuoso.
5. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la concentración de sales de glifosato es al menos 550 g de e. a./litro.
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la concentración del glifosato es al menos 600 g de e. a. por litro.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la mezcla de bases incluye al menos una base que contiene nitrógeno distinta de amoníaco e isopropilamina.
8. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las bases que contienen nitrógeno comprenden al menos dos seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, mono-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>)-aminas, di-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-aminas y tri-(alquil C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>)-aminas.
9. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que las bases que contienen nitrógeno comprenden al menos dos seleccionadas del grupo que consiste en amoníaco, metilamina, dimetilamina, dietilamina, isopropilamina, diisopropilamina, trietilamina.
10. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la mezcla de bases incluye al menos tres bases que contienen nitrógeno.
11. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, en el que la reacción entre el ácido de glifosato y las bases que contienen nitrógeno se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5°C a 60° C.
12. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende además la adición de un tensioactivo.
13. Un método según la reivindicación 12, en el que la concentración del tensioactivo está en el intervalo de 0,1 a 20% en peso de la composición acuosa de concentrado de glifosato.
14. Un método según la reivindicación 12, en el que el tensioactivo comprende uno o más seleccionados del grupo que consiste en un tensioactivo de amonio cuaternario; tensioactivos de eteramina; combinaciones de tensioactivos de éter alquílico y amina; combinaciones de tensioactivos de diol acetilénico y alquil(poli)glicósido; tensioactivos lipófilos de etoxilato de amina grasa; tensioactivos de amina alcoxilada; tensioactivos de betaína; agentes de alquilpoliglicósido; tensioactivos de alcohol secundario o terciario; agentes humectantes de copolímeros de silicona y combinaciones de tensioactivos de óxido de trialquilamina o amina cuaternaria o trialquilbetaína; combinaciones de tensioactivos de éster de ácido graso de sorbitano y amina, amonio cuaternario o alquilglicósido; tensioactivos derivados de alcanotioles; tensioactivos de polioxialquilentrisiloxano; agentes superhumectantes seleccionados de tensioactivos basados en silicona y basados en fluorocarbonos; agregados supramoleculares que comprenden una o más sales anfífilas que tienen un anión glifosato y un catión derivado por protonación de aminas oleosas secundarias o terciarias; tensioactivos de alcohol primario alcoxilado; derivados de alquilpolisacáridos;

combinaciones de alquilpoliglicósidos y alcoholes etoxilados; alquilglucósidos; tensioactivos que comprenden funcionalidad polihidroxihidrocarbilo y amina; combinaciones de tensioactivos de alquilglicósido y alquilamina alcoxilada; tensioactivos de tetraalcoxilato de alquildiamina; derivados de ácido succínico; amidoaminas alcoxiladas; glicéridos sacáricos; tensioactivos de diamina; polietoxilatos de alcohol de puente amplio; óxidos de hidrocarbildimetilamina de cadena larga solubles en agua y combinaciones de haluros de amonio cuaternario; adyuvantes de hidroxialquilamonio; tensioactivos de poliéterdiamina; adyuvantes silicónicos catiónicos, aniónicos, no iónicos o de iones híbridos; tensioactivos de organosilicona y combinaciones de tensioactivos de sulfonato de óxido de difenilo; adyuvantes de eterfosfato; adyuvantes de tensioactivos fosforosos; poliglicerol y derivados de poliglicerol; sarcosinato o sales de sarcosinato C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>; aceites vegetales etoxilados; tensioactivos de dialquilamina polietoxilada; (alquil C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>)-poliglicol-éter-sulfatos; tensioactivos de sacarosa y sorbitol; ésteres de sorbitano; ésteres de sacarosa etoxilados; cocoamidopropildimetilaminoalquildimetilaminas; tensioactivos de seboamina de ésteres fosfatados; trisiloxanos; ésteres cuaternarios de TEA y MDEA; ésteres cuaternarios basados en dimetiletanolamina; un alquilpolisacárido así como glucósidos; alquilpolipentósidos (APP); poliglicerinas; alcoxilatos de eteramina; monolaurato de sorbitano; compuestos terpénicos de pino; etoxilatos de cocoamina; acrilatos y compuestos de látex; alcoholes oleílicos (etoxilados); alcoxilatos de alquilamina; alcoxilatos de eteramina/alquileteramina; sales de amonio cuaternario/derivados cuaternarios de amonio; aminas cuaternarias; óxidos de amina; aminas de dialcoxilatos; fosfatos alquilalcoxilados; alcoholes alcoxilados aminados; aminas dialcoxiladas; carboxilatos; alquiletersulfatos; sulfosuccinatos/succinatos disódicos; polieeteraminas; cocoamidopropilbetainas y sales de ácidos grasos.

20

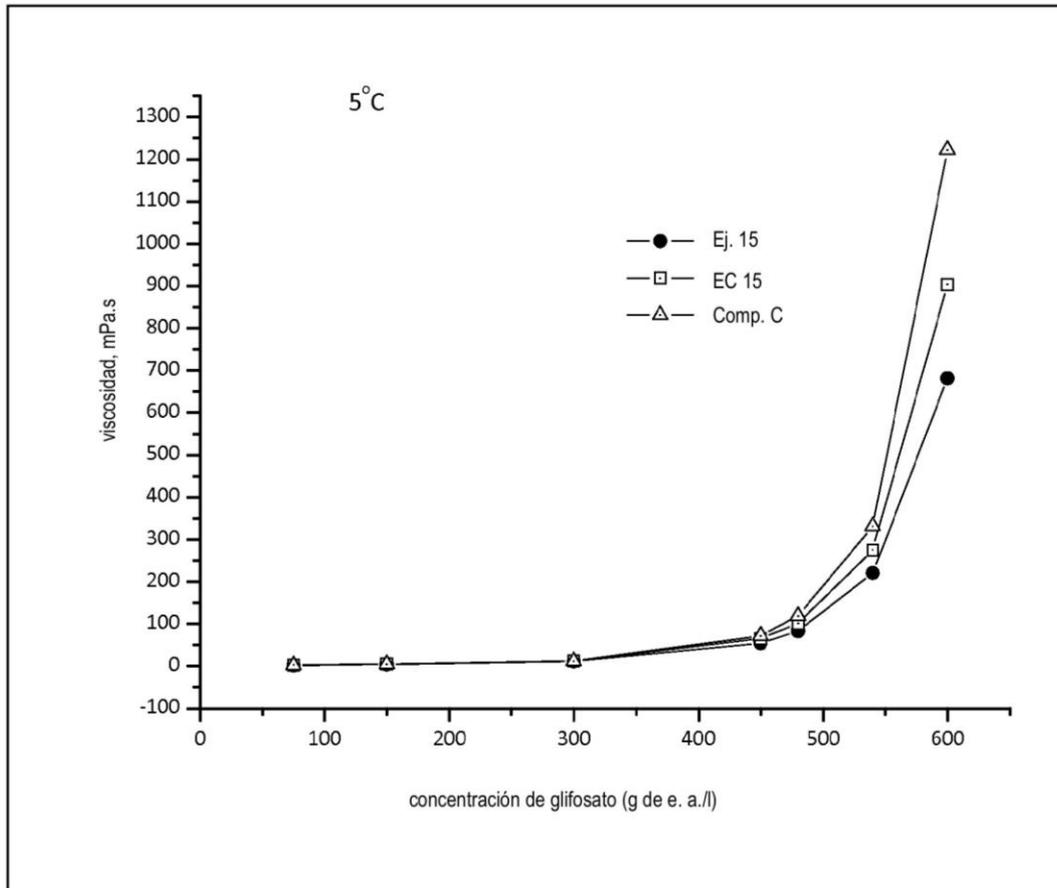


Figura 1

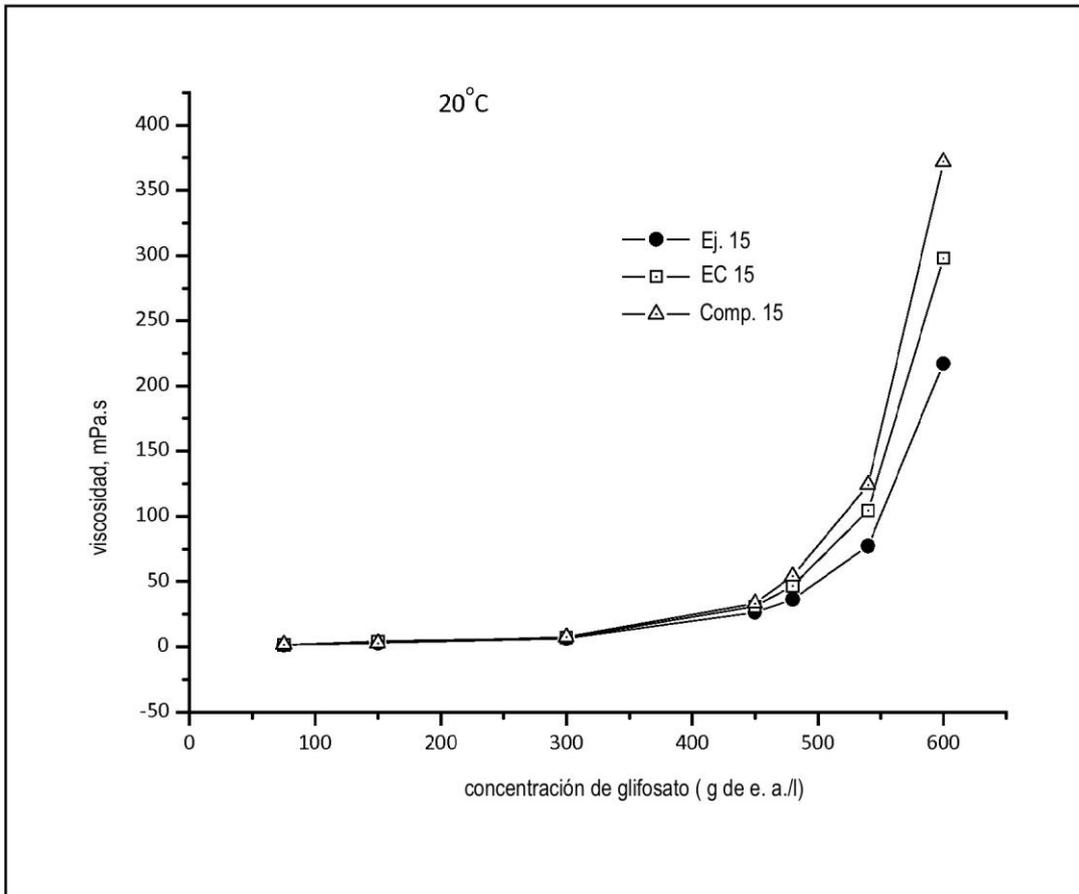
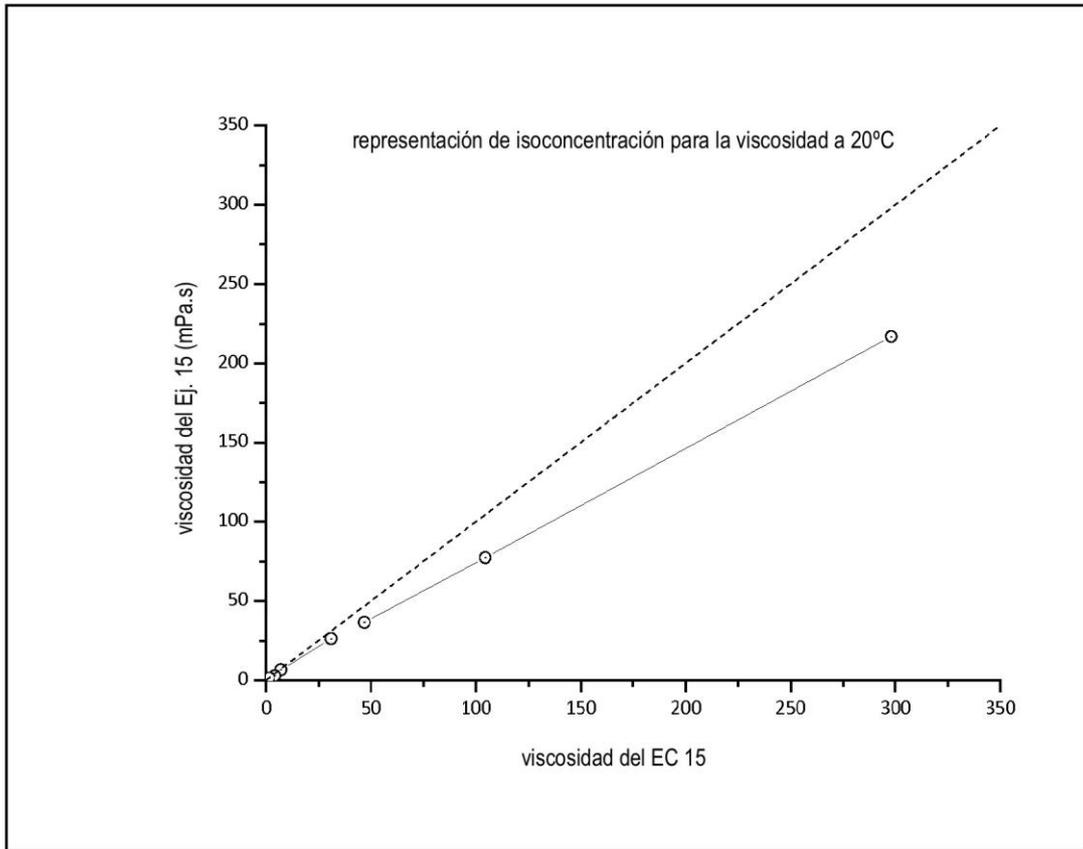
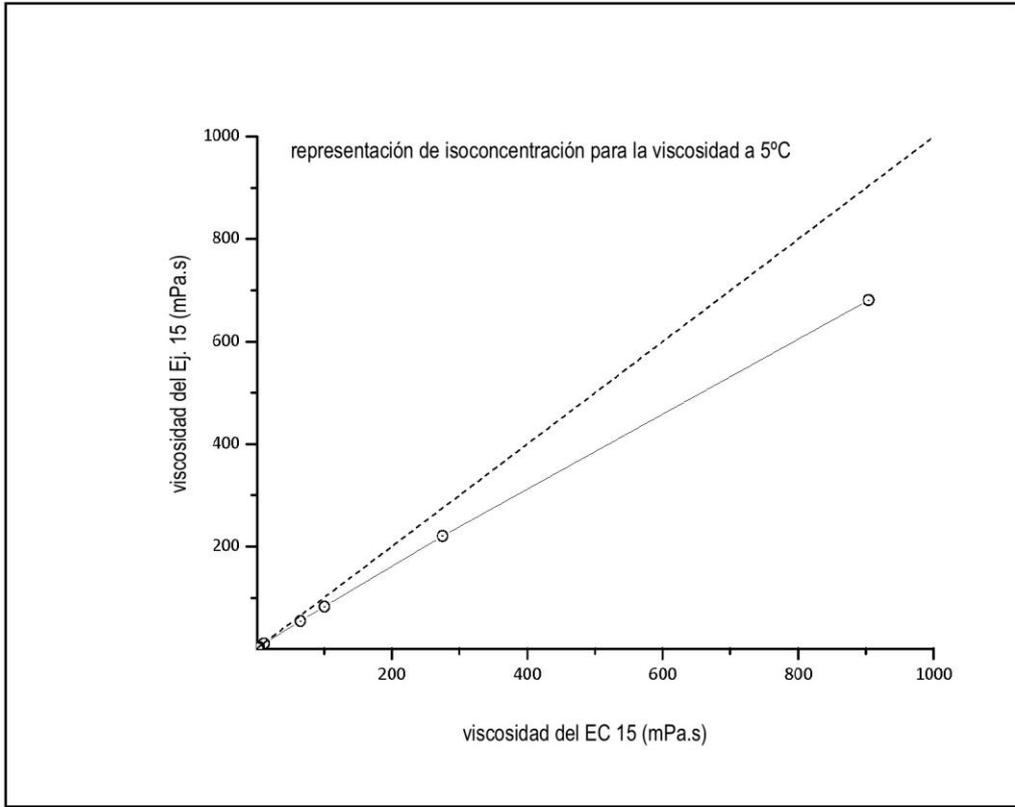


Figura 2



**Figura 3**



**Figura 4**