

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 243**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2010** **E 10801804 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016** **EP 2456302**

54 Título: **Alcoxilatos de cocoalquilpoliamina como agentes para composiciones de herbicida de alta concentración**

30 Prioridad:

22.07.2009 US 227544 P

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

11.03.2016

73 Titular/es:

**HUNTSMAN CORPORATION AUSTRALIA PTY
LIMITED (100.0%)
61 Market Street
Brooklyn, VIC 3012, AU**

72 Inventor/es:

**PARR, RODNEY WALTER y
SAYLIK, DILEK**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 563 243 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).

ALCOXILATOS DE COCOALQUILPOLIAMINA COMO AGENTES PARA COMPOSICIONES DE HERBICIDA DE ALTA CONCENTRACIÓN

DESCRIPCIÓN

5 **Antecedentes de la invención**

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a composiciones agrícolas, en particular formulaciones novedosas que utilizan alcoxilatos de cocoalquilpoliamina según la reivindicación 1 para composiciones de glifosato de alta concentración.

15 Antecedentes de la invención

Varios científicos han investigado previamente el uso de etoxilatos de alquildiamina en glifosato. Wyrill y Burnside, Weed Science vol. 25 (1977), 275-287, realizaron un estudio de los efectos de diferentes agentes que incluían etoxilatos de propildiamina de sebo sobre la acción herbicida del glifosato. Algunas clases de agentes fueron más eficaces que otras en la mejora del efecto herbicida del glifosato (en particular como disolución de la sal de isopropilamina). A principios de la década de 1990, Rhone Poulenc dio a conocer una aplicación de una formulación de herbicida líquida que contenía N-fosfometilglicina y tensioactivo de diamina (documento DE 4019362 A1 19910103). Según el resumen de la solicitud, la formulación más eficaz de su invención estaba compuesta por N-fosfometilglicina de isopropilamonio también conocida como glifosato de isopropilamina a 100 gramos por litro y etoxilato de propildiamina de sebo que contenía 3 unidades de óxido de etileno.

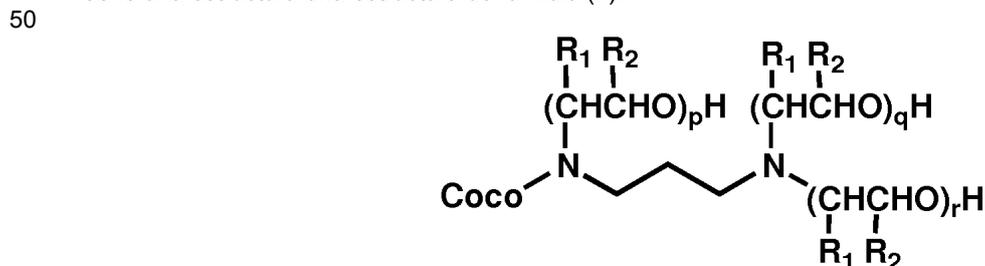
25 Los usuarios de fertilizantes y herbicidas concentrados acuosos encuentran ventajas en que se suministren con formulaciones de alta concentración. En el caso del glifosato, pueden obtenerse ventajas en el transporte y el almacenamiento mediante el uso de formulaciones que contienen concentraciones altas del ácido de glifosato en comparación con las concentraciones usadas convencionalmente. Desafortunadamente hay disponibles pocos agentes que sean compatibles en tales formulaciones de mayor concentración.

Además, la incorporación de disoluciones acuosas de fertilizantes solos o en combinación con pesticidas y herbicidas solubles en agua en forma concentrada es a menudo problemática debido a su alta concentración iónica y por tanto es deseable elaborar agentes y otros aditivos compatibles con los mismos. Por "compatible" quiere decirse que combinaciones de agentes y productos agroquímicos se vuelven homogéneas y no se separan en dos o más fases continuas distintas. Por tanto existe la necesidad de formulaciones de alta concentración estables de fertilizantes y herbicidas solubles en agua.

40 Los documentos US 2009/093505 A1, US 2005/080089 A1, US 2007/004595 A1, WO 01/89302 A2, US 3 683 010 A, WO 2008/068214 A2, describen todas las composiciones agrícolas que contienen alcoxipoliamina y glifosato o sus sales.

Breve resumen de alguna de las realizaciones preferidas

45 La presente invención se refiere a una composición agrícola que comprende: a) un componente activo agroquímico que comprende glifosato o una sal del mismo seleccionada del grupo que consiste en una sal de amonio, de alquilamina, de alcanolamina, de alquilsulfonio, de metal alcalino y una combinación de las mismas; y b) al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina; en la que el al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina tiene una estructura una estructura de fórmula (II):



55 en la que $p + q + r$ es cualquier valor de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 8; Coco es un grupo cocohidrocarbilo; y en la que R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: un H y un grupo alquilo $C_1 - C_4$ y en la que al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina es una forma derivatizada seleccionada del grupo que consiste en: un derivado de óxido de amina, un derivado de amina cuaternaria, un derivado de betaina, un derivado de fosfato, un derivado de sulfato, un derivado de ácido carboxílico, y una combinación de los mismos.

También se da a conocer que el componente activo agroquímico comprende un herbicida soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en: un herbicida de bupiridilo, un herbicida de fenoxiéster, un herbicida de piridinilfenoxilo, una sal de los mismos, y una combinación de los mismos.

5 En un aspecto de la presente invención, el componente activo agroquímico comprende además un fertilizante soluble en agua.

10 En un aspecto de la presente invención, la composición incluye además al menos un aditivo. El aditivo puede ser un agente antiespumante, un agente compatibilizante, un agente secuestrante, un agente neutralizante, un colorante, un odorizante, un adyuvante de penetración, un agente humidificante, un agente de extensión, un agente espesante, un depresor del punto de congelación, un humectante, un acondicionador, un agente antimicrobiano, un aceite emulsionado (*crop oil*), y una combinación de los mismos.

15 En un aspecto de la presente invención, el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 360 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

20 En un aspecto de la presente invención, el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 450 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

En un aspecto de la presente invención, el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 540 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

25 En un aspecto de la presente invención, el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 600 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

30 Realizaciones de la presente invención dan a conocer a método de elaboración de una disolución acuosa de alta concentración que comprende las etapas de poner en contacto un componente activo agroquímico que comprende glifosato o una sal del mismo y al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina.

Realizaciones de la presente invención dan a conocer un método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto la composición agrícola con la vegetación.

35 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las realizaciones de la presente invención incluyen a) un componente activo agroquímico que comprende glifosato o una sal del mismo seleccionada del grupo que consiste en una sal de amonio, de alquilamina, de alcanolamina, de alquilsulfonio, de metal alcalino y una combinación de las mismas; y b) al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina; en la que el al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina tiene una estructura de fórmula (II), en la que $p+q+r$ es cualquier valor de desde 1 hasta 8; en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo; y en la que R_1 y R_2 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: H y grupo alquilo C_1-C_4 , y en la que al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina es una forma derivatizada seleccionada del grupo que consiste en: un derivado de óxido de amina, un derivado de amina cuaternaria, un derivado de betaína, un derivado de fosfato, un derivado de sulfato, un derivado de ácido carboxílico, y una combinación de los mismos. Los componentes activos agroquímicos pueden incluir además fertilizantes. También se da a conocer que un componente activo agroquímico puede incluir otros herbicidas solubles en agua seleccionados de glufosinato, piridinilfenoxibupiridilo (incluyendo las sales de amonio cuaternario de bupiridilo (sal de bupiridinio) tal como paraquat y diquat), fenoxiésteres, sales de fenoxiácidos tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido metaclorofenoxiacético (MCPA), picloram, triclopir, bromoxinilo, sales de los mismos y combinaciones de los mismos.

50 Tal como se usa en el presente documento, "glifosato" significa N-fosfonometilglicina en su forma ácida o cualquier sal aceptable desde el punto de vista agrícola de la misma así como cualquier composición o formulación que contiene un herbicida de glifosato. "Herbicida de glifosato" significa cualquier forma de glifosato que en disolución acuosa proporciona aniones glifosato junto con cationes adecuados o ácido de glifosato. Ejemplos de tales cationes adecuados son cationes de metal alcalino, por ejemplo sodio y potasio, y cationes de amonio y de amonio sustituido que se usan para formar una sal de metal alcalino. Estos últimos incluyen cationes derivados de aminas primarias o secundarias tales como alquilaminas (es decir isopropilamina o dimetilamina), alcanolaminas, y de diaminas tales como etilendiamina. El herbicida de glifosato incluye las sales de isopropilamina de glifosato y otras sales aceptables desde el punto de vista agrícola de glifosato tal como las dadas a conocer en la patente estadounidense n.º 3.799.758. Además, ejemplos de sales aceptables desde el punto de vista agrícola de glifosato son sal de trimetilsulfonio ("sulfosato") o sales de aminoguanidina tal como se dio a conocer en el documento EP-A-0 088 180. Las monosales y disales, así como mezclas de tales sales, son posibles gracias a que el glifosato tiene más de un átomo de hidrógeno reemplazable. Sales de glifosato típicas son las sales de potasio, de amonio y de trimetilsulfonio así como las sales de alquilsulfonio y trialquilamonio mixtas.

65

Tal como se usa en el presente documento, "glufosinato" significa N-fosfonometilalanina en su forma ácida o cualquier sal aceptable desde el punto de vista agrícola de la misma.

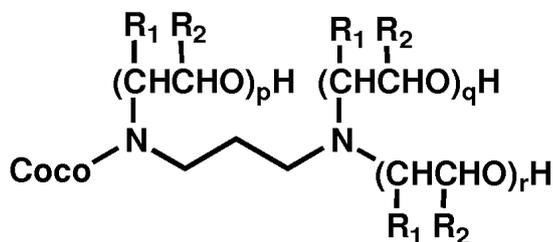
5 En otra realización de la presente invención, el componente activo agroquímico comprende además un fertilizante soluble en agua. Los fertilizantes solubles en agua dados a conocer pueden incluir, sin limitación, fertilizantes inorgánicos y/u orgánicos, sales fertilizantes, y fertilizantes minerales tales como urea, fosfato de urea, fertilizantes mixtos que contienen urea, nitrato de amonio, sulfato-nitrato de amonio, sulfato de amonio, fosfato de mono- y diamonio, fosfato de monopotasio, nitrato chileno, fosfato de potasio-amonio, cloruro de potasio, nitrato de potasio, fosfato de potasio, sulfato de potasio, nitrato de sodio, fertilizantes nitrogenados, sales de potasio, fertilizantes compuestos de K, P, N que contienen elementos traza y combinaciones de tales fertilizantes y fertilizantes minerales.

15 Los fertilizantes solubles en agua dados a conocer también pueden incluir cloruros, sulfatos o nitratos de Ca, Mg, Fe, Ni, Mn, Zn, Cu y Co así como Mo en forma de molibdatos solubles en agua y boro en forma de ácido bórico o anhídrido bórico. Estos fertilizantes pueden estar en forma complejada o forma parcialmente complejada con el fin de garantizar la solubilidad en agua. Estos fertilizantes pueden complejarse con sales de metales alcalinos de ácidos de N-carboxialquilamino. Un experto en la técnica reconocerá otros fertilizantes solubles en agua adecuados para su uso con esta invención.

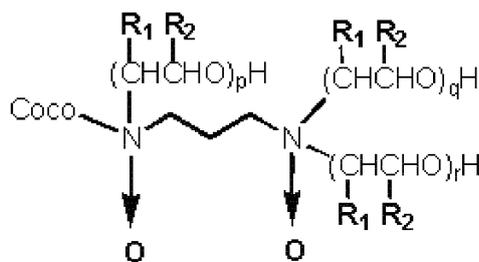
20 También se da a conocer que el componente activo agroquímico puede incluir, sin limitación: insecticidas, fungicidas, biocidas, molusquicidas, alguicidas, reguladores del crecimiento vegetal, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amebicidas, protozoicidas, protectores de cultivo y combinaciones de los mismos. Pueden obtenerse ejemplos de tales componentes agrícolas del Pesticide Dictionary (contenido en el Farm Chemicals Handbook) o la British Crop Protection Society: Pesticides Manual. Un experto en la técnica, gracias a esta divulgación, reconocerá componentes agrícolas solubles en agua adecuados y combinaciones de los mismos.

30 El cocohidrocarbilo es una mezcla de longitudes de carbono de C₈ - C₁₈ con una gran concentración de carbono en el rango de C₁₂ - C₁₄. Sin embargo, las composiciones con grupo cocohidrocarbilo pueden tener otras longitudes de carbono en el rango de aproximadamente C₆-C₂₄. Los grupos cocohidrocarbilo pueden incluir, sin limitación, caproilo, caprililo, caprilo, laurilo, miristilo, palmitilo, estearilo, oleílo y linoleílo.

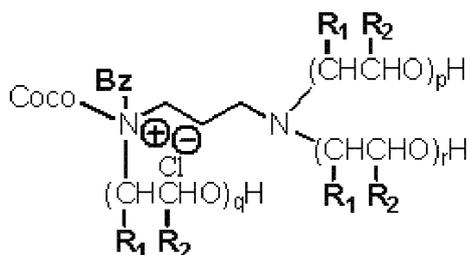
El agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina tiene la estructura de fórmula (II):



35 en la que p + q + r es cualquier valor de desde 1 hasta 8, preferiblemente 3,5 y lo más preferiblemente 7,0; Coco es un grupo cocohidrocarbilo; y en la que R₁ y R₂ son cada uno independientemente H o un grupo alquilo C₁-C₄, en la que el agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina es una forma derivatizada seleccionada de derivados de óxido de amina, derivados de amina cuaternaria, derivados de betaína, derivados de éster de fosfato, derivados de sulfato, derivados de ácido carboxílico y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitativos de derivados de óxido de amina (óxido de N) se representan mediante la siguiente fórmula: en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo como en la fórmula (II); p, q, r, R₁ y R₂ tienen los mismos valores que en la fórmula (II);

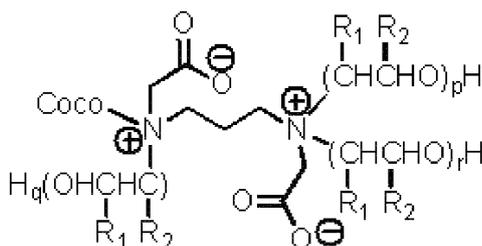


45 Ejemplos no limitativos de derivados de amina cuaternaria se representan mediante la siguiente fórmula: en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo; p, q, r, R₁ y R₂ tienen los mismos valores que en la fórmula (II); Bz es un grupo bencilo.



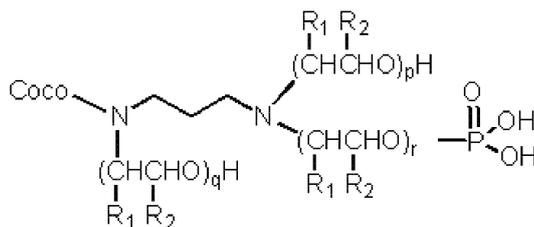
Ejemplos no limitativos de derivados de betaína se representan mediante la siguiente fórmula: en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo; p, q, r, R₁ y R₂ tienen los mismos valores que en la fórmula (II)

5



Ejemplos no limitativos de derivados de éster de fosfato se representan mediante la siguiente fórmula: en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo; p, q, r, R₁ y R₂ tienen los mismos valores que en la fórmula (II);

10



Pueden prepararse realizaciones de agentes de alcoxilato de cocoalquilpoliamina de la presente invención mediante reacciones de alcoxilación típicas conocidas por los expertos en la técnica.

15

Realizaciones de la presente invención dan a conocer una composición agrícola. Una composición típica de la invención puede ser tal como sigue:

20

Componente activo agrícola	>360 g/l (como equivalentes de ácido)
Agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina	60-120 g/l
Agua	hasta enrasar

25

En realizaciones en las que se desea una mayor concentración de componente activo agroquímico, el componente agrícola soluble en agua que comprende glifosato o una sal del mismo puede estar en cualquier concentración mayor de 360 g/l (como equivalentes de ácido). En otras realizaciones, dicho componente agrícola soluble en agua puede estar en una concentración de 420 g/l, 450 g/l, 480 g/l, 490 g/l, 510 g/l, 517 g/l o 520 g/l. En una realización, el componente agrícola soluble en agua está en una concentración de 540 g/l. En otras realizaciones, la concentración puede ser de 600 g/l. Puede desearse una formulación de alta concentración por una variedad de motivos tanto ambientales como económicos tales como para reducir los costes de transporte y manipulación y para reducir la cantidad de material de embalaje que tiene que desecharse.

30

35

En realizaciones de la presente invención, el uso del agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina puede oscilar entre el 1% y el 15% en peso del agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina en la composición, generalmente se desea el 10% p/p (peso en peso) de la composición.

40

En realizaciones de la presente invención, el componente activo agroquímico y el agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina pueden estar en el intervalo de 10:1 a 1:1. En otras realizaciones, el componente activo agroquímico y el agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina pueden estar en el intervalo de 6:1 a 3:1.

Las realizaciones de la presente invención pueden comprender además al menos un aditivo. El al menos un aditivo puede incluir agentes antiespumantes, agentes compatibilizantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes, colorantes, odorizantes, adyuvantes de penetración, agentes humidificantes, agentes de extensión, agentes espesantes, depresores del punto de congelación, humectantes, agentes antimicrobianos, aceites emulsionados,

acondicionadores, y combinaciones de los mismos. Estos aditivos se disuelven normalmente en agua y después se aplican mediante medios convencionales ampliamente conocidos por los expertos en la técnica.

5 Realizaciones de la presente invención enseñan además un método para elaborar una disolución acuosa de alta concentración que comprende las etapas de poner en contacto un componente activo agroquímico y al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina. La composición de la presente invención puede estar en forma de un concentrado diseñado para su uso para la adición a un tanque de pulverización agrícola.

10 Realizaciones de la presente invención también dan a conocer un método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto las composiciones agrícolas de la presente invención con la vegetación. Las composiciones herbicidas de la presente invención pueden aplicarse a plantas y suelos.

15 Se ilustrarán además realizaciones de la presente invención considerando los siguientes ejemplos, que pretenden ser a modo de ejemplo de la invención.

Ejemplos

20 Se han preparado varios ejemplos en el laboratorio y se han examinado en formulaciones de glifosato de potasio con alta carga (540 g/l). Se sometieron estos candidatos a ensayos en maceta y de campo para evaluar la función de bioeficacia.

Ejemplo de referencia 1.

25 Se cargó cocoalquil-1,3-propanodiamina, (Feixiang Chemicals FLTA-CO), (291,1 g, 1,09 mol) en un reactor de 2 litros. Tras tres de ciclos de vacío y de purga con nitrógeno, se calentó el reactor hasta 145°C y se añadió óxido de etileno (168,4 g, 3,83 mol) a una tasa constante a lo largo de 45 minutos. Se enfrió y se descargó el producto para dar 3,5 etoxilato de cocoalquil-1,3-propanodiamina como la especie predominante.

30 Ejemplo de referencia 2.

35 Se cargó el ejemplo 1 (442,5 g) e hidróxido de potasio acuoso al 50% p/p (2000 ppm) en un reactor de 2 litros. Tras tres de ciclos de vacío y de purga con nitrógeno, se calentó el reactor hasta 145°C y se añadió óxido de etileno (116 g) a una tasa constante a lo largo de 26 minutos. Se enfrió y se descargó el producto para dar 6,0 etoxilato de cocoalquil-1,3-propanodiamina como la especie predominante.

Ejemplo de referencia 3.

40 Se cargó el ejemplo 2 (441,5 g) en un reactor de 2 litros. Tras tres de ciclos de vacío y de purga con nitrógeno, se calentó el reactor hasta 145°C y se añadió óxido de etileno (36,7 g) a una tasa constante a lo largo de 20 minutos. Se enfrió y se descargó el producto para dar 7,0 etoxilato de cocoalquil-1,3-propanodiamina como la especie predominante.

45 Ejemplo de referencia 4.

50 Se cargó el ejemplo 3 (354,2 g) en un reactor de 2 litros. Tras tres de ciclos de vacío y de purga con nitrógeno, se calentó el reactor hasta 145°C y se añadió óxido de etileno (27,2 g) a una tasa constante a lo largo de 27 minutos. Se enfrió y se descargó el producto para dar 8,0 etoxilato de cocoalquil-1,3-propanodiamina como la especie predominante.

Ejemplo de referencia 5.

55 Se cargó el ejemplo de referencia 4 (262,4 g) en un reactor de 2 litros. Tras tres de ciclos de vacío y de purga con nitrógeno, se calentó el reactor hasta 145°C y se añadió óxido de etileno (18,7 g) a una tasa constante a lo largo de 14 minutos. Se enfrió y se descargó el producto para dar 9,0 etoxilato de cocoalquil-1,3-propanodiamina como la especie predominante.

Preparación de derivados de alcoxilato de cocoalquilpoliamina.

60 Ejemplo 6: Derivado de amina cuaternaria de cocoalquilpoliamina

65 Se depositó el ejemplo de referencia 1 (50 g, 0,11 mol) en un matraz con camisa de 1 litro que se calentó hasta 60°C con circulación de agua caliente. Se añadieron agua desionizada (16,1 g) y carbonato de potasio anhidro (0,05 g, al 0,05% p/p basado en el contenido de reacción) para dar una disolución homogénea roja transparente. Se añadió entonces cloruro de bencilo (14,16 g, 0,11 mol) gota a gota a lo largo de un periodo de 30 minutos con la temperatura aumentando hasta 65°C. Una vez que se había añadido todo el cloruro de bencilo, se midió el pH de una disolución acuosa al 10% en peso/volumen (p/v) para dando un valor de 8,76 y se aumentó la temperatura de la

recirculación del agua hasta 90-95°C. Se mantuvo la reacción a esa temperatura durante un total de 4 horas. Se monitorizó regularmente el pH y se mantuvo mediante la adición de una disolución de hidróxido de potasio al 50% p/p a través de esta etapa de calentamiento manteniendo el pH en la región de 7,4-8,0. Se vio que el material final era un gel ceroso viscoso a 25°C así que se añadió agua desionizada (26,7 g) y se descargó el producto como una disolución roja oscura transparente. El rendimiento global del producto fue aproximadamente de 89 g como derivado de monobencilo activo al 60% en agua.

Ejemplo 7: Derivado de N-óxido de cocoalquilpoliamina

Se depositó el ejemplo de referencia 1 (80 g, 0,18 mol) en un matraz con camisa junto con agua desionizada (165,2 g), agente secuestrante Dissolvine 50 (0,09 g) e hidrogenocarbonato de potasio (1,43 g). Se agitó la disolución homogénea mientras se calentaba hasta 40°C y se midió el pH de una disolución acuosa al 10% p/v siendo menor de 9,0. Se añadió una disolución de peróxido de hidrógeno (40,6 g, 0,36 mol de una disolución al 30% p/v) a lo largo de un periodo de 30 minutos con agitación y, tras la adición, se mantuvo la reacción a 40°C durante 5 horas. Se midió el peróxido residual usando tiras reactivas de peróxido y se aumentó la temperatura en primer lugar hasta 60°C y después hasta 70°C. Se encontró que el pH final (disolución acuosa al 10% p/v) era de 8,1. Se descargó finalmente el producto (270 g) como una disolución acuosa amarillo pálido a aproximadamente el 30% de materia activa.

Ejemplo 8: Derivado de betaína de cocoalquilpoliamina

Se depositó el ejemplo 1 (50 g, 0,11 mol) en un matraz con camisa junto con agua desionizada (106,5 g) y se agitó la reacción y se calentó a 70°C. Se añadió una disolución acuosa de ácido monocloroacético al 80% (13,22 g, 0,11 mol) seguido de una disolución de hidróxido de potasio al 50% p/p (12,55 g). Se agitó el líquido transparente naranja durante 20 minutos y se midió el pH de una disolución acuosa al 10% p/v dando un valor de 9,62. Se añadió hidróxido de potasio (disolución acuosa al 50% p/p) gota a gota para incrementar el pH hasta 10,0-10,5 antes de aumentar la temperatura de la reacción hasta 80°C. Se continuó calentando la reacción hasta 80°C mientras se mantenía el pH a entre 10,0-10,5 durante un total de 9 horas, tras lo cual se aumentó el pH hasta 11,0-11,5 para hidrolizar cualquier monocloroacetato de potasio residual. Se ajustó el líquido rojo transparente final a pH 9,9-10,0 mediante la adición de ácido acético glacial y se descargó el producto como una disolución roja (180 g) a aproximadamente el 31 % de materia activa.

Ejemplo 9: Derivado de éster de fosfato de cocoalquilpoliamina

Se depositó el ejemplo 1 (50 g, 0,11 mol) en un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml seco equipado con un condensador, agitador, termopar y entrada de nitrógeno. Se calentó el matraz hasta 60-65°C y se añadió ácido polifosfórico al 117% con agitación. La reacción fue exotérmica hasta los 75°C y se agitó el líquido móvil oscuro mientras se calentaba adicionalmente hasta 120°C. Tras calentar a 120°C durante 2,5 horas, se dejó enfriar la disolución de color oscuro y cuando tuvo menos de 60°C, se añadió agua desionizada (23,1 g) para diluir el material a aproximadamente el 70% de materia activa. Se descargó entonces el producto final (77 g) como un líquido/gel móvil a 40°C.

Preparación típica de composiciones de sal de glifosato.

Se pesó el concentrado de sal de glifosato en un matraz volumétrico de 1 l para dar la carga requerida de ácido de glifosato presente como la sal. Por ejemplo, se preparó una formulación de glifosato 450 g/l pesando 450 gramos por litro (g/l) de ácido de glifosato presente como sal de potasio, lo que es en la práctica 450 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l). Se añadieron al matraz los tensioactivos preparados en los ejemplos 1-9. Se añadieron a la formulación otros aditivos tales como glicerol en esta etapa. Se añadió agua hasta enrasar antes de agitar la mezcla energicamente.

Tabla 1: Estudio de compatibilidad de alcoxiatos de referencia de los ejemplos 1-5 (ejemplos de composiciones de referencia 10-41) y alcoxiatos de la invención de los ejemplos 6-9 (ejemplos de composiciones 42-45) en glifosato

Ejemplo de composición	Glifosato (gae/l) ^a						Glicerol	Ejemplo (g/l)									Agua	Estable (Sí/No)
	Sal de K	Sal de IPA	Sal de MEA	Sal de NH ₄	1	2		3	4	5	6	7	8	9				
10	450	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
11	540	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
12	600	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
13	-	450	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
14	-	540	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
15	-	-	450	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
16	450	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
17	540	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
18	600	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
19	-	450	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
20	-	540	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
21	-	-	450	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
22	450	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
23	540	-	-	-	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
24	540	-	-	-	30	70	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
25	600	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
26	-	450	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
27	-	540	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
28	-	-	450	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
29	450	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
30	540	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
31	600	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
32	-	450	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
33	-	540	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
34	-	-	450	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
35	450	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
36	540	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
37	600	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
38	-	450	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
39	-	540	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
40	-	-	450	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	qv	No		
41	-	-	-	360	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	qv	Sí		
42	540	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	qv	Sí		
43	540	-	-	-	-	-	-	-	-	162	-	-	-	-	qv	Sí		
44	540	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	qv	Sí		
45	540	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	qv	Sí		

^a Potasio (K), isopropilamina (IPA), monoetanolamina (MEA), amonio (NH₄)

Ejemplo 46: Protocolo de ensayos en maceta.

(i). Propagación vegetativa.

5 Se sembraron semillas de avena a 3 centímetros (cm) de profundidad y se sembró cardo mariano a 1 cm de profundidad en macetas de 10 cm de diámetro llenas con tierra para macetas. Una semana tras la emergencia de plántulas, se separaron las plántulas para un tamaño uniforme a una plántula por maceta. Se cultivó la avena en un invernadero a temperatura controlada (14-25°C) durante 8 días y después al aire libre durante 13 días antes de la aplicación de pulverización, para simular de manera más próxima las condiciones de campo. Se cultivó el cardo mariano en un invernadero a temperatura controlada (14-25°C) durante 14 días y después al aire libre durante 23 días antes de la aplicación de pulverización. Tras la aplicación de herbicidas se devolvieron las macetas al invernadero hasta la cosecha para determinar el peso en fresco.

(ii). Aplicación de herbicida.

15 Se aplicaron formulaciones de herbicida usando un pulverizador de pista de laboratorio cerrado equipado con tres boquillas de tipo abanico plano de 110° separadas a intervalos de 50 cm por el brazo. El brazo se movió a lo largo de una pista fija a 6 kilómetros por hora, pulverizando a un volumen de agua de 64 litros por hectárea con una presión de 200 kPa. Para el patrón 1, se usó un herbicida comercial actual (herbicida ROUNDUP® CT Broadacre (que contiene glifosato) que está disponible comercialmente de Monsanto Company of St. Louis, Missouri).

(iii). Evaluación.

25 Se registraron observaciones visuales de control de % 10 días tras el tratamiento (DAT) o 12 DAT. Se cosecharon plántulas cortando el follaje en la base inmediatamente antes del pesaje en una balanza electrónica Sartorius Basic (rango de 0-4100 g) 14 DAT.

(iv). Análisis estadístico.

30 Se analizaron los datos usando un diseño factorial con dos factores, formulación y tasa. Se calcularon diferencias mínimas significativas (LSD) del 5% para la media de cada tratamiento. Se designa al mayor efecto herbicida con el código alfa "a" cuando es significativamente diferente de otros tratamientos, que se codifican con "b", "c", "d" etc. de manera decreciente.

35 (v). Resultados.

Tabla 2: Análisis factorial de la varianza y diferencias significativas - Peso en fresco (g) 14 DAT en cardo mariano.

Composición	Gramos de componente activo por hectárea (gai/ha)			Media de formulación
	40	80	160	
UTC ^a	18,30			
Patrón 1 ^b	8,72 v-A	6,65 j-q	4,62 bcd	6,66 b-e
Patrón 2 ^c	8,41 u-z	6,06 g-m	4,44 abc	6,30 abc
Ejemplo 10*	8,07 s-y	6,05 f-m	4,74 b-e	6,29 abc
Media de la tasa	8,40 c	6,25 b	4,60 a	

a. UTC: Control sin tratar, b. Patrón 1: herbicida comercial, c. Patrón 2: ácido glifosato 450 g/l presente como sal de potasio (450 gae/l) y combinación de etoxilatos de coco y amina de sebo (100 g/l), *- no según la invención (alcoxilato no derivatizado)

40 Tabla 3: Análisis factorial de la tabla de varianza y diferencias significativas - Peso en fresco (g) 14 DAT en avena.

Composición	Gramos de componente activo por hectárea (gai/ha)			Media de formulación
	40	80	160	
UTC ^a	4,28			
Patrón 1 ^b	3,34 1-s	1,07 a-d	0,65 a	1,69 ab
Patrón 2 ^c	3,10 i-p	1,06 a-d	0,63 a	1,60 ab
Ejemplo 10*	3,99 t-w	2,01 e-h	1,05 abc	2,35 de
Media de la tasa	3,48 c	1,38 b	0,78 a	

a. UTC: Control sin tratar, b. Patrón 1: herbicida comercial, c. Patrón 2: ácido glifosato 450 g/l presente como sal de potasio (450 gae/l) y combinación de etoxilatos de coco y amina de sebo (100 g/l), *- no según la invención (alcoxilato no derivatizado)

Tabla 4: Tabla de resumen-clasificación de formulaciones basadas en medias de formulación en peso en fresco.

Composición	Media de formulación de cardo mariano ^d	Clasificación de cardo mariano	Media de formulación de avena ^d	Clasificación de avena	Clasificación combinada
Patrón 2 ^c	6,30 abc	2	1,60 ab	1	3
Ejemplo 10*	6,29 abc	1	2,35 de	3	4
Patrón 1 ^b	6,66 b-e	3	1,69 ab	2	5
UTC ^a	18,30		4,28		

a. UTC: Control sin tratar, b. Patrón 1: herbicida comercial, c. Patrón 2: ácido de glifosato 450 g/l presente como sal de potasio (450 gae/l) y combinación de etoxilatos de coco y amino de sebo (100 g/l), *- no según la invención (alcoxilato no derivatizado)

Ejemplo 47: Protocolo de ensayos de campo.

5

(i). Información del sitio y aplicación de herbicida.

Se aplicaron tratamientos a arrocillo (*Echinochloa colona*) y verdolaga (*Portulaca oleracea*) en un barbecho sin labranza a parcelas de 2,5 x 10 metros usando un brazo sujetado manualmente de 2 metros equipado con 4 boquillas de tipo abanico plano XR110015 calibradas para suministrar 80 litros por hectárea a una velocidad de avance de 6 kilómetros por hora y una presión en la boquilla de 160 kPa. El patrón 3 era una formulación de herbicida agrícola ROUNDUP PowerMax® que está disponible comercialmente de Monsanto Company of St. Louis, Missouri. Los detalles del tiempo en el momento de aplicación se resumen en la tabla 5. Las condiciones eran favorables para el crecimiento de las plantas en el momento de aplicación, aunque la humedad del suelo había disminuido significativamente a lo largo de los días previos al tratamiento.

10

15

Tabla 5: Condiciones de aplicación

Temperatura	Humedad relativa	Nubosidad	Velocidad/dirección del viento
26 - 29°C	50 - 46%	0	12 - 14 kPa

El espectro de malas hierbas seleccionado como diana estaba dominado por hierba del género *Urochloa* siendo el arrocillo y la verdolaga menos prominentes (tabla 6).

20

Tabla 6: Detalles de malas hierbas en el momento de la aplicación

Nombre común de la mala hierba	Nombre botánico	Fase de crecimiento	Tamaño
Hierba del género <i>Urochloa</i>	<i>Urochloa panicoides</i>	4 hojas - 2 hijuelos	5 - 12 cm
Arrocillo	<i>Echinochloa colona</i>	2 - 6 hojas	2 - 7 cm
Verdolaga	<i>Portulaca oleracea</i>	vegetativa	3 - 8 cm de diámetro

(ii) Evaluaciones.

25

30

Se emprendieron evaluaciones de la decoloración 6 y 14 DAT usando una calificación subjetiva, donde 0 = sin efecto y 100 = decoloración completa. Se llevó a cabo una evaluación subjetiva de control 21 y 28 DAT (sólo hierba del género *Urochloa*) usando una escala de 0 - 100, donde 0 = sin control y 100 = control completo. Se consideró un valor de 85 y por encima como comercialmente aceptable. Se analizaron los datos usando el software ARM@7 separándose los medios de tratamiento en base a la nueva prueba de rango múltiple de Duncan al nivel de significación del 5%. Los medios de tratamiento se consideran estadísticamente similares cuando comparten letras comunes tras el valor mostrado

(iii) Condiciones estacionales.

35

Las condiciones estacionales eran de muy cálidas a calurosas antes y después de la aplicación. Aunque había una humedad del suelo adecuada en el momento del tratamiento, esta disminuyó en unos pocos días y las plantas sin pulverización mostraron un nivel moderado de estrés por humedad en el momento de la evaluación final.

(iv) Resultados

40

Tabla 7: Tasa de decoloración de la composición preparada en los ejemplos 11*, 23*, 24* (no según la invención) y el ejemplo de la invención 43.

Nombre de plaga	Hierba del género <i>Urochloa</i>		Hierba del género <i>Urochloa</i>	Hierba del género <i>Urochloa</i>	Arrocillo	Verdolaga	Hierba del género <i>Urochloa</i>
	Tasa	Unidad					
Días tras el tratamiento	6		14	21	21	21	28
Composición	% de decoloración ^a						
UTC ^b	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Patrón 3 ^c	189 GAE/HA	60,00 c-h	76,67 cd	80,00 b	70,01 b-h	59,07 gh	81,00 b
	378 GAE/HA	66,67 b-e	93,33 ab	97,33 a	90,01 ab	95,00 a	98,00 a
Ejemplo 11*	189 GAE/HA	43,33 hij	71,67 def	80,00 b	60,00 f-j	73,33 def	75,00 bcd
	378 GAE/HA	81,67 ab	94,67 ab	98,33 a	91,67 a	91,67 ab	95,33 a
Ejemplo 23*	189 GAE/HA	43,33 hij	71,67 def	75,00 b	63,33 d-i	76,67 cd	70,00 c-f
	378 GAE/HA	68,33 bcd	94,67 ab	96,00 a	88,33 ab	93,33 ab	94,00 a
Ejemplo 24*	189 GAE/HA	40,00 ij	65,00 d-g	72,33 b	50,01 hij	74,07 de	61,67 f
	378 GAE/HA	66,67 b-e	85,00 bc	93,33 a	76,67 a-g	90,88 ab	91,67 a
Ejemplo 43	189 GAE/HA	40,00 ij	71,67 def	70,00 b	51,67 hij	68,33 def	73,33 b-e
	189 GAE/HA	75,00 abc	93,33 ab	99,33 a	81,67 a-e	95,00 a	98,33 a

a. Valores separados por letras diferentes son estadísticamente diferentes al nivel de probabilidad del 5% según la nueva prueba de rango múltiple de Duncan, b. UTC: Control sin tratar, c. Patrón 3: herbicida comercial

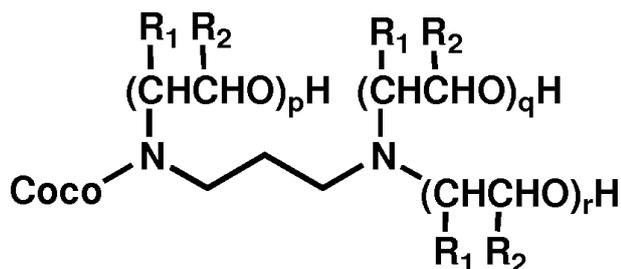
REIVINDICACIONES

1. Composición agrícola que comprende:

a) un componente activo agroquímico; y

b) al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina;

en la que el al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina tiene una estructura de fórmula (II):



en la que p + q + r es cualquier valor de desde 1 hasta 8; en la que Coco es un grupo cocohidrocarbilo; y en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: un H y un grupo alquilo C₁ - C₄, y en la que al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina es una forma derivatizada seleccionada del grupo que consiste en: un derivado de óxido de amina, un derivado de amina cuaternaria, un derivado de betaína, un derivado de fosfato, un derivado de sulfato, un derivado de ácido carboxílico, y una combinación de los mismos; y en la que el componente activo agroquímico comprende glifosato o sal del mismo seleccionada del grupo que consiste en una sal de amonio, de alquilamina, de alcanolamina, de alquilsulfonio, de metal alcalino y una combinación de las mismas.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente activo agroquímico comprende un fertilizante soluble en agua.

3. Composición según la reivindicación 1, que comprende además al menos un aditivo.

4. Composición según la reivindicación 3, en la que el al menos un aditivo se selecciona del grupo que consiste en: un agente antiespumante, un agente compatibilizante, un agente secuestrante, un agente neutralizante, un colorante, un odorizante, un adyuvante de penetración, un agente humidificante, un agente de extensión, un agente espesante, un depresor del punto de congelación, un humectante, un acondicionador, un agente antimicrobiano, un aceite emulsionado, y una combinación de los mismos.

5. Composición según la reivindicación 1, en la que el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 360 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

6. Composición según la reivindicación 5, en la que el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 450 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

7. Composición según la reivindicación 6, en la que el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 540 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

8. Composición según la reivindicación 7, en la que el componente activo agroquímico es glifosato y tiene una concentración de al menos 600 equivalentes-gramo de ácido por litro (gae/l).

9. Método de elaboración de una composición agrícola según la reivindicación 1, que comprende las etapas de poner en contacto un componente activo agroquímico y al menos un agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina.

10. Método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto la composición agrícola según la reivindicación 1 con la vegetación.

11. Composición según la reivindicación 1, en la que la razón de componente activo agroquímico con respecto a agente de alcoxilato de cocoalquilpoliamina oscila entre 10:1 y 1:1.