(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 570 330**

(51) Int. CI.:

A01N 57/20 (2006.01)
A01N 25/22 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2012 E 12799142 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2793586**

(54) Título: **Formulaciones para la agricultura que contienen diacetato de metilglicina (MGDA) y/o diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como fosfatos, fosfonatos o fosfitos orgánicos**

(30) Prioridad:

21.12.2011 EP 11194743

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2016

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

HÜFFER, STEPHAN;
GARCIA MARCOS, ALEJANDRA;
KLINGELHOEFER, PAUL y
SCHNABEL, GERHARD

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Formulaciones para la agricultura que contienen diacetato de metilglicina (MGDA) y/o diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como fosfatos, fosfonatos o fosfitos orgánicos

La presente invención se refiere al uso de formulaciones que contienen

(A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto orgánico, seleccionado de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) eventualmente agua,

para su aplicación sobre plantas o tierra.

Además se refiere la presente invención a formulaciones que contienen

(A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto orgánico, seleccionado de herbicidas que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) eventualmente agua.

Además se refiere la presente invención a un procedimiento para la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención.

Desde hace tiempo está el empeño de mejorar los rendimientos de suelos, lo que se refiere a la fertilidad. A este respecto, no sólo el abono del suelo desempeña un papel, sino también la lucha contra plantas y animales indeseados que podrían reducir un rendimiento de la cosecha.

Diversos compuestos orgánicos que contienen fósforo, por ejemplo fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente, tienen acciones de distinto tipo sobre organismos, tales como malas hierbas, parásitos y hongos indeseados. Es problemático en caso de la aplicación de muchos de estos compuestos orgánicos que éstos reaccionan con partes constituyentes del suelo tales como óxidos de hierro, óxidos de aluminio, silicatos estratificados, compuestos de calcio y magnesio y/o pueden adsorberse por éstos y a este respecto se transforman en una forma insoluble en agua y por consiguiente ya no disponible para las plantas. Este proceso se denomina también mineralización. La mineralización se realiza dependiendo de la composición del suelo en un espacio de tiempo de 2 a 14 días. A pesar de una oferta en sí alta o incluso de un exceso de oferta de compuestos de fósforo orgánicos es la acción, por tanto, poco satisfactoria. Al mismo tiempo se eleva continuamente según la práctica actual la proporción almacenada en el suelo y medio ambiente de principios activos, lo que es igualmente no deseable.

Un problema similar es que una mineralización de compuestos orgánicos que contiene fósforo puede tener lugar también mediante los iones de metales alcalinotérreos, que pueden estar contenidos en el agua que se usa para la preparación de solución de pulverización diluida. Dependiendo de la dureza del agua y del grado de dilución pueden eliminarse así proporciones significativas de principio activo.

De manera reiterada se aplica por tanto, por ejemplo, glifosato junto con cantidades considerables de sulfato de amonio sobre el suelo. Las cantidades de sulfato de amonio pueden ser a este respecto considerables. Así el documento EP 0 290 416 divulga un concentrado típico de 74 g/l de glifosato (libre de ácido), 49 g/l de sal de monoisopropilamonio de glifosato, 120 g/l de etoxilato de amina grasa y 280 g/l de sulfato de amonio. Si se usa habitualmente entre 100 y 600 litros de formulación/ha de tierra de cultivo. Esto corresponde a una descarga de principio activo de 1-6 kg/ha de tierra de cultivo. La formulación contiene más sulfato de amonio que principio activo.

D. Kolodynska divulga en Weed Science 1984, 32, 802, que glifosato junto con EDTA reduce la acción fitotóxica de glifosato frente a trigo.

Por el documento US 2006/0009360 se conoce que combinaciones de pesticidas con EDTA pueden reducir la acción irritante de ojos de pesticidas. Se determinó además que una adición de EDTA puede contrarrestar la desactivación de glifosato mediante iones metálicos en solución acuosa.

Por tanto existía el objetivo de proporcionar formulaciones, cuyos compuestos orgánicos de fósforo pudieran absorberse bien por suelos o plantas, por ejemplo de modo que se garantice la capacidad de reabsorción durante un espacio de tiempo de hasta 8 semanas. Existía además el objetivo de proporcionar usos de formulaciones, mediante los cuales pudieran absorberse bien compuestos orgánicos de fósforo por suelos y en particular plantas. Además existía el objetivo de proporcionar un procedimiento, mediante el cual pudieran hacerse muy biodisponibles los compuestos orgánicos de fósforo.

De manera correspondiente a esto se encontraron los usos y las formulaciones definidos anteriormente.

De acuerdo con la invención se usa al menos una formulación que contiene

(A) uno o varios aminocarboxilatos, denominados de manera abreviada también aminocarboxilato (A) o también compuesto sumario (A), seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino
(B) al menos un compuesto orgánico, denominado de manera abreviada también compuesto (B), seleccionado de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) eventualmente agua,

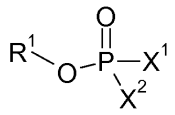
para su aplicación sobre plantas o tierra.

El compuesto (A) puede encontrarse como ácido libre o preferentemente en forma parcial o completamente neutralizada, o sea como sal. Como contraiones pueden seleccionarse por ejemplo cationes inorgánicos, por ejemplo de amonio o alcalinos, preferentemente Na^+, K^+, o cationes orgánicos, preferentemente amonio sustituido con uno o varios restos orgánicos, en particular monoalquil(C_1-C_4)-amonio, por ejemplo isopropilamonio, además trietanolamonio, N,N-dietanolamonio, N-mono-alquil(C_1-C_4)-dietanolamonio, por ejemplo N-metil-dietanolamonio o N-n-butildietanolamonio, y N,N-di-alquil(C_1-C_4)-etanolamonio. Se prefieren iones de metal alcalino, de manera especialmente preferente Na^+ y K^+.

El compuesto (A) se selecciona de diacetato de metilglicina (MGDA) y diacetato de ácido glutámico (GLDA) así como sus derivados y preferentemente sus sales, en particular sus sales de sodio y de potasio. Se prefieren muy especialmente diacetato de metilglicina así como la sal de trisodio de MGDA.

El compuesto (B) se selecciona de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente. Los compuestos (B) preferentes son fosfonatos orgánicos.

En el contexto de la presente invención se definen fosfatos orgánicos como compuestos que corresponden a la fórmula general (I)



(I)

A este respecto se definen las variables tal como sigue:

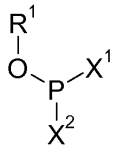
R^1 se selecciona de alquilo C_1-C_{20}, cicloalquilo C_3-C_{10} o arilo C_6-C_{14}, no sustituido o al menos monosustituido con alquilo C_1-C_6, fenilo, OH, OR^2, NH_2, NHR^2, $N(R^2)_2$, SH, SR^2, CH_2OH, CH_2OR^2, CH_2NH_2, CH_2NHR^2, $CH_2N(R^2)_2$, CH_2SH, CH_2SR^2, $CH_2C_6H_5$, CH_2-COOH, CH_2COOM^1, $(CH_2)_2$-COOH, $(CH_2)_2COOM^1$, CH_2-NH_2(+)-CH_2COOH, CH_2-NH_2(+)-CH_2COOM^1, $(CH_2)_2$-NH_2(+)-CH_2COOH, $(CH_2)_2$-NH_2(+)-CH_2COOM^1, CH_2-NH-CH_2COOH, CH_2-NH-CH_2COOM^1, $(CH_2)_2$-NH-CH_2COOH, $(CH_2)_2$-NH-CH_2COOM^1;
Pudiendo estar sustituido en el alquilo C_1-C_{20} o cicloalquilo C_3-C_{10} al menos un átomo de C por oxígeno, NH, NR^2, o azufre,

R^2 alquilo C_1-C_6, fenilo, bencilo, CH_2OH, CH_2OR^2, CH_2NH_2, CH_2NHR^2, $CH_2N(R^2)_2$, CH_2SH, CH_2SR^2,

X^1 se selecciona de OH y OM^1, seleccionándose M^1 de cationes de metal alcalino, por ejemplo Na^+, K^+, además cationes de metal alcalinotérreo, por ejemplo Mg^{2+}, e iones de amonio, no sustituido o mono- o polisustituido con alquilo C_1-C_4 o CH_2CH_2OH. Ejemplos de iones amonio sustituidos son $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$, $(CH_3)_4N^+$, $CH_3CH_2NH_3^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$, $(C_2H_5)_3NH^+$, $(C_2H_5)_4N^+$, $(CH_3)_2CHNH_3^+$, $(CH_3)_2CHNH(CH_3)_2^+$, $(CH_3)_2CHNH_2(CH_3)^+$, $CH_3NH(CH_2CH_2OH)_2^+$, $(CH_3)_2NH(CH_2CH_2OH)^+$,

X^2 se selecciona de OH, OM^1 y OR^1, pudiendo ser dos R^1 o M^1 iguales o distintos.

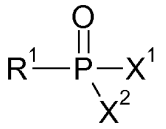
En el contexto de la presente invención se definen fosfitos orgánicos como compuestos que corresponden a la fórmula general (II)



(II)

A este respecto se definen las variables tal como anteriormente.

Preferentemente se selecciona el compuesto (B) de fosfonatos orgánicos. En el contexto de la presente invención se definen fosfonatos orgánicos como compuestos que corresponden a la fórmula general (III)



(III)

A este respecto se definen las variables como anteriormente.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (B) de herbicidas, en particular aquéllos que son eficaces contra malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas. Se prefieren especialmente aquellos herbicidas que son eficaces contra las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (B) de glifosato y sales de glifosato, por ejemplo sales con cationes M1. Los cationes especialmente preferentes son K^+, el ion amonio y el ion isopropilamonio. A este respecto puede encontrarse el glifosato en forma parcial o completamente neutralizada.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (B) de glifosato de mono-isopropilamonio.

De acuerdo con la invención se usan formulaciones que pueden contener agua (C). Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener agua (C). El agua puede estar contenida por ejemplo en proporciones del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto a toda la formulación de acuerdo con la invención o usada de acuerdo con la invención. En otra forma de realización contiene la formulación de acuerdo con la invención o la formulación usada de acuerdo con la invención más del 10, sin embargo hasta el 95 % en peso de agua. En otra forma de realización de la presente invención contiene la formulación de acuerdo con la invención o la formulación usada de acuerdo con la invención agua (C) en el intervalo del 95,01 % al 99,9 % en peso.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden encontrarse como polvo, como polvo húmedo, como suspensión, como suspensión de polvo (suspensión) o como solución. Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo concentrados o soluciones de pulverización.

Para usar formulaciones de acuerdo con la invención, pueden aplicarse éstas sobre plantas o sobre la tierra o sustrato de crecimiento, por ejemplo como formulación de principios activos o en combinación con un fertilizante. Para ello puede aplicarse la formulación de acuerdo con la invención manual o mecánicamente sobre suelo o sustrato de crecimiento no cubierto o cubierto, o puede aplicarse la formulación de acuerdo con la invención manual o mecánicamente sobre plantas.

Las plantas adecuadas son por ejemplo verduras, césped, cereales, árboles, tubérculos, arbustos, matas y flores. Se prefieren especialmente colza, trigo, mijo, centeno, cebada, aguacate, cítricos, mango, café, cultivos de árboles frondosos, uvas y otras plantas de bayas, judías, en particular soja, además maíz, tomates, pepónides, en particular calabacín y pepino, calabazas, además lechuga, patatas, remolacha forrajera, remolacha azucarera, pimiento, caña de azúcar, lúpulo, tabaco, piña, palmas, en particular palmas de coco, además árboles de caucho y árboles de paracaucho (*Hevea brasiliensis*), y plantas ornamentales, en particular rosas, dalias, tulipanes, narcisos, narcisos amarillos, claveles y crisantemos.

Para la aplicación puede esparcirse la formulación de acuerdo con la invención por ejemplo por avión o vehículo sobre una superficie que va a tratarse o puede esparcirse ésta con ayuda de una instalación de riego. Los tipos de aplicación son pulverización y dosificación en la raíz, de manera líquida o sólida.

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un compuesto orgánico (D) seleccionado de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino. Las sales de metal alcalino preferentes de ácido cítrico son citrato de tripotasio (“citrato de potasio”) y la sal de trisodio del ácido cítrico (“citrato de sodio”).

En una forma de realización se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un compuesto inorgánico (E). Los compuestos inorgánicos (E) preferentes son sales de amonio de ácidos minerales, en particular sulfato de amonio.

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un aditivo (F) seleccionado de agentes humectantes, tensioactivos, coadyuvantes de pulverización y agentes de esparcimiento. Los aditivos (F) especialmente adecuados son tensioactivos, por ejemplo alquil(C_8-C_{20})-sulfatos, alquil(C_8-C_{20})-sulfonatos y alquil(C_8-C_{20})-etersulfatos con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula. Otros tensioactivos adecuados son tensioactivos no iónicos tales como por ejemplo alquilpoliglucósidos y alcoxilatos de alquil(C_6-C_{20})-amino con por ejemplo de 2 a 30 unidades de alcoxilato por mol, preferentemente etoxilatos de alquil(C_6-C_{20})-amino con por ejemplo de 2 a 30 unidades de óxido de etileno por mol y en particular etoxilatos de amina de grasa de sebo con 10 a 20 unidades de óxido de etileno por mol.

En una forma de realización de la presente invención se usa de acuerdo con la invención al menos una formulación que contiene al menos un poliaminocarboxilato.

Por poliaminocarboxilatos se entiende en el contexto de la presente invención aquéllos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino terciarios que presentan independientemente entre sí en cada caso uno o dos grupos CH_2-COOH, que puede estar neutralizado o pueden estar neutralizados parcial o completamente, preferentemente con metal alcalino, de manera especialmente preferente con Na^+ o K^+.

En otra forma de realización de la presente invención se seleccionan los poliaminocarboxilatos de aquellos compuestos orgánicos que presentan al menos dos grupos amino secundarios que presentan en cada caso un grupo $CH(COOH)CH_2$-COOH, que pueden estar neutralizados parcial o completamente (tal como se ha mencionado anteriormente).

Los poliaminocarboxilatos preferentes se seleccionan de ácido 1,2-diaminoetanotetraacético (EDTA), etilendiamindisuccinato (EDDS), tetraacetilmetilendiamina, tetraacetilhexilendiamina, pentaacetato de dietilentriamina (DTPA), triacetato de hidroxietileno (HEDTA), y sus respectivas sales, en particular sales de metal alcalino, de manera muy especialmente preferente las sales de sodio y las sales de potasio así como sales de potasio y sodio mixtas.

Otro objeto de la presente invención son formulaciones que contienen

(A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto (B), seleccionado de herbicidas que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) eventualmente agua.

Los aminocarboxilatos (A), poliaminocarboxilatos y compuestos (B) se han descrito anteriormente.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene al menos un aminocarboxilato (A) y al menos un poliaminocarboxilato.

En una forma de realización de la presente invención se selecciona el compuesto (B) de herbicidas que son eficaces contra malas hierbas monocotiledóneas o dicotiledóneas. Se prefieren especialmente aquellos herbicidas que son eficaces contra las malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas.

Se selecciona el compuesto (B) de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente.

De manera especialmente preferente se selecciona el compuesto (B) de glifosato y sales de glifosato, en particular glifosato de monoisopropilamonio.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene: en total en el intervalo del 1 % al 90 % en peso, preferentemente del 10 % al 50 % en peso de aminocarboxilato (A), en total en el intervalo de 0,1 % al 25 % en peso, preferentemente del 0,25 % al 5 % en peso del compuesto (B).

A este respecto se refieren las indicaciones en % en peso en cada caso al contenido en sólidos de la formulación de acuerdo con la invención.

La formulación de acuerdo con la invención puede contener además agua (C).

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene al menos otra sustancia seleccionada de

(D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
(E) sustancias inorgánicas, preferentemente sales de amonio de ácidos minerales, en particular sulfato de amonio,
(F) aditivos seleccionados de agentes humectantes, tensioactivos, agentes de esparcimiento y coadyuvantes de pulverización.

Los compuestos orgánicos (D), las sustancias inorgánicas (E), poliaminocarboxilatos y aditivos (F) se han descrito anteriormente.

Los aditivos (F) especialmente adecuados son tensioactivos, por ejemplo alquil(C_8-C_{20})-sulfatos, alquil(C_8-C_{20})-sulfonatos y alquil(C_8-C_{20})-étersulfatos con una a 6 unidades de óxido de etileno por molécula. Otros tensioactivos adecuados son tensioactivos no iónicos tales como por ejemplo alquilpoliglucósidos y alcoxilatos de alquil(C_6-C_{20})-amino, preferentemente etoxilatos de alquil(C_6-C_{20})-amino y en particular etoxilatos de amina de grasa de sebo.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención contiene en total en el intervalo de cero al 25 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 % en peso de compuesto(s) orgánico(s) (D), en total en el intervalo de cero al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2,5 % en peso de sustancia inorgánica o sustancias inorgánicas (E),

en total en el intervalo de cero al 25 % en peso, preferentemente del 1 % al 15 % en peso de aditivo o aditivos (F), en el intervalo de cero al 10 % en peso de poliaminocarboxilato.

A este respecto se refieren las indicaciones en % en peso en cada caso al contenido en sólidos de la formulación de acuerdo con la invención.

En una forma de realización de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 11, preferentemente de 5 a 9. En una variante especial, la formulación de acuerdo con la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 9 a 11.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden usarse especialmente bien para mejorar de manera eficaz la acción herbicida de compuestos orgánicos (B) sobre plantas de cultivo, sin que se favoreciera un enriquecimiento a través de la cadena alimentaria. Es especialmente ventajoso el uso de formulaciones de acuerdo con la invención en entornos con borrascas frecuentes, en los que los compuestos orgánicos (B) también en una aplicación de manera análoga a una fertilización de hoja si bien se lavan hasta obtener una proporción considerable en el suelo, sin embargo con el uso de la formulación de acuerdo con la invención en el suelo ya no se vuelven ineficaces mediante la mineralización.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de formulaciones de acuerdo con la invención, en el contexto de la presente invención denominado también procedimiento de preparación de acuerdo con la invención.

En una forma de realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se procede de modo que se mezclan

(A) uno o varios aminocarboxilatos (A), seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino y
(B) al menos un compuesto orgánico, seleccionado de herbicidas que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfitos orgánicos y fosfonatos orgánicos y sales de los compuestos mencionados anteriormente,

entre sí en presencia de agua (C) y
se separa eventualmente el agua (C) completa o parcialmente.

En una forma de realización de la presente invención se disuelve al menos un compuesto (A) y al menos un compuesto (B) en agua (C), por ejemplo en un 10 % en volumen hasta 10 veces (con respecto al volumen), con respecto a la suma del compuesto (A) y el compuesto inorgánico (B). Después puede separarse el agua (C) completa o parcialmente.

En otra forma de realización de la presente invención se suspende al menos un compuesto (B) en una solución de al menos un compuesto (A) en agua (C), por ejemplo en un 10 % en volumen hasta 10 veces (con respecto al volumen), con respecto a la suma del compuesto (A) y el compuesto (B). Después puede separarse el agua (C) completa o parcialmente.

En otra forma de realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se procede de modo que se prepara en presencia de agua (C) y

(A) uno o varios aminocarboxilatos (A), seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino o
(B) al menos un compuesto, preferentemente al menos dos compuestos (B), en cada caso seleccionado de herbicidas que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfitos orgánicos y fosfonatos orgánicos y sales de los compuestos mencionados anteriormente,

en presencia de al menos una sustancia inorgánica (E) y eventualmente se separa el agua (C) completa o parcialmente.

Así es posible, por ejemplo, seleccionar como sustancia inorgánica (E) hidróxido de potasio y preparar *in situ* debido a ello la sal de potasio del compuesto (B).

Preferentemente se selecciona como sustancia inorgánica (E) una o varias sales de amonio de ácidos minerales, en particular sulfato de amonio.

En otra variante se usa hidróxido de potasio como sustancia inorgánica (E) y se mezcla en presencia de agua (C) con aminocarboxilato(s) (A) o poliaminocarboxilato(s) como ácido(s) libre(s) y se preparan de esta manera sales de potasio de aminocarboxilato(s) (A) o poliaminocarboxilato(s).

Eventualmente puede mezclarse respectivamente antes o tras la separación del agua (C) adicionalmente con al menos otra sustancia seleccionada de

(D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
(E) sustancias inorgánicas, en particular sulfato de amonio y
(F) aditivos, seleccionados de agentes humectantes, tensioactivos, agentes de esparcimiento y coadyuvantes de pulverización, o con al menos un poliaminocarboxilato.

En otra forma de realización puede mezclarse adicionalmente con al menos otra sustancia seleccionada de

(D) compuestos orgánicos que se seleccionan de urea y ácido cítrico y sus sales de metal alcalino,
(E) sustancias inorgánicas, en particular sulfato de amonio y
(F) aditivos, seleccionados de agentes humectantes, tensioactivos, agentes de esparcimiento y coadyuvantes de pulverización, o con al menos un poliaminocarboxilato, sin separar el agua (C).

En una forma de realización del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención se procede de modo que se separa agua (C), de manera completa o preferentemente de manera parcial, mediante evaporación, separación por destilación, liofilización, en particular mediante secado por pulverización o granulación por pulverización. En otra forma de realización se deja el agua usada durante la preparación de acuerdo con la invención en la formulación de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fertilización de plantas, caracterizado porque se aplica al menos una formulación de acuerdo con la invención mecánica o manualmente sobre la tierra y/o plantas.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden almacenarse y transportarse especialmente bien. Otro objeto de la presente invención es, por tanto, un procedimiento para el almacenamiento de compuestos (B), caracterizado porque se almacenan éstos en forma de una formulación de acuerdo con la invención. Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el transporte de compuestos (B), caracterizado porque se transportan éstos en forma de una formulación de acuerdo con la invención.

Por almacenamiento se entiende a este respecto en el contexto de la presente invención que se conservan compuestos (B) durante un espacio de tiempo de al menos un día, sin que se realice una reacción química del compuesto (B).

Por transporte se entiende a este respecto en el contexto de la presente invención que se transporta el compuesto (B) con ayuda de un medio de transporte fuera de una planta de producción química por un cierto trayecto, por ejemplo al menos 100 m, preferentemente de 1 km a 10.000 km. Los medios de transporte adecuados son vagones de tren, camiones, barcos y aviones.

El almacenamiento de acuerdo con la invención puede realizarse en recipientes de almacenamiento de cualquier tamaño, por ejemplo en silos, búnkeres, sótanos y recipientes de tanque de plástico (IBC) o de metal. El grado de llenado del recipiente puede seleccionarse libremente del 1 % al 100 % en volumen y la dilución puede seleccionarse libremente hasta 10.000:1.

Puede almacenarse de acuerdo con la invención por ejemplo al menos durante un día, prefiriéndose al menos de dos días a un año.

Puede transportarse de acuerdo con la invención por ejemplo durante un espacio de tiempo de 1 a 10 días.

Puede almacenarse o transportarse de acuerdo con la invención por ejemplo a una temperatura en el intervalo de cero a 60 ºC, sin embargo puede encontrarse la temperatura también por encima de esto o por debajo de esto. Así puede almacenarse o transportarse de acuerdo con la invención por ejemplo también en caso de helada, por ejemplo a de -70 ºC a -0,5 ºC.

La invención se explica mediante ejemplos de trabajo.

Todas las indicaciones de % son % en peso, si no se indica lo contrario de manera expresa.

Ejemplos:

I. Preparación de concentrados

1.1 Preparación de concentrado de comparación V-K.1

Se disolvieron 275 g de sulfato de amonio (E.1) en 400 g de agua. Después se añadieron 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo el concentrado de comparación V-K.1.

I.2 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.2

Se dispusieron 620 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de trisodio de diacetato de metilglicina (A.1) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de

glifosato (B.2). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.2.

I.3 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.3

Se dispusieron 710 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.2) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.3.

I.4 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.4

Se dispusieron 710 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de trisodio de diacetato de metilglicina (A.1) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 120 g de sulfato de amonio (E.1). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.4.

I.5 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.5

Se dispusieron 670 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de trisodio de diacetato de ácido glutámico (A.3) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.5.

I.6 Preparación de concentrado de comparación V-K.6

Se disolvieron 275 g de sulfato de amonio (E.1) en 400 g de agua. Después se añadieron 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 120 g de amina de grasa de sebo etoxilada (15 unidades de óxido de etileno por mol). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo el concentrado de comparación V-K.6.

I.7 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.7

Se dispusieron 620 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de trisodio de diacetato de metilglicina (A.1) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 120 g de amina de grasa de sebo etoxilada (15 unidades de óxido de etileno por mol). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.7.

I.8 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.8

Se dispusieron 710 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.2) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 120 g de amina de grasa de sebo etoxilada (15 unidades de óxido de etileno por mol). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.8.

I.9 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.9

Se dispusieron 730 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de trisodio de diacetato de ácido glutámico (A.3) y se disolvieron en la misma 70 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 56 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 120 g de amina de grasa de sebo etoxilada (15 unidades de óxido de etileno por mol). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.9.

I.10 Preparación de la formulación de acuerdo con la invención K.10

Se dispusieron 510 g de una solución acuosa al 40 % en peso de sal de tripotasio de diacetato de metilglicina (A.2) y se disolvieron en la misma 20 g de glifosato (ácido libre) (B.1) así como 14 g de sal de monoisopropilamonio de glifosato (B.2). Después se añadieron 90 g de amina de grasa de sebo etoxilada (15 unidades de óxido de etileno por mol). A continuación se añadió agua hasta obtener un peso total de 1000 g. Se obtuvo la formulación de acuerdo con la invención K.10.

I.11 Preparación de soluciones de pulverización (instrucciones generales)

I.11.1 Preparación de soluciones de pulverización I

Se diluyeron 50 g de una formulación de acuerdo con la invención K.2 con agua (110 ppm de dureza de agua) hasta obtener 1000 g (1/20). Se obtuvo la solución de pulverización de acuerdo con la invención SL.2.

Se procede de manera análoga al concentrado de comparación V-K.1 y a las formulaciones de acuerdo con la invención K.3 a K.5. Se obtiene la solución de pulverización de comparación V-SL.1 o las soluciones de pulverización de acuerdo con la invención SL.3 a SL.5.

I.11.2 Preparación de soluciones de pulverización II

Se diluyeron 1 g de una formulación de acuerdo con la invención K.7 con agua (110 ppm de dureza de agua) hasta obtener 1000 g (1/1000). Se obtuvo la solución de pulverización de acuerdo con la invención SL.7.

Se procede de manera análoga al concentrado de comparación V-K.6 y a las formulaciones de acuerdo con la invención K.8 a K.10. Se obtiene la solución de pulverización de comparación V-SL.6 o las soluciones de pulverización de acuerdo con la invención SL.8 a SL.10.

II. Estudios sobre segmentos de suelo

II.1 Experimentos de mineralización, instrucciones generales en el ejemplo de SL.2

Se proporcionó 1 kg de tierra marrón de sedimento suelto del sur de Alemania con un contenido en agua del 23 %, un valor de pH de 6,1-6,3 y una proporción mineral del 45 % (composición de la proporción mineral: 38 % de cuarzo, 20 % de carbonatos, 20 % de mica, 9 % de mineral de arcilla, 7 % feldespato, 3 % de óxido de hierro; contenido en Al del 1,7 %, contenido en Ca del 1,4 %, contenido en Fe del 2,1 %, contenido en fosfato (determinado como P_2O_5) de 240 mg de P_2O_5/kg de tierra, contenidos en éstos) en un recipiente redondo (diámetro de 12 cm).

Se pulverizó la tierra con 240 ml de solución de pulverización de acuerdo con la invención SL.2 por medio de un pulverizador, pulverizándose durante un espacio de tiempo de 48 horas, cada 6 horas en cada caso 30 ml de la solución de pulverización de acuerdo con la invención SL.2 sobre la superficie de la tierra marrón. A continuación se almacenó la tierra sin cobertura de los recipientes durante otras 72 h a 20 ºC.

Para el análisis se transfirió la tierra a continuación a un recipiente de 2 litros y se suspendió a 20 ºC con 1 litro de agua. Se agitó durante 20 minutos y se separaron del filtrado las tierras con un embudo para filtración. La suspensión y la separación por filtración se repitieron dos veces. En un evaporador de rotación se extrajo el agua de los filtrados recogidos. Se analizó el residuo para determinar el contenido en glifosato (HPLC).

La dosificación de glifosato con respecto al ácido se encontraba por tanto a 1340 mg. De manera correspondiente se calculó la proporción de glifosato eluido o la cantidad de glifosato mineralizado, fijado en el suelo.

Para someter a estudio la solución de pulverización de comparación V-SL.1 o las soluciones de pulverización de acuerdo con la invención SL.3 a SL.5 se procedió de manera análoga. Los resultados están resumidos en la tabla I.

Tabla 1: estudios de muestras de suelo

	V-SL.1	SL.2	SL.3	SL.4	SL.5
glifosato mineralizado [mg]	1236	410	250	246	700
glifosato mineralizado [%]	92,2	30,6	18,7	18,4	52,2
glifosato eluido [mg]	104	930	1090	1094	640

II.2 Experimentos de mineralización a largo plazo dependiendo de la profundidad de la muestra, instrucciones generales en el ejemplo de SL.7

En otro ensayo se trató suelo de campo (tierra marrón de sedimento suelto) en parcelas cubiertas con techo de en cada caso 1 m^2 durante un espacio de tiempo de 60 días con las soluciones de pulverización II. La capa de la tierra marrón de sedimento suelto era de 90 cm de grosor.

Una parcela se cargó durante un espacio de tiempo de 8 semanas con en cada caso en total 10 litros de SL.7/m^2 y se regó artificialmente con 50 litros de agua/m^2 (dureza de agua < 10 ppm). Para ello se pulverizó cada 3 días con 0,5 litros de SL.7 y se regó durante 6 horas después con 2,5 l de agua (dureza de agua < 10 ppm). Tras el tratamiento durante 8 semanas se regó posteriormente durante 8 semanas (cada 3 días 3 litros/m^2) aún sin aplicación de otras sustancias.

Después se realizaron perforaciones con un perforador de tierra (diámetro 10 cm) hasta una profundidad de 80 cm. Se tomaron 4 núcleos de perforación para obtener valores promedio representativos para los siguientes estudios. Se subdividieron los núcleos de perforación en discos de un espesor de 10 cm. De estos discos se determinó en cada caso (tal como se describe en II.1) la proporción de glifosato que puede eluirse con agua.

Tabla 2: estudio de muestras de suelo en los ensayos a largo plazo

	V-SL.6	SL.7	SL.8	SL.9	SL.10
[mg] glifosato eluido, profundidad 0-10 cm	82	360	393	387	93
[mg] glifosato eluido, profundidad 10-20 cm	22	290	301	279	26
[mg] glifosato eluido, profundidad 20-30 cm	9	47	49	39	7
[mg] glifosato eluido, profundidad 40-50 cm	-	15	15	12	-
[mg] glifosato eluido, profundidad 60-70 cm	-	4	3	-	-
[mg] glifosato eluido, profundidad 70-80 cm	-	-	-	-	-

Los resultados experimentales muestran que la disponibilidad de glifosato mediante la adición de aminocarboxilatos (A), a pesar de una cierta dureza del agua (solución de pulverización) y la presencia de minerales del suelo, se encuentra en un nivel alto. También SL.10, en la que está contenida únicamente el 26 % de la proporción de glifosato, en comparación con V-SL.6, se mostró superior a V-SL.6, lo que concierne a la proporción de glifosato que puede eluirse.

REIVINDICACIONES

1. Uso de formulaciones que contienen

(A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto orgánico, seleccionado de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) dado el caso agua,

para su aplicación sobre plantas o tierra.

2. Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se selecciona el compuesto orgánico (B) de herbicidas.

3. Uso según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se selecciona el compuesto orgánico (B) de glifosato y sales del compuesto orgánico mencionado anteriormente.

4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la formulación contiene al menos agente humectante.

5. Formulación que contiene

(A) uno o varios aminocarboxilatos, seleccionados de diacetato de metilglicina (MGDA) y sus sales de metal alcalino y diacetato de ácido glutámico (GLDA) y sus sales de metal alcalino,
(B) al menos un compuesto orgánico, seleccionado de herbicidas, que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente y
(C) dado el caso agua.

6. Formulación según la reivindicación 5, **caracterizada porque** contiene al menos un aminocarboxilato (A) y al menos un poliaminocarboxilato.

7. Formulación según las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizada porque** se selecciona el compuesto orgánico (B) de glifosato y glifosato de isopropilamina y sales de los compuestos orgánicos mencionados anteriormente.

8. Procedimiento para el cultivo de plantas, **caracterizado porque** se trata la tierra o la planta al menos una vez antes de la cosecha de la respectiva planta con una formulación según una de las reivindicaciones 5 a 7.

9. Procedimiento para el almacenamiento o el transporte de al menos un compuesto orgánico (B), seleccionado de herbicidas, que se seleccionan de fosfatos orgánicos, fosfonatos orgánicos y fosfitos orgánicos y sales de los compuestos orgánicos (B) mencionados anteriormente, **caracterizado porque** se almacenan o se transportan en forma de una formulación según una de las reivindicaciones 5 a 7.