

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 529**

51 Int. Cl.:

A01N 43/40 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2012 PCT/US2012/036422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012 WO12151455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2012 E 12779879 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2704561**

54 Título: **Emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza**

30 Prioridad:
05.05.2011 US 201161482716 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.11.2016

73 Titular/es:
**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268, US**

72 Inventor/es:
**ZHANG, HONG;
TANK, HOLGER;
KEENEY, FRANKLIN N.;
LI, MEI y
TAVARES DO NASCIMENTO, MARCO ANTONIO**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 592 529 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

Emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza

Antecedentes

5 Un método común para el tratamiento con herbicidas en tratamientos agrícolas es tratar un campo para eliminar o controlar la vegetación no deseada para plantar plantas o semillas para cultivar, un método por lo demás conocido como tratamiento de quemado con herbicidas. Sin embargo, los herbicidas individuales carecen típicamente del espectro de control de malas hierbas, por ej., la gama de especies de malas hierbas efectivamente controladas por el herbicida, para controlar completamente la diversidad de malas hierbas en tal entorno y por lo tanto es común aplicar dos o más herbicidas simultáneamente con el fin de conseguir el espectro deseado de control con el tratamiento de quemado. Para facilitar esta aplicación de dos o más herbicidas, los herbicidas son con frecuencia vendidos separadamente y son mezclados en un depósito de pulverización por el usuario final. Un modo más conveniente para aplicar estos herbicidas es formularlos en un único concentrado premezclado que puede ser medido y diluido fácilmente en agua por el usuario final antes de su aplicación por pulverización.

15 Las composiciones que contienen glifosato son de particular interés en aplicaciones de herbicidas por tratamientos de quemado debido a su amplio espectro de control de malas hierbas. Estas composiciones se convierten en más útiles expandiendo su espectro de control de malas hierbas incluso más mediante la adición de un herbicida soluble en aceites. Para combinar un herbicida soluble en aceites y un herbicida soluble en agua, tal como glifosato, en un concentrado de herbicidas premezclado, puede usarse una composición basada en una emulsión aceite en agua, en la que las gotas de aceite están estabilizadas como una fase discreta por agentes emulsionantes tipo tensioactivos y están uniformemente dispersadas en agua como una fase continua.

25 Las emulsiones aceite en agua pueden tener problemas de estabilidad provocados por uno o más factores. Las interacciones o reacciones de un ingrediente en la fase acuosa con componente(s) de la fase oleosa dispersada incluyen, pero no se limitan a, formación y crecimiento de cristales por maduración de Ostwald de un componente de la fase oleosa o un componente de la fase acuosa, o por degradación química de ingredientes en la fase oleosa o en la fase acuosa. Estas degradaciones pueden ser causadas por la presencia de uno o más componentes en la emulsión aceite en agua y puede conducir a la inestabilidad de la formulación. La migración de agua a la fase oleosa y el contacto con el ingrediente activo disuelto en la fase oleosa o la migración del ingrediente activo a la fase acuosa o a la interfase aceite-agua puede conducir a uno o más problemas como la hidrólisis de los ingredientes activos, la formación de cristales o la maduración de Ostwald, con posible inestabilidad de la formulación o no adecuación para aplicaciones de pulverización agrícolas.

35 Puede ser particularmente retador desarrollar emulsiones estables aceite en agua que contengan una disolución acuosa de alta fuerza iónica tal como, por ejemplo, una disolución en agua que contenga una sal soluble de glifosato. La disolución acuosa de alta fuerza iónica puede desestabilizar la emulsión lo que conduce a la coalescencia de las gotitas de aceite en gotitas de aceite de mayor tamaño lo cual puede finalmente provocar que la emulsión se separe en dos capas líquidas. Este fenómeno no deseado ha sido atribuido al electrólito que disminuye la fuerza repulsiva electrostática entre las gotitas dispersadas, provocando así que las gotitas se aglomeren. Este problema de estabilidad llega a ser más grave en un sistema en emulsión de alta concentración, y a altas temperaturas extremas. Se han descrito esfuerzos previos para combinar herbicidas solubles en aceites con disoluciones acuosas que contengan sales de glifosato en una formulación líquida concentrada en, por ejemplo, los documentos US 6.713.433 B2, US 6.689.719, WO 2011/023758 A2 y US 6.369.001.

45 Formulaciones de alta fuerza son deseables por una variedad de razones económicas y medioambientales. Por ejemplo, es deseable proporcionar un concentrado de alta fuerza con el fin de reducir los costes de transporte y manipulación y para reducir la cantidad de material de envasado que tiene que desecharse después del uso del producto. Los concentrados de alta fuerza deben ser estables y retener su potencia durante el almacenamiento y transporte. Además, el concentrado de alta fuerza debe ser una emulsión líquida homogénea que sea estable a temperaturas al menos tan altas como aproximadamente 50°C y no debe exhibir ninguna precipitación de sólidos a temperaturas tan bajas como aproximadamente 0°C.

Sumario

Se describe una emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza, que incluye:

50 a) Una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 25 gramos de ingrediente activo por litro (g ai/L) a aproximadamente 300 g ai/L de al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceite y de 0 gramos por litro (g/L) a aproximadamente 300 g/L de un disolvente orgánico inmiscible en agua;

55 b) Una fase acuosa que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 260 g ai/L a aproximadamente 570 g ai/L de una sal soluble en agua de glifosato y de aproximadamente 200 g/L a aproximadamente 500 g/L de agua; y

5 c) Al menos dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con al menos uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de aproximadamente 13 a aproximadamente 16 y al menos uno que tiene un valor de HLB de aproximadamente 22 a aproximadamente 29 y teniendo cada uno un peso molecular (mw) de aproximadamente 5000 o mayor, comprendiendo los tensioactivos emulsionantes combinados, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 200 g/L.

Adicionalmente, se describe un método para preparar una composición de una emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza que incluye:

10 a) Preparar una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 25 gramos de ingrediente activo por litro (g ai/L) a aproximadamente 300 g ai/L de al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceite y de 0 gramos por litro (g/L) a aproximadamente 300 g/L de un disolvente orgánico inmiscible en agua;

15 b) Preparar una fase acuosa que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 260 g ai/L a aproximadamente 570 g ai /L de una sal soluble en agua de glifosato y de aproximadamente 200 g/L a aproximadamente 500 g/L de agua, y al menos dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con al menos uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de aproximadamente 13 a aproximadamente 16 y al menos uno que tiene un valor de HLB de aproximadamente 22 a aproximadamente 29 y teniendo cada uno un peso molecular (mw) de aproximadamente 5000 o mayor, comprendiendo los tensioactivos emulsionantes combinados, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 200 g/L; y

20 c) Añadir la fase oleosa sobre la fase acuosa con homogeneización de alta cizalla hasta que se consiga una emulsión.

Descripción detallada

25 Se describe una composición herbicida de premezclado de alta fuerza basada en una emulsión aceite en agua que comprende una fase oleosa dispersada que contiene al menos un herbicida soluble en aceites y un disolvente orgánico inmiscible con agua, una fase acuosa que contiene una sal de glifosato soluble en agua, y al menos dos tensioactivos emulsionantes no iónicos tipo copolímero de bloques EO/PO, uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de aproximadamente 13 a aproximadamente 16 y teniendo el otro un valor de HLB de aproximadamente 22 a aproximadamente 29, teniendo ambos un peso molecular (mw) de aproximadamente 5000 o mayor. La composición puede opcionalmente incluir ingredientes activos adicionales e ingredientes de formulación inertes.

30 El ingrediente herbicida activo soluble en aceites contenido en la fase oleosa discontinua de las composiciones descritas en la presente memoria puede en general seleccionarse de la clase de herbicidas auxínicos sintéticos o inhibidores de la síntesis de los lípidos (agentes inhibidores de ACCase). Los ingredientes herbicidas activos preferidos incluyen, pero no se limitan a, herbicidas derivados de ácidos carboxílicos solubles en aceites, tales como ésteres de los siguientes: herbicidas derivados del ácido benzoico, tales como di camba; herbicidas derivados de ácidos fenoxialcanoicos, tales como 2,4-D, MCPA y 2,4-DB; herbicidas derivados de ácidos piridinacarboxílicos, tales como aminopirialid, picloram y clopiralid; herbicidas derivados de ácidos piridiniloxialcanoicos tales como fluroxipir y triclopir; ácidos pirimidinacarboxílicos, tales como aminociclopiraclor; y, ésteres de los ácidos ariloxifenoxipropiónicos, tales como cihalofop, clodinafop, diclofop, fenoxaprop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-R, metamifop, propaquizafop y quizalofop-P. Los ingredientes herbicidas activos solubles en aceites preferidos también incluyen ciclohexanodionas, tales como cicloxidim, setoxidim, tralcoxidim y similares. El ingrediente herbicida activo soluble en aceites de las composiciones descritas en la presente memoria tiene en general una solubilidad en agua de menos que aproximadamente 3000 partes por millón (ppm) y preferiblemente menos que aproximadamente 1000 ppm. El ingrediente herbicida activo soluble en aceites comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 25 g ai/L a aproximadamente 300 g ai/L.

35 El disolvente orgánico inmiscible con agua de las composiciones descritas en la presente memoria tiene en general una solubilidad en agua de menos que aproximadamente 1000 ppm y puede incluir, pero no se limita a, uno o más de fracciones del petróleo o hidrocarburos tales como aceites minerales, queroseno, aceites parafínicos, fracciones mixtas de naftaleno y alquil naftaleno, disolventes aromáticos, particularmente bencenos alquil sustituidos tales como fracciones de xileno o propilbenceno, y similares; disolventes aromáticos derivados de nafta pesada tales como fluido Aromatic 150 (Exxon Mobil Chemical; Houston, TX), dialquil amidas de carboxílicos ácidos, particularmente las dimetil amidas de ácidos grasos tales como la dimetil amida del ácido caprílico y similares; aceites vegetales, animales, de algas o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semillas de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los anteriores aceites vegetales, animales, de algas o de semillas; hidrocarburos clorados alifáticos y aromáticos tales como 1,1,1-tricloroetano y clorobenceno; cetonas tales como isoforona y trimetilciclohexanona (dihidroisoforona); y ésteres de acetato de alcoholes de C₄-C₁₀ tales como acetato de hexilo, o heptilo, y similares.

En algunos casos, en los que el herbicida ingrediente activo es un líquido en condiciones de operación normales, la fase oleosa puede contener muy poco o nada del disolvente orgánico inmiscible con agua.

Los disolventes orgánicos inmiscibles con agua preferidos incluyen uno o más de fracciones del petróleo o hidrocarburos tales como aceites minerales, aceites parafínicos y disolventes aromáticos como fracciones de xileno, propilbenceno, fracciones de alquil naftaleno, y similares; dialquil amidas de ácidos carboxílicos, particularmente dimetil amidas de ácidos grasos tales como la dimetil amida del ácido caprílico y similares; aceites vegetales o de semillas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de semillas de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; y ésteres de C₁-C₅ de aceites vegetales o de semillas y similares. El disolvente orgánico inmiscible con agua puede comprender, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 0 g/L a aproximadamente 300 g/L, preferiblemente de aproximadamente 10 g/L a aproximadamente 300 g/L.

Ingredientes opcionales que pueden añadirse a la fase oleosa discontinua descritos en la presente memoria incluyen agentes estabilizantes de emulsiones tales como, pero no limitados a, uno o más homopolímeros de bajo peso molecular (mw < 5000) de los siguientes: poliolefinas, tales como polibutadieno, poliisopreno, poli(butadienos sustituidos), tales como poli(2-t-butil-1,3-butadieno), polietileno, polietileno clorado, polipropileno, poli(buteno), poliisobuteno, policiclopentileno y policiclohexileno; poli(acrilatos) y poli(metacrilatos); ésteres polidisustituidos, tales como poli(di-n-butilitaconato) y poli(amilfumarato); poliviniléteres, tales como poli(butoxietileno) y poli(benciloxietileno); poli(metil isopropenil cetona); poli(cloruro de vinilo); ésteres tipo poli(carboxilatos de vinilo) tales como poli(acetato de vinilo), poli(propionato de vinilo), poli(butirato de vinilo), poli(caprilato de vinilo), poli(laurato de vinilo), poli(estearato de vinilo) y poli(benzoato de vinilo); poliestirenos, como poliestireno, poli-t-butil estireno, poli(estireno sustituido) y poli(bifenileno); policiclodienos, como poli(1,3-ciclohexadieno) y policiclopentadieno y similares; y bajo peso molecular (mw < 5000) copolímeros de estireno, alquil estirenos, isopreno, butenos, isobutenos, de los cuales Indopol® H-15 es un ejemplo preferido (Indopol es una marca comercial de INEOS Oligomers), butadieno, acrilonitrilo, acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos inferiores y ácidos carboxílicos alfa, beta-etilénicamente insaturados y sus ésteres, que incluyen copolímeros que contienen tres o más especies diferentes de monómeros, y similares. Agentes estabilizantes adicionales de emulsiones incluyen hidrocarburos parafínicos tales como tetradecano, hexadecano y similares.

La fase acuosa continua de las composiciones descritas en la presente memoria comprende agua como el medio disolvente y una sal de glifosato soluble en agua. Típicamente, el agua de la fase acuosa de la formulación en emulsión se usa para disolver la sal de glifosato y cualquier otro ingrediente soluble en agua y para ajustar a 100% la composición final. La fase acuosa continua de las composiciones descritas en la presente memoria puede comprender, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 200 g/L a aproximadamente 500 g/L, preferiblemente de aproximadamente 200 g/L a aproximadamente 400 g/L de agua.

La sal de glifosato soluble en agua contenida en la fase acuosa continua de las composiciones descritas en la presente memoria puede comprender una o más de una sal de órgano-amonio y la sal de potasio de glifosato. Sales de órgano-amonio of glifosato adecuadas solubles en agua incluyen, pero no se limitan a, las sales de glifosato de dimetilamonio, isopropilamonio, monoetanolamonio y N,N,N,N-trimetiletanolamonio (colina). La sal de glifosato soluble en agua puede comprender, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 260 g ai/L a aproximadamente 570 g ai/L, preferiblemente de aproximadamente 260 g ai/L a aproximadamente 450 g ai/L.

Las composiciones descritas en la presente memoria también incluyen al menos dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 13 ó mayor y un peso molecular (mw) de aproximadamente 5000 o mayor. La utilidad de los tensioactivos no iónicos para emulsionar una mezcla aceite-agua puede predecirse en parte mediante los valores del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de los tensioactivos. El HLB de un tensioactivo estima el balance entre los restos solubles en aceites y los solubles en agua en una molécula superficialmente activa (es decir, un tensioactivo). Un emulsionante más soluble en aceite tendrá un valor de HLB menor (menos que aproximadamente 7) y un emulsionante más soluble en agua tendrá un valor de HLB mayor (mayor que aproximadamente 7). El enfoque del HLB es un método útil para seleccionar un emulsionante para una aplicación particular y se describe más completamente en "The HLB System" una publicación en línea disponible en el sitio web www.crodalubricants.com en el siguiente vínculo: www.crodalubricants.com/download.aspx?s=133&m=doc&id=267.

Los tensioactivos emulsionantes no iónicos tipo copolímero de bloques EO/PO de las composiciones descritas en la presente memoria incluyen al menos un tensioactivo con un valor de HLB de aproximadamente 13 a aproximadamente 16 y al menos un tensioactivo con un valor de HLB de aproximadamente 22 a aproximadamente 29, teniendo los tensioactivos un peso molecular de al menos aproximadamente 5000. Los tensioactivos emulsionantes tipo copolímeros de bloques EO/PO descritos en la presente memoria incluyen tanto copolímeros de di y tribloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO). Los tensioactivos no iónicos preferidos tipo copolímeros de bloques EO/PO de las composiciones descritas en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, Pluronic® L35, L44, L64, P65, P75, P84, P85, P104, P105, F77, F87, F88, F68, F68 LF, F98, F108, F127, 17R8 y

25R8; Tetronic® 704, 707, 904, 1104, 1107, 1307, 1504, 1508, 50R8 y 90R8; Macol® 15-20; Toximul® 8323 y 8323/33; Step-Flow® 26, 26F y 1500; Synperonic® PE 30/40, PE 30/80 y PE 39/70; Pegol® 10R8, 17R8, 25R8, F-68LF, F-108, F-127, L-10, L-35, L-44, P-65, P-75 y P-85; AntaroX® 724/P, T-Det® BP-1, EP0-64 y EP0-104; Agrilan® AEC167; Monolan® 4500, 6400, 8000 E/80 y 12,000 E/80; Genapol® PF80 Powder; Hartopol® P85; Surfonic® POA-L44 y L64; Soprophor® 796P, BSU, Cl8, S25 y S25/80; y Atlas® G-5000. (Pluronic, Tetronic y Macol son marcas comerciales de BASF Aktiengesellschaft; Toximul y Step-Flow son marcas comerciales de Stepan; Synperonic y Pegol son marcas comerciales de Croda; AntaroX y Soprophor son marcas comerciales de Rhodia Inc., T-Det es una marca comercial de Harcos; Agrilan y Monolan son marcas comerciales de Akzo Nobel; Genapol es una marca comercial de Clariant; Hartopol y Surfonic son marcas comerciales de Huntsman; Atlas es una marca comercial de Uniqema). Los tensioactivos emulsionantes no iónicos tipo copolímero de bloques EO/PO de las composiciones descritas en la presente memoria pueden comprender, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 200 g/L, preferiblemente de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 100 g/L.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden opcionalmente contener ingredientes herbicidas activos adicionales solubles en agua si no causan ningún problema de incompatibilidad o de estabilidad de los ingredientes activos con los otros ingredientes de la composición. Estos ingredientes herbicidas activos solubles en agua pueden seleccionarse de, pero no se limitan a, sales de metales alcalinos o sales de aminas de ácidos benzoicos, ácidos fenoxialcanoicos, ácidos piridinacarboxílicos, ácidos pirimidinacarboxílicos y ácidos piridiniloxicarboxílicos tales como, dicamba, 2,4-D, MCPA, 2,4-DB, aminopirialid, aminociclopiraclor, picloram, clopiralid, fluroxipir y triclopir, y sales de metales alcalinos de bromoxinilo e ioxinilo. Las aminas están compuestas de alquilaminas primarias, secundarias o terciarias, alcanolaminas, alquilalcanolaminas o alcoxilalcanolaminas en las que los grupos alquilo y alcanol son saturados y contienen grupos alquilo de C₁-C₄ individualmente. Los metales alcalinos están compuestos de sodio y potasio.

Las composiciones descritas en la presente memoria pueden opcionalmente contener ingredientes de formulación inertes tales como, pero no limitados a, compuestos auxiliares, agentes antiespumantes, dispersantes, tensioactivos, agentes de reducción de la deriva de la pulverización, agentes estabilizantes y agentes humectantes. Estos ingredientes inertes opcionales pueden incluir tensioactivos convencionalmente usados en la técnica de la formulación que se describen, *inter alia*, en "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual," MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 y en la "Encyclopedia of Surfactants," Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81. Compuestos auxiliares que son particularmente muy adecuados para usar en las composiciones descritas en la presente memoria pueden incluir uno o más de: tensioactivos tipo alquilaminas que tienen 8 a 22 átomos de carbono tales como Armeen® DMTD y Duomeen® TTM; tensioactivos tipo alquilaminas alcoxiladas que tienen 8 a 22 átomos de carbono y un total de 1-20 grupos óxido de alquileo tales como Ethomeen® C/12, Ethomeen® T/12, Ethoduomeen® T/13 y Propomeen® T/12; tensioactivos tipo éter-aminas tales como Tomah® E-14-2, Tomah® E-14-5 y Tomah® PA-17; tensioactivos tipo óxidos de amina tales como Aromox® C/12, Aromox® DMC, Ammonyx® LO, Ammonyx® CDO y Tomah® AO-14-2; tensioactivos tipo amidoaminas tales como Adsee® C80W; tensioactivos tipo amonio cuaternario tales como Arquad® T/50, Arquad® APA-E, Duoquad® T/50, Ethoquad® C/12, Ethoquad® 18/12 y Tomah® Q-14-2; tensioactivos anfóteros tales como Dehyton® AB-30, 10 Geronol® CF/AS 30, Tego® Betaine F 50t y Miranol® C2M-SF (Cocoamfo Dipropionato de disodio); alcoholes etoxilados tales como Tergitol® 15S20; ésteres fosfato de alcoholes etoxilados tales como Geranol® CF/AR; alquil poliglicósidos tales como los productos de Akzo Nobel AG 6202 y AG 6210, y Agnique PG 8107-U (alquilo de C₈₋₁₆-poliglucósido en el cual el grupo alquilo contiene 8 a 10 átomos de carbono y que tiene un grado medio de polimerización de 1,7) de Cognis; y derivados éster de alquil-poliglicósidos tales como los tensioactivos Eucarol® AGE. (Armeen, Duomeen, Ethomeen, Ethoduomeen, Propomeen, Aromox, Arquad, Duoquad, Ethoquad y Adsee son marcas comerciales de Akzo Nobel; Tomah es una marca comercial de Air Products; Ammonyx es una marca comercial de Stepan; Dehyton y Agnique son marcas comerciales de Cognis; Geronol y Miranol son marcas comerciales de Rhodia Inc.; Tego es una marca comercial de Goldschmidt; Tergitol es una marca comercial de The Dow Chemical Company; Eucarol es una marca comercial de Lamberti).

Las composiciones descritas en la presente memoria proporcionan una composición de una emulsión herbicida aceite en agua de alta fuerza que es estable durante el almacenamiento a altas temperaturas. Esto es, la composición forma una emulsión homogénea estable que no exhibe coalescencia en las condiciones de almacenamiento. Más preferiblemente, la composición descrita en la presente memoria es estable a temperaturas mayores o iguales que aproximadamente 40°C durante un período de al menos 4 semanas, más preferiblemente a temperaturas mayores o iguales que aproximadamente 54°C durante un período de al menos aproximadamente 4 semanas.

Además, la composición de emulsión aceite en agua de alta fuerza descrita en la presente memoria tampoco exhibe separación o precipitación (o cristalización) de cualquiera de los componentes a bajas temperaturas. Por ejemplo, la composición permanece como una emulsión homogénea a temperaturas por debajo de aproximadamente 20°C, más preferiblemente a temperaturas por debajo de aproximadamente 10°C y lo más preferiblemente a una temperatura igual a o menor que aproximadamente 5°C durante un período de al menos aproximadamente 4 semanas.

En un procedimiento típico para preparar las composiciones de alta fuerza en emulsión aceite en agua descritas en la presente memoria, la fase acuosa se prepara mezclando el agua con ingredientes solubles o dispersables en agua que incluyen, pero no se limitan a, tensioactivos dispersantes o emulsionantes solubles o dispersables en agua, ingredientes activos solubles en agua y opcionalmente, otros ingredientes inertes tales como agentes espesantes, agentes amortiguadores del pH, agentes humectantes, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, biocidas, etc. La fase oleosa se prepara mezclando los tensioactivos emulsionantes solubles en aceite con ingredientes miscibles o solubles en aceites, que incluyen pero no se limitan a, disolventes orgánicos inmiscibles con agua e ingredientes activos solubles en aceites. La formulación final en emulsión se prepara añadiendo lentamente la fase oleosa sobre la fase acuosa con homogeneización de alta cizalla hasta que se consiga el tamaño de gotita en emulsión deseado. Los tamaños de gotita en emulsión pueden estar, por ejemplo, entre 0,1 μm y 5 μm , entre 0,1 μm y 4 μm , 0,1 μm y 3 μm , 0,1 μm y 2 μm , ó 0,1 μm y 1 μm .

Un ejemplo de una composición estable de alta fuerza en emulsión aceite en agua descrita en la presente memoria en la cual se retardan la coalescencia de la fase oleosa dispersada y la cristalización y la maduración de Ostwald de un ingrediente activo soluble en aceites comprende:

- a) Una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 25 g ai/L a aproximadamente 300 g ai/L de fluroxipir-meptilo y de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 300 g/L de fluido Aromatic 150 con un menor contenido de naftaleno;
- b) Una fase acuosa que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 31 g ai/L a aproximadamente 570 g ai/L de glifosato dimetilamonio y de aproximadamente 200 g/L a aproximadamente 500 g/L de agua;
- c) Dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con al menos uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de aproximadamente 13 a aproximadamente 16 y al menos uno que tiene un valor de HLB de aproximadamente 22 a aproximadamente 29 y teniendo cada tensioactivo un peso molecular (mw) de aproximadamente 5000 o mayor que conjuntamente comprenden, con respecto a la emulsión aceite en agua, de aproximadamente 1 g/L a aproximadamente 200 g/L cada uno de Pluronic® F68 LF y Soprophor® 796/P; y
- d) Opcionalmente, otros ingredientes inertes de formulación.

Además de las composiciones y usos puestos de manifiesto anteriormente, en la presente memoria también se describen composiciones y el uso de emulsiones aceite en agua en combinación con uno o más ingredientes adicionales compatibles. Otros ingredientes adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más de otros plaguicidas, colorantes, y cualquier otro ingrediente adicional que proporcione utilidad funcional, tales como, por ejemplo, agentes estabilizantes, agentes de compatibilidad, fragancias, aditivos modificadores de la viscosidad, compuestos auxiliares de suspensión, dispersantes, y agentes depresores del punto de congelación.

Las composiciones herbicidas acuosas descritas en la presente memoria pueden opcionalmente diluirse en una mezcla acuosa para pulverizar para aplicación agrícola tales como para el control de malas hierbas por tratamiento de quemado en campos de cultivo antes de plantar. Tales composiciones son típicamente diluidas con un vehículo inerte, tal como agua, antes de su aplicación. Las composiciones diluidas, que usualmente se aplican a las malas hierbas, el locus de las malas hierbas o al locus donde las malas hierbas pueden finalmente emerger, contienen en general de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 por ciento en peso de ingrediente activo y preferiblemente contienen aproximadamente de 0,001 a aproximadamente 0,05 por ciento en peso de ingrediente activo. Las composiciones descritas en la presente memoria pueden aplicarse a las malas hierbas o a su locus mediante el uso de pulverizadores convencionales terrestres o aéreos, por adición a agua de irrigación y por otros medios convencionales conocidos por los expertos en la técnica.

Las composiciones herbicidas descritas en la presente memoria pueden aplicarse junto con uno o más de otros herbicidas para controlar una variedad más amplia de vegetación indeseable. Cuando se usan junto con otros herbicidas, las composiciones presentemente reivindicadas pueden formularse con el otro o los otros herbicidas como concentrados premezclados, mezclarse en un depósito con el otro o los otros herbicidas para aplicación por pulverización o aplicarse secuencialmente el otro o los otros herbicidas en aplicaciones de pulverización separadas.

Ejemplo 1. Preparación de una emulsión estable aceite en agua que contiene glifosato de dimetilamonio (DMA) y fluroxipir meptilo (MHE)

- Se preparó un concentrado de sal de DMA de glifosato mezclando 247,4 g de glifosato ácido técnico (pureza 97%) con 1,1 equivalentes molares de disolución acuosa de dimetilamina (40% en agua) para formar una disolución homogénea transparente a temperatura ambiente. A la disolución de glifosato DMA se añadieron entonces 31,2 g de Agnique® PG 8107-U (Agnique es una marca comercial registrada de Cognis) y 154,9 g de agua para conseguir una concentración de 608 g ai/L [480 gramos de equivalente ácido por litro (g ae/L)] de glifosato DMA. Se preparó una fase oleosa disolviendo 35,6 g of fluroxipir MHE (pureza 97,1 %) en 53,4 g de fluido Aromatic 150 ND (ExxonMobil Chemical Company; Houston, TX) que contenía 13,7 g of Pluronic® F68 LF (Pluronic es una marca comercial registrada de BASF Aktiengesellschaft), 5,1 g de Soprophor® 796/P (Soprophor es una marca comercial registrada de Rhodia Inc) y 3,4 g de Indopol® H15 (Indopol es una marca comercial registrada de INEOS Oligomers) para

- 5 proporcionar una disolución mientras se mantenía la temperatura a 50°C. Finalmente, para preparar una muestra de 300 mL (Muestra A en la Tabla 1) de una emulsión aceite en agua que contuviera 115 g ai/L [80 g ae/L] de fluroxipir MHE y 380 g ai/L [300 g ae/L] de glifosato DMA, respectivamente, la anterior fase oleosa que contenía fluroxipir MHE se añadió lentamente a 229 g del concentrado de sal DMA de glifosato a 7.000-11.000 rpm (dependiendo del tamaño de la emulsión deseado) usando un homogeneizador Silverson de alta cizalla. Finalmente se añadieron 1,8 g de agua para conseguir la concentración deseada. De esta manera se generó un concentrado estable y homogéneo en emulsión aceite en agua que contenía fluroxipir MHE y glifosato DMA.

Tabla 1. Concentrados en emulsión aceite en agua (ingredientes en por ciento en peso)

Componente	Muestra A ¹	Muestra B ²	Muestra C ²	Muestra D ²	Muestra E ³
Fluroxipir-meptilo	10,1	10,1	7,7	7,7	1
Haloxifop-R-metilo	/	/	/	/	2,4
Glifosato DMA	33,3	33,3	31,4	31,4	33,3
Agnique® PG 8107-U	5,5	5,5	5,2	5,2	5,5
Pluronic® F68 LF	4,0	/	4,0	/	7,2
Pluronic® P-104	/	3,9	/	4,0	/
Soprophor® 796/P	1,5	1,0	1,5	1,0	1,8
Aromatic 150 ND	15,8	16,1	16,7	18,3	14,8
Indopol® H15	1,0	/	1,0	/	/
Agua	28,8	30,1	32,5	32,4	35,0

- 10 ¹Las muestras A y B contienen 115 gramos de ingrediente activo por litro (g ai/L) de fluroxipir meptilo y 380 g ai/L de glifosato de dimetilamonio (DMA). ²Las muestras C y D contienen 86 g ai/L de fluroxipir meptilo y 355 g ai/L de glifosato de DMA. ³La muestra E contiene 29 g ai/L de haloxifop-R-metilo y 380 g ai/L de glifosato de DMA.

- 15 Los concentrados homogéneos en emulsión aceite en agua (muestras A, B, C, D y E) así preparados fueron estables a la coalescencia y la cristalización mientras estuvieron almacenados a 54°C durante 4 semanas o mientras estuvieron almacenados a 5°C durante 4 semanas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de una emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza, que comprende:
- 5 a) Una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 25 gramos de ingrediente activo por litro (g ai/L) a 300 g ai/L de al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceites y de 0 gramos por litro (g/L) a 300 g/L de un disolvente orgánico inmiscible en agua;
- b) Una fase acuosa que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 260 g ai/L a 570 g ai/L de una sal soluble en agua de glifosato y de 200 g/L a 500 g/L de agua; y
- 10 c) Al menos dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con al menos uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 13 a 16 y al menos uno que tiene un valor de HLB de 22 a 29 y teniendo cada uno un peso molecular (mw) de 5000 o mayor, comprendiendo los tensioactivos emulsionantes combinados, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 1 g/L a 200 g/L.
2. La composición según la reivindicación 1, donde el al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceites es un herbicida auxínico sintético o uno inhibidor de la síntesis de los lípidos.
3. La composición según la reivindicación 1, donde el al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceites tiene una solubilidad en agua de menos que 3000 partes por millón (ppm), preferiblemente de menos que 1000 ppm.
- 15 4. La composición según la reivindicación 1, donde la fase oleosa discontinua además incluye un agente estabilizante de la emulsión.
5. La composición según la reivindicación 1, donde la fase acuosa continua incluye de 200 g/L a 400 g/L de agua.
- 20 6. La composición según la reivindicación 1, donde la sal de glifosato soluble en agua es una sal de órgano-amonio o una sal de potasio, donde la sal de órgano-amonio preferiblemente es una sal de dimetilamonio, una sal de isopropilamonio, una sal de monoetanolamonio, o una sal de N,N,N-trimetiletanolamonio (colina).
7. La composición según la reivindicación 1, donde la fase acuosa continua incluye de 260 g ai/L a 450 g ai/L de la sal de glifosato soluble en agua.
- 25 8. La composición según la reivindicación 1, donde los al menos dos tensioactivos emulsionantes no iónicos tipo copolímero de bloques EO/PO incluyen tanto copolímeros de di como de tribloques de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO).
9. La composición según la reivindicación 1, donde los tensioactivos emulsionantes combinados comprenden, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 1 g/L a 100 g/L.
- 30 10. La composición según la reivindicación 1, que además incluye ingredientes activos herbicidas adicionales solubles en agua.
11. La composición según la reivindicación 1, donde la composición forma una emulsión homogénea estable que no exhibe coalescencia en las condiciones de almacenamiento, y preferiblemente es estable a temperaturas mayores o iguales que 40°C durante un período de al menos 4 semanas.
- 35 12. La composición según la reivindicación 1, donde la composición no exhibe separación o precipitación (o cristalización) de ninguno de los componentes a temperaturas por debajo de 20°C.
13. La composición según la reivindicación 1, donde la fase oleosa discontinua comprende fluroxipir-meptilo y fluido Aromatic 150 con un menor contenido de naftaleno, y la fase acuosa continua comprende glifosato de dimetilamonio y agua.
- 40 14. Un método para preparar una composición de una emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza, que comprende:
- a) Preparar una fase oleosa discontinua que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 25 gramos de ingrediente activo por litro (g ai/L) a 300 g ai/L de al menos un ingrediente activo herbicida soluble en aceites y de 0 gramos por litro (g/L) a 300 g/L de un disolvente orgánico inmiscible en agua;
- 45 b) Preparar una fase acuosa que comprende, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 260 g ai/L a 570 g ai/L de una sal soluble en agua de glifosato y de 200 g/L a 500 g/L de agua, y al menos dos tensioactivos no iónicos emulsionantes tipo copolímero de bloques EO/PO con al menos uno que tiene un valor del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de 13 a 16 y al menos uno que tiene un valor de HLB de 22 a 29 y

teniendo cada uno un peso molecular (mw) de 5000 o mayor, comprendiendo los tensioactivos emulsionantes combinados, con respecto a la emulsión aceite en agua, de 1 g/L a 200 g/L; y

c) Añadir la fase oleosa sobre la fase acuosa con homogeneización de alta cizalla hasta que se consiga una emulsión.

- 5 **15.** El método para preparar la composición de emulsión herbicida aceite en agua estable de alta fuerza según la reivindicación 14, donde el tamaño de gotita en la emulsión está entre 0,1 μm y 5 μm .