

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 006**

51 Int. Cl.:

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2004 PCT/US2004/003472**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.02.2005 WO05016002**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2004 E 04709001 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1651048**

54 Título: **Formulaciones herbicidas de glifosato con baja viscosidad y alta concentración**

30 Prioridad:

**04.08.2003 US 493554 P**

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

**05.12.2016**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (100.0%)  
9330 ZIONSVILLE ROAD  
INDIANAPOLIS, IN 46268, US**

72 Inventor/es:

**TANK, HOLGER y  
BALIJEPALLI, SUDHAKAR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 593 006 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

Formulaciones herbicidas de glifosato con baja viscosidad y alta concentración

La presente invención se refiere a formulaciones líquidas de alta concentración de N-fosfonometil glicina (glifosato), más en particular las sales de monometilamina (MMA) y de dimetilamina (DMA) de glifosato.

5 El glifosato es un conocido y eficaz herbicida. La patente de EE. UU. n° 4.405.531 describe una larga lista de sales amónicas orgánicas de glifosato útiles como herbicidas, incluyendo la sal de metilamina y la sal de dimetilamina, y, como ejemplo, el monoalquilamonio y el dialquilamonio se enumeran como sales particularmente preferidas. Varias formulaciones están comercializadas actualmente, muchas de las cuales son soluciones acuosas que se pueden usar tal cual o diluirse antes de usarlas. Típicamente, el glifosato se proporciona como una sal que exhibe una solubilidad en agua suficientemente alta para proporcionar una formulación herbicida de alta concentración. Por ejemplo, la patente de EE. UU. n° 6.277.788 describe tanto la sal de isopropilamina (IPA) como la sal de monoetanolamina (MEA) de glifosato. Además, la patente de EE. UU. n° 6.365.551 y el documento WO 01/89302 describen varias formulaciones que incluyen la sal de potasio (K) de glifosato. Una formulación de alta concentración es deseable por diversas razones económicas y ambientales. Por ejemplo, es deseable proporcionar una formulación de alta concentración para reducir los costes de transporte y manipulación y para reducir la cantidad de material de embalaje que se ha de desechar. Las formulaciones de alta concentración deben ser estables y conservar la potencia durante el almacenamiento y el transporte. Además, la formulación de alta concentración debe ser un líquido homogéneo transparente que es estable a temperaturas al menos tan altas como 50 °C y no debe mostrar ninguna precipitación a temperaturas tan bajas como 0 °C.

20 El documento WO 97/16969 describe composiciones químicas agrícolas líquidas.

El documento WO 02/21924 describe composiciones herbicidas que contienen glifosato y bupiridilio.

Las formulaciones herbicidas incluyen típicamente un agente tensioactivo potenciador de la eficacia. La inclusión de un agente tensioactivo es muy deseable porque la formulación resultante muestra una actividad herbicida sustancialmente aumentada. El documento WO 03/063589, por ejemplo, describe formulaciones de glifosato que usan agentes tensioactivos de alquilbetaina en combinación con otros agentes tensioactivos. Sin embargo, los agentes tensioactivos elegidos pueden interactuar con la sal de glifosato, aumentando la viscosidad de la formulación herbicida, o son generalmente incompatibles con la solución de sal de glifosato. Ciertos tensioactivos, por ejemplo algunos de los tensioactivos en la clase de compuestos de oxialquileo alquilamina, cuando se combinan con la sal de glifosato, aumentan la viscosidad de la formulación. Si la viscosidad es demasiado alta, la manipulación del herbicida concentrado puede ser difícil. Además, los líquidos altamente viscosos son difíciles de medir con precisión, ya sea para la aplicación a las plantas o bien para la dilución para dar una solución para pulverización menos concentrada. Dependiendo de la concentración y del agente tensioactivo concreto, la formulación herbicida puede formar un gel, lo que hace a la mayoría de aplicaciones extraordinariamente difíciles, si no imposibles, de realizar.

35 Las formulaciones de la sal de IPA de glifosato usada normalmente se hacen cada vez más viscosas a concentraciones superiores a 350 equivalentes de ácido gramo por litro (gram acid equivalent: gae/l), particularmente a concentraciones superiores a 440 gae/l. La alta viscosidad hace a la formulación difícil de medir y de bombear, especialmente a las temperaturas más bajas que se encuentran típicamente al comienzo de la temporada.

40 Una limitación importante de las sales de MEA y K de glifosato es la incompatibilidad con una amplia gama de agentes tensioactivos. En particular, la patente de EE. UU. n° 6.277.788 describe que las polioxietilen alquilaminas sólo son compatibles con la sal de MEA del glifosato cuando la suma del número medio total de átomos de carbono, más el número medio de grupos de oxietileno es igual o menor que 25. Aunque la sal de K de glifosato ofrece la capacidad de formar formulaciones de glifosato de alta concentración de baja viscosidad, tiene algunas limitaciones importantes por cuanto muchos agentes tensioactivos usados comúnmente para potenciar la eficacia del glifosato no son compatibles con la solución de sal de K de glifosato. Por ejemplo, los agentes tensioactivos de etoxilato de alquilamina usados normalmente son solamente compatibles (forman una mezcla homogénea) cuando el grado de etoxilación no es mayor que 5. Los agentes tensioactivos de etoxilato de alquilamina con un bajo grado de etoxilación tienen un mayor potencial para causar irritación de los ojos, sin embargo, que los agentes tensioactivos de etoxilato de alquilamina con un grado de etoxilación más alto, p. ej. de 15 a 20 moles de óxido de etileno.

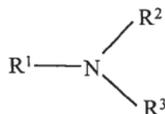
A la luz de los problemas anteriormente descritos, sigue existiendo la necesidad de mejoras adicionales en los campos relevantes, que incluyen la mejora de formulaciones herbicidas de alta concentración que muestran una baja viscosidad y que contienen un agente tensioactivo adecuadamente eficaz. La presente invención se dirige a estas necesidades y proporciona una amplia variedad de beneficios y ventajas.

55 Ahora se ha encontrado que las sales de monometilamina (MMA) y dimetilamina (DMA) de glifosato permiten la preparación de formulaciones líquidas de alta concentración a una viscosidad sorprendentemente baja. Además, se pueden incorporar a la formulación de alta concentración cantidades suficientes de uno o más agentes tensioactivos que potencian la eficacia, manteniendo al mismo tiempo un perfil de baja viscosidad. La presente invención

proporciona una composición de concentrado herbicida de alta concentración que tiene una viscosidad inferior a  $0,14 \text{ Kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  (140 centipoises) que consiste esencialmente en: (a) agua, (b) glifosato, al menos 50 por ciento en forma de la sal de monometilamina o de dimetilamina, en solución en el agua en una cantidad de más de 350 gramos de equivalente de ácido por litro de la composición, y (c) al menos un agente tensioactivo en una cantidad total de 20 a 200 gramos por litro de la composición, en la que el agente tensioactivo es

5

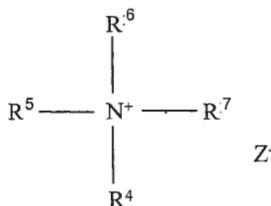
(a) un agente tensioactivo de alquilamina o alquileteramina que tiene la fórmula química



en la que  $\text{R}^1$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , o cadenas de polioxialquileno que tienen en total de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno;

10

(b) un agente tensioactivo de amonio cuaternario que tiene la fórmula química



en la que  $\text{Z}^-$  es un anión aceptable en agricultura, tal como cloruro, bromuro, yoduro, sulfato o acetato y  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

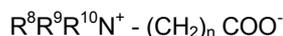
15 (i)  $\text{R}^4$  es un grupo bencilo o un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

(ii)  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son independientemente un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

20 (iii)  $\text{R}^4$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter,  $\text{R}^5$  es una cadena de polioxialquileno que tiene de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , y  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; o

25 (iv)  $\text{R}^4$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8 - \text{C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, interrumpido por uno o más enlaces éter,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son cadenas de polioxialquileno que tienen de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , y  $\text{R}^7$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

(c) un agente tensioactivo anfótero que tiene la fórmula química



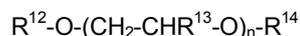
en la que  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  y  $n$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

30 (v)  $\text{R}^8$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5; o

(vi)  $\text{R}^8$  es un radical  $[\text{R}^{11}\text{-CONH-(CH}_2\text{)}_x\text{-}]$  en donde  $\text{R}^{11}$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $x$  es un número entero entre 1 y 5, y  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5;

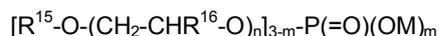
(d) un etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química

35



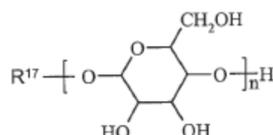
fórmula en la cual  $\text{R}^{12}$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $\text{R}^{13}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 2 y 50, y  $\text{R}^{14}$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un átomo de hidrógeno;

- (e) un éster fosfato de etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química



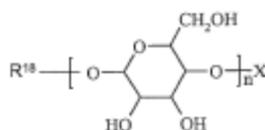
5 fórmula en la cual  $R^{15}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{20}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{16}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 0 y 10,  $M$  representa independientemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio o alquilamonio, y  $m$  es un número entero en el intervalo de 1 a 2;

- (f) un alquilpoliglicósido que tiene la fórmula química general



10 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo 0 de 1 a 3, y  $R^{17}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada;

- (g) un derivado de éster aniónico de alquilpoliglicósidos que tiene la fórmula química

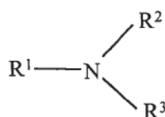


15 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3,  $R^{18}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $X$  representa un resto carboxilato derivado de un ácido bi- o tri-carboxílico; o

- (h) mezclas de los mismos.

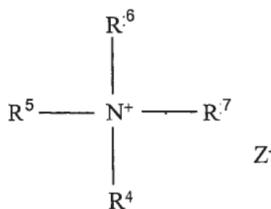
20 La formulación herbicida incluye un agente tensioactivo eficaz como herbicida. Este agente tensioactivo se elige para potenciar la actividad herbicida de la formulación y para reducir al mínimo la viscosidad de la formulación de alta concentración. Las sales de MMA y DMA de glifosato son compatibles con una amplia variedad de agentes tensioactivos. Los agentes tensioactivos se eligen entre los siguientes grupos de agentes tensioactivos:

- (a) agentes tensioactivos de alquilamina o alquileteramina que tienen la fórmula química



25 en la que  $R^1$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo, o cadenas de polioxialquileo que tienen en total de 2 a 22 unidades de óxido de etileno;

- (b) agentes tensioactivos de amonio cuaternario que tienen la fórmula química



30 en la que  $Z^-$  es un anión aceptable en agricultura, tal como cloruro, bromuro, yoduro, sulfato o acetato y  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

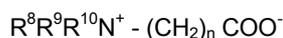
(i)  $R^4$  es un grupo bencilo o un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo;

5 (ii)  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo;

10 (iii)  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter,  $R^5$  es una cadena de polioxialquileo que tiene de 2 a 22, preferiblemente de 2 a 15, unidades de óxido de alquileo  $C_2-C_4$ , preferiblemente unidades de óxido de etileno, y  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo; o

(iv)  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, interrumpido por uno o más enlaces éter,  $R^5$  y  $R^6$  son cadenas de polioxialquileo que tienen de 2 a 22, preferiblemente de 2 a 15, unidades de óxido del alquileo  $C_2-C_4$ , preferiblemente unidades de óxido de etileno, y  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente un grupo metilo.

15 (c) agentes tensioactivos anfóteros que tienen la fórmula química

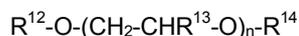


en la que  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y n incluyen, sin limitación, lo siguiente:

20 (v)  $R^8$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $R^9$  y  $R^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo, o un átomo de hidrógeno; y n es un número entero entre 1 y 5; o

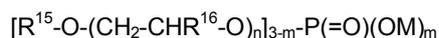
(vi)  $R^8$  es un radical  $[R^{11}-CONH-(CH_2)_x-]$  en donde  $R^{11}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, x es un número entero entre 1 y 5, y  $R^9$  y  $R^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente grupos metilo, o un átomo de hidrógeno; y n es un número entero entre 1 y 5;

25 (d) etoxilatos de alcohol que tienen la fórmula química



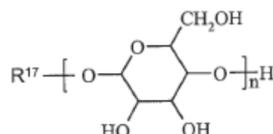
30 fórmula en la cual  $R^{12}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$ , preferiblemente  $C_{12}-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{13}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno, n es un número entero entre 2 y 50, preferiblemente entre 10 y 30, y  $R^{14}$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ , preferiblemente metilo, o un átomo de hidrógeno;

(e) ésteres fosfato de etoxilato de alcohol que tienen la fórmula química



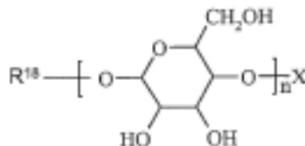
35 fórmula en la cual  $R^{15}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{20}$ , preferiblemente  $C_8-C_{18}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{16}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno, n es un número entero entre 0 y 10, preferiblemente en el intervalo de 2 a 10, M representa independientemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio o un ion alquilamonio, y m es un número entero en el intervalo de 1 a 2;

(f) alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula química general



40 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos, n es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3, y  $R^{17}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$ , preferiblemente  $C_8-C_{10}$ , saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada;

(g) derivados de éster aniónico de alquilpoliglicósidos que tienen la fórmula química



5 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos, n es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3, R<sup>18</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, preferiblemente C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y X representa un resto carboxilato derivado de un ácido bi- o tri-carboxílico, preferiblemente ácido cítrico, tartárico o sulfosuccínico (véase la patente europea EP 0 258 814 B1), o

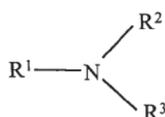
(h) mezclas de los mismos.

10 Las sales de MMA y DMA de glifosato proporcionan ciertas ventajas sobre otras sales que han sido comercializadas. Son compatibles con etoxilatos de alquilamina con grados elevados de etoxilación que son menos propensos a mostrar irritación ocular. Además, las mezclas en tanque de sal K de glifosato con otras sales ácidas de herbicida (p. ej. triclopyr, 2,4-D) pueden formar sales de potasio escasamente solubles del ácido del segundo herbicida, reduciendo así la eficacia biológica del segundo herbicida. Las sales de MMA y DMA superan este problema de incompatibilidad. Además, las sales de MMA y DMA tienen un peso molecular más bajo que las sales de IPA o MEA. Así pues, a una concentración de sal dada, la sal de MMA o DMA tiene un contenido equivalente de ácido de glifosato más alto que la sal de IPA o la sal de MEA recientemente descrita.

15 En otra forma más, la presente invención proporciona un método de tratamiento de plantas con una formulación herbicida. La formulación puede proporcionarse como se describió anteriormente. La formulación se aplica típicamente como un herbicida post-emergente. La formulación puede aplicarse como una solución altamente concentrada o preferiblemente se diluye con agua antes de aplicarla a las plantas. Además, la sal de MMA de glifosato es en particular más efectiva que otras sales en el control del cenizo.

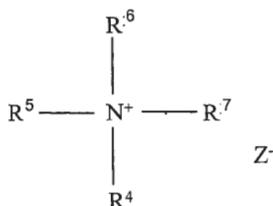
20 En general la presente invención se dirige a una composición de concentrado de herbicida de alta concentración que contiene la sal de MMA o de DMA de glifosato y un agente tensioactivo eficaz. Más específicamente, la presente invención proporciona una composición de concentrado de herbicida de alta concentración que tiene una viscosidad menor que 0,14 kg m<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> (140 centipoises) que consiste esencialmente en: (a) agua, (b) glifosato, al menos el 50 por ciento en forma de sal de monometilamina o de dimetilamina, en solución en el agua en una cantidad mayor que 350 gramos de equivalente de ácido por litro de composición, y (c) al menos un agente tensioactivo en una cantidad total de 20 a 200 gramos por litro de composición, en la que el agente tensioactivo es

(a) un agente tensioactivo de alquilamina o alquileteramina que tiene la fórmula química



30 en la que R<sup>1</sup> es un grupo hidrocarbilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o cadenas de polioxialquileno que tienen en total de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno;

(b) un agente tensioactivo de amonio cuaternario que tiene la fórmula química



35 en la que Z<sup>-</sup> es un anión aceptable en agricultura, tal como cloruro, bromuro, yoduro, sulfato o acetato y R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> incluyen, sin limitación, lo siguiente:

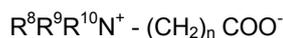
(i) R<sup>4</sup> es un grupo bencilo o un grupo hidrocarbilo C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son independientemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

(ii)  $R^4$  y  $R^5$  son independientemente un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ ;

5 (iii)  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter,  $R^5$  es una cadena de polioxialquileno que tiene de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno  $C_2-C_4$ , y  $R^6$  y  $R^7$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$ ; o

(iv)  $R^4$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, interrumpido por uno o más enlaces éter,  $R^5$  y  $R^6$  son cadenas de polioxialquileno que tienen de 2 a 22 unidades de óxido del alquileno  $C_2-C_4$ , y  $R^7$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$ ;

10 (c) un agente tensioactivo anfótero que tiene la fórmula química

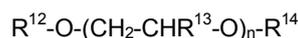


en la que  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $n$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

(v)  $R^8$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $R^9$  y  $R^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5; o

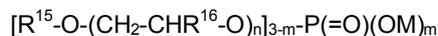
15 (vi)  $R^8$  es un radical  $[R^{11}-CONH-(CH_2)_x]$  en donde  $R^{11}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $x$  es un número entero entre 1 y 5, y  $R^9$  y  $R^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $C_1-C_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5;

(d) un etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química



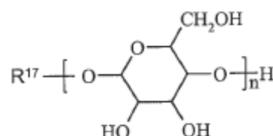
20 fórmula en la cual  $R^{12}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{13}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 2 y 50, y  $R^{14}$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$  o un átomo de hidrógeno;

(e) un éster fosfato de etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química



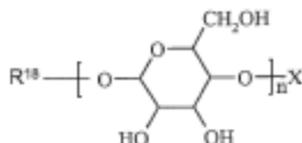
25 fórmula en la cual  $R^{15}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{20}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{16}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 0 y 10,  $M$  representa independientemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio o alquilamonio, y  $m$  es un número entero en el intervalo de 1 a 2;

(f) un alquilpoliglicósido que tiene la fórmula química general



30 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3, y  $R^{17}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada;

(g) un derivado de éster aniónico de alquilpoliglicósidos que tiene la fórmula química



35 en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3,  $R^{18}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $X$  representa un resto carboxilato derivado de un ácido bi- o tri-carboxílico; o

(h) mezclas de los mismos.

La formulación herbicida incluye la sal glifosato en cantidad suficiente para proporcionar la formulación de alta concentración. La formulación herbicida de alta concentración incluye más de 350 gae/l basado en el equivalente de ácido de glifosato de la sal glifosato; más preferiblemente la formulación herbicida de alta concentración incluye más de 440 gae/l basado en el equivalente de ácido de glifosato de la sal glifosato; lo más preferiblemente, la formulación herbicida de alta concentración incluye más de 480 gae/l basado en el equivalente de ácido de glifosato de la sal glifosato.

En realizaciones preferidas, la presente invención incluye una formulación herbicida de alta concentración que es estable al almacenamiento a altas temperaturas. Esto es, la formulación forma una solución estable, homogénea y clara que no muestra turbidez bajo las condiciones de almacenamiento. Más preferiblemente, las formulaciones de la presente invención son estables a temperaturas mayores que o iguales a 50°C, más preferiblemente a una temperatura igual a o mayor que 60°C.

Además, la formulación herbicida tampoco muestra separación o precipitación (o cristalización) de ninguno de los componentes a temperaturas bajas. Por ejemplo, la formulación de alta concentración sigue siendo una solución clara a temperaturas por debajo de 10°C, más preferiblemente a temperaturas por debajo de 0°C.

El término “predominantemente” en el contexto anterior significa que al menos un 50 por ciento, preferiblemente al menos un 75 por ciento y más preferiblemente al menos un 90 por ciento del glifosato, expresado como equivalentes de ácido, está presente como sal de MMA o DMA. El equilibrio puede estar constituido por otras sales, tales como la sal de IPA, siempre y cuando la formulación siga siendo un líquido claro y homogéneo que es estable a temperaturas al menos tan altas como 50°C y no muestre ninguna precipitación a temperaturas tan bajas como 10°C.

La formulación herbicida de alta concentración incluye también una cantidad de agente tensioactivo suficiente para potenciar la eficacia. En realizaciones preferidas, el agente tensioactivo se elige para que sea compatible en solución con la elevada concentración del glifosato en la formulación herbicida. En el uso del término “compatible” en la presente solicitud, los expertos en la técnica entenderán que dentro de su significado se incluye que la solución resultante no muestra una separación de fases o precipitación en la formulación que puede ser observada inicialmente como una turbidez y que se determina típicamente a una temperatura concreta.

El agente tensioactivo para ser usado en la presente invención se elige preferiblemente de forma que incluya uno o más de los siguientes tipos de compuestos: agentes tensioactivos de alquilamina alcoxilada que tiene de 8 a 22 átomos de carbono y un total de 1 a 20 grupos de óxido de alquileo, disponibles por ejemplo de Akzo Nobel como Ethomeen™ C/15, Ethomeen T/15 y Ethomeen T/20 respectivamente; agentes tensioactivos de eteramina, tales como Tomah E-14-2, Tomah E-14-5 y Tomah E-17-5 respectivamente; agentes tensioactivos de amonio cuaternario, tales como Ethoquad™ C/12, Ethoquad 18/2 o Tamah Q-14-2; agentes tensioactivos anfóteros, tales como Geronol™ CF/AS 30 de Rhodia o Tego™ Betaina F 50 de Goldschmidt; etoxilatos de alcohol, tales como Tergitol™ 15S20; ésteres fosfato de etoxilato de alcohol tales como Geranol CF/AR de Rhodia; alquilpoliglicósidos tales como Akzo Nobel AG 6202 o AG 6210; o derivados de éster aniónico de alquilpoliglicósidos tales como los agentes tensioactivos Eucarol™ AGE.

El agente tensioactivo puede incluirse en la formulación herbicida en la concentración que se desee. Preferiblemente la concentración deseada es suficiente para potenciar la actividad herbicida de la formulación resultante sobre la observada con una formulación herbicida comparable sin el agente tensioactivo. La formulación herbicida incluye el agente tensioactivo en una cantidad total entre 20 g/l y 200 g/l, más preferiblemente en una cantidad total entre 100 g/l y 150 g/l.

De forma inesperada se ha determinado que, con una selección juiciosa de un agente tensioactivo específico en combinación con la sal de MMA o de DMA de glifosato, la viscosidad de la formulación herbicida resultante mejora en gran medida. Las más preferidas son las mezclas de agentes tensioactivos. Por ejemplo, una mezcla de etoxilato de tallow amina con un agente tensioactivo anfótero similar al Geronol CF/AS 30 muestra un efecto sinérgico sobre la viscosidad, es decir, la viscosidad de la formulación que contiene la mezcla de agentes tensioactivos es significativamente más baja que la de formulaciones que contienen agentes tensioactivos individuales a la misma concentración. La formulación herbicida se proporciona para mostrar una viscosidad de menos de 140 centipoises (140 milipascal·s; mPa·s), más preferiblemente menos de 100 centipoises (100 mPa·s).

Además, combinaciones seleccionadas de agente tensioactivo y sal de MMA o DMA de glifosato siguen siendo compatibles en la formulación a concentración elevada. La composición acuosa resultante puede proporcionarse como una formulación herbicida de alta concentración.

Las formulaciones descritas en el presente texto pueden aplicarse a las plantas en una cantidad suficiente para inducir un efecto herbicida. Por ejemplo, una formulación preparada de acuerdo con la presente invención puede aplicarse como una solución acuosa a plantas incluyendo las hojas, tallos, ramas, flores y/o frutos. La formulación herbicida puede aplicarse en una cantidad efectiva como herbicida suficiente para inhibir el crecimiento de plantas o matar plantas individuales.

Las composiciones agrícolas preparadas de acuerdo con la presente invención son muy efectivas como composición herbicida contra una variedad de malas hierbas. Las formulaciones de la presente invención pueden usarse tal cual o combinadas con otros componentes, incluyendo otros coadyuvantes aceptables agrícolamente usados normalmente en productos agrícolas formulados, tales como agentes antiespumantes, agentes compatibilizantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de la corrosión, colorantes, aromatizantes, coadyuvantes de penetración, agentes humectantes, agentes diseminantes, agentes espesantes, agentes de disminución del punto de congelación, agentes antimicrobianos, aceite de cosecha, otros componentes biológicamente y agrícolamente activos, y similares. Las formulaciones agrícolas concentradas se diluyen normalmente en agua y después se aplican por medios convencionales bien conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplo 1: Preparación de la formulación de sal de DMA de glifosato de alta concentración.

Se preparó un concentrado de sal de DMA de glifosato haciendo reaccionar 408 g de torta húmeda técnica de glifosato con 283 g de una solución acuosa de dimetilamina al 40% en 61 g de agua. El concentrado contenía 62% de sal de DMA de glifosato. La solución tiene una densidad de 1,259 g/ml.

Se prepararon formulaciones mezclando el concentrado con la cantidad apropiada de agente tensioactivo y agua. Los ejemplos dados en la Tabla 1 demuestran la invención.

Tabla 1

Ejemplos de formulación.

Referencia de la formulación	g/l de equivalente de ácido de glifosato como la sal de DMA	Agente tensioactivo
1	360	Ethomeen C/15, 100 g/l
2	360	Ethoquad C/12, 100 g/l
3	360	Tomah Q-14-2, 100 g/l
4	360	PEG-20 Tallow amina, 100 g/l
5	540	PEG-10 Tallow amina, 100 g/l
6	480	PEG-5 Tallow amina, 110 g/l
7	480	PEG-10 Tallow amina, 150 g/l
8	480	Geronol CF/AS 30, 150 g/l
9	480	Geronol CF/AS 30, 120 g/l + PEG-20 Tallow amina, 30 g/l
10	480	Akzo Nobel AG 6202, 130 g/l
11	480	Geronol CF/AR, 120 g/l
12	480	Eucarol AGE/ET, 100 g/l
13	480	Tego Betaína F50, 80 g/l + PEG-10 Tallow amina, 60 g/l

- 20 \* Ethomeen C/15 es una PEG-5 cocoalquilamina
- \* Ethomeen C/12 es un cloruro de cocoalquilmetilbis (2-hidroxietil) amonio
- \* Tomah Q-14-2 es un cloruro de isodecilo xipropil metil bis(2-hidroxietil) amonio
- \* Geronol CF/AS 30 es una alquil(C12-C14)dimetil betaína
- \* Akzo Nobel AG 6202 es un alquilpoliglucósido
- 25 \* Geronol CF/AR es un éster fosfato de etoxilato de alcohol
- \* Eucarol AGE/ET es un éster de ácido tartárico de alquilpoliglucósido
- \* Tego Betaína F50 es una cocamidopropil betaína

Todas las formulaciones forman líquidos homogéneos claros. Las formulaciones eran estables al almacenamiento durante 2 semanas a 54°C sin separación de fases y 2 semanas a -10°C sin cristalización. El punto de turbidez de las formulaciones anteriores era superior a 60°C.

5 La viscosidad de las formulaciones de muestra se midió con un viscosímetro Brookfield LVT o un reómetro Bohlin CS-50 y se comparó frente a formulaciones de alta concentración disponibles comercialmente. Sorprendentemente, la viscosidad de las formulaciones de sal de DMA de glifosato de alta concentración era significativamente más baja que la de los patrones comerciales (véase la Tabla 2).

10 Inesperadamente, la formulación 9, que se preparó mezclando 4 partes de formulación 8 con una parte de formulación 7, tiene una viscosidad más baja que una cualquiera de las dos formulaciones solas. Siguiendo una regla de mezcla simple, la viscosidad esperada sería 249 mPa·s, mientras que la viscosidad real era solamente 59 mPa·s a la misma concentración total de agente tensioactivo. Esto demuestra el efecto sinérgico en la viscosidad por mezclar los dos agentes tensioactivos.

Tabla 2

Viscosidades de la formulación

Muestra	Viscosidad
Roundup UltraMAX (EE.UU.) (445 gae/l de glifosato IPA)	185 mPa·s
Roundup UltraMAX (Australia) (510 gae/l de glifosato MEA)	176 mPa·s
Glyphomax Plus (EE.UU.) (356 gae/l de glifosato IPA)	56 mPa·s
5 (540 gae/l de sal glifosato DMA)	100 mPa·s
6 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	96 mPa·s
7 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	82 mPa·s
8 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	291 mPa·s
9 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	59 mPa·s
10 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	72 mPa·s
11 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	42 mPa·s
12 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	32 mPa·s
13 (480 gae/l de sal glifosato DMA)	68 mPa·s

15

Ejemplo 2. Eficacia de la formulación de sal de DMA de glifosato de alta concentración.

20 Las formulaciones de sal de DMA de glifosato fueron evaluadas en relación con su eficacia contra una serie de 5 malas hierbas dicots y 3 monocots en una experimentación en invernadero. Las formulaciones fueron aplicadas a razón de 100, 200, 400, 600 y 800 gae/ha con herbicida Roundup Ultra™, Roundup UltraMAX™ y herbicida Roundup WeatherMAX™ (todos de Monsanto) como tratamientos estándar. El volumen de pulverización fue 187

litros por hectárea (l/ha); las malas hierbas estaban en la fase de foliación 3 en el momento de la aplicación. Cada tratamiento se replicó tres veces; la evaluación se hizo a los 14 días después de la aplicación mediante evaluación visual del % de represión.

5 La Tabla 3 muestra el porcentaje de represión para especies de malas hierbas individuales, a la tasa de aplicación de 600 gae/ha.

Tabla 3

Eficacia biológica de formulaciones de ejemplo (sal DMA de glifosato a 360 gae/l) en comparación con Roundup Ultra DMA (sal IPA de glifosato a 356 gae/l) a una tasa de aplicación de 600 gae/ha. Porcentaje de represión medido 14 días después de la aplicación.

Formulación	IPOHE	CHEAL	EPHHL	ABUTH	CASOB	ECHCG	AVEFA	AGGRE	Prom.
Roundup Ultra	41,7%	80,9%	84,2%	80,0%	70,0%	85,9%	53,3%	51,7%	68,4%
1	43,3%	89,2%	90,0%	76,7%	80,8%	93,3%	74,2%	78,4%	78,2%
2	50,0%	85,9%	89,0%	79,2%	78,4%	90,7%	68,3%	69,2%	76,3%
3	43,3%	84,2%	92,5%	80,8%	78,4%	88,2%	68,4%	65,9%	75,1%

10

IPOHE Ipomoea hederácea Gloria de la mañana

CHEAL Chenopodium álbum Cenizo blanco

EPHHL Euphorbia heterophylla Casalina

ABUTH Abutilon theophrasti Yute de la China

15 CASOB Cassia obtusifolia Sen

ECHCG Echinocloa crus-galli Pasto dentado

AVEFA Avena fatua Avena falsa

AGGRE *Agropyron repens* Grama de las boticas

20 Por término medio, la eficacia de las formulaciones de la sal de DMA (que incluyen solamente 100 g/l de agente tensioactivo) era superior a la eficacia de la formulación comercial de sal de IPA (que incluye 180 g/l de agente tensioactivo) en las 8 especies ensayadas.

La Tabla 4 muestra la eficacia biológica de la formulación 6 de sal de DMA de glifosato de 480 gae/l en comparación con la formulación comercial de alta concentración Roundup UltraMAX. En todas las especies la formulación de sal de DMA se comporta mejor que la formulación comercial de sal de IPA.

25 Tabla 4

Eficacia biológica de la formulación de ejemplo 6 (sal DMA de glifosato a 480 gae/l) en comparación con el patrón comercial Roundup UltraMAX (sal IPA de glifosato a 445 gae/l) a una tasa de aplicación de 600 gae/ha. Porcentaje de represión medido 14 días después de la aplicación.

Formulación	IPOHE	CHEAL	EPHHL	ABUTH	CASOB	ECHCG	AVEFA	AGGRE	Prom.
Roundup Ultra MAX	61,7%	83,3%	94,7%	85,0%	66,7%	99,0%	66,7%	53,3%	76,3%
6	43,3%	85,0%	99,0%	86,7%	68,3%	91,0%	81,7%	78,3%	83,5%

30 Por término medio, la eficacia de las formulaciones de sal de DMA fue superior a la eficacia de la formulación de sal de IPA comercial para las 8 especies ensayadas.

35 La Tabla 5 compara la eficacia biológica de la formulación 7 de sal de DMA de glifosato de 480 gae/l y de la formulación 5 de DMA de sal de glifosato de 540 gae/l en comparación con la formulación comercial de alta concentración Roundup WeatherMAX sal K de glifosato de 540 gae/l). Para todas las especies las formulaciones de sal de DMA se comportan mejor que la formulación de sal potásica comercial.

Tabla 5

Eficacia biológica de las Formulaciones de Ejemplo 5 (sal de DMA de glifosato de 540 gae/l) y 7 (sal de DMA de glifosato de 480 gae/l) en comparación con el patrón comercial Roundup WeatherMAX (sal de K de glifosato de 540 gae/l) a una tasa de aplicación de 600 gae/ha. Porcentaje de represión medido 14 días después de la aplicación.

Formulación	IPOHE	CHEAL	EPHHL	ABUTH	CASOB	ECHCG	AVEFA	AGGRE	Prom.
Roundup Ultra MAX	43,3%	81,7%	91,7%	75,0%	86,7%	75,0%	88,3%	97,0%	79,%
5	61,7%	83,3%	98,3%	91,7%	83,3%	86,7%	92,0%	90,0%	85,5%
7	55,0%	76,7%	97,0%	97,3%	83,3%	95,0%	90,0%	99,3%	86,%

5 Por término medio, la eficacia de las formulaciones de sal de DMA fue superior a la eficacia de la formulación de sal de IPA comercial en las 8 especies ensayadas.

10 En otro estudio en invernadero, la eficacia de una solución de sal de DMA de glifosato en mezcla con DMA 4 (456 g/l de equivalente de ácido en forma de la sal de DMA) y Garlon 3A (360 g/l de equivalente de ácido de triclopyr en forma de sal de trietilamina [TEA]) respectivamente, se comparó con la eficacia de una solución de sal de K de glifosato en las mismas mezclas.

Las soluciones de sal de glifosato se prepararon diluyendo el concentrado de sal de DMA de glifosato con la cantidad requerida de agua para preparar soluciones que contienen 480 g/l de equivalente de ácido de glifosato cada una.

15 Se pulverizaron cinco especies de hoja ancha (IPOHE, CHEAL, EPHHL y CASOB) con las formulaciones individuales así como las mezclas enumeradas en la Tabla 6. Las interacciones de herbicida se analizaron usando la ecuación de Colby. Esta ecuación para la respuesta de la mezcla esperada es:

$$y_{1+2} = y_1 + y_2 - (y_1 y_2) / 100$$

20 en la que  $y_{1+2}$  es la respuesta esperada de la mezcla e  $y_1$  e  $y_2$  son los valores del porcentaje de represión de los herbicidas individuales.

Tabla 6

25 Eficacia biológica de la sal de DMA de glifosato (sal de DMA de glifosato de 480 gae/l) y sal de K de glifosato (sal de K de glifosato de 480 gae/l) en mezcla con un segundo herbicida a una tasa de aplicación de 420 gae/ha de glifosato y 140 gae/ha del segundo herbicida. Porcentaje de represión medido 3 días después de la aplicación y promediado sobre las 5 especies.

	% represión real	% represión esperada	represión real - represión esperada
Sal K de glifosato 420 gae/ha	35,7		
Sal DMA de glifosato 420 gae/ha	35,7		
Sal DMA 2,4-D 140 gae/ha	47,0		
Sal TEA triclopyr 140 gae/ha	55,0		
Sal K de glifosato 420 gae/ha + sal DMA 2,4-D 140 gae/ha	50,7	65,9	-15,2
Sal DMA de glifosato 420 gae/ha + sal DMA 2,4-D 140 gae/ha	57,0	65,9	1,1
Sal K de glifosato 420 gae/ha + sal TEA triclopyr 140 gae/ha	57,7	71,1	-13,4
Sal DMA de glifosato 420 gae/ha + sal TEA triclopyr 140 gae/ha	72,0	71,1	0,9

30 Los resultados indican que la sal de glifosato es antagonista tanto de DMA 2,4-D como de TEA triclopyr como se observa en la reducción de la represión real en comparación con la represión esperada usando la ecuación de Colby. En cambio, la sal de DMA de glifosato no muestra antagonismo, siendo la represión real equivalente a la represión esperada, lo que proporciona una mejora significativa sobre la sal de K de glifosato.

## ES 2 593 006 T3

Ejemplo 3: Preparación de la formulación de sal de MMA de glifosato de alta concentración.

Se preparó un concentrado de sal de DMA de glifosato haciendo reaccionar 505 g de torta húmeda técnica de glifosato con 238 g de una solución acuosa al 41% de metilamina en 121 g de agua. El concentrado contenía sal DMA de glifosato al 62%. La solución tiene una densidad de 1,302 g/ml.

- 5 Se prepararon formulaciones mezclando el concentrado con la cantidad apropiada de agente tensioactivo y agua. Los ejemplos que se dan en la Tabla 7 demuestran la invención.

Tabla 7

Ejemplos de formulación

Referencia de la formulación	Equivalente de ácido de glifosato g/l como sal de MMA	Agente tensioactivo
14	480	PEG-5 tallow amina, 150 g/l
15	480	PEG-10 tallow amina, 150 g/l
16	480	Geronol CF/AS 30, 150 g/l
17	480	Akzo Nobel AG 6210, 130 g/l
18	480	Geronol CF/AR, 120 g/l
19	480	Eucarol AGE/EC, 100 g/l
20	480	PEG-10 tallow amina, 50 g/l Geronol CF/AS 30, 100 g/l
21	480	PEG-10 tallow amina, 50 g/l PEG-5 tallow amina, 20 g/l Geronol CF/AS 30, 100 g/l
22	540	PEG-10 tallow amina, 33 g/l PEG-5 tallow amina, 17 g/l Geronol CF/AS 30, 100 g/l

- 10
- Geronol CF/AS 30 es una (alquil C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>) - dimetil betaína
  - Akzo Nobel AG 6210 es un alquilpoliglucósido
  - Geronol CF/AR es un éster fosfato etoxilato de alcohol
  - Eucarol AGE/EC es un éster de ácido cítrico de alquilpoliglucósido

- 15 Todas las formulaciones forman líquidos homogéneos claros: Las formulaciones eran estables al almacenamiento durante 2 semanas a 54°C sin separación de fases y 2 semanas a -10°C sin cristalización. El punto de turbidez de las formulaciones anteriores era superior a 60°C.

- 20 La viscosidad de las formulaciones de muestra se midió con un viscosímetro Brookfield LVT o un reómetro Bohlin CS-50 y se comparó frente a algunas formulaciones de alta concentración disponibles comercialmente. Sorprendentemente, la viscosidad de las formulaciones de sal de MMA de glifosato de alta concentración era significativamente más baja que la de los patrones comerciales (véase la Tabla 8).

Tabla 8

Viscosidades de la formulación

Medida de la viscosidad, Brookfield LVT, huso nº 2 a 20°C

Muestra	Viscosidad (mPa·s)
Roundup UltraMAX (USA) (glifosato IPA 445 gae/l)	161
Roundup UltraMAX (Australia)	153

(glifosato IPA 510 gae/l)	
Roundup WhetherMAX (USA) (potasio glifosato 540 gae/l)	52
15 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	56
16 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	163
17 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	41
18 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	25
19 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	28
20 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	28
21 (sal MMA glifosato 480 gae/l)	45
22 (sal MMA glifosato 540 gae/l)	90

5 Sorprendentemente, la muestra 20, que se preparó mezclando 1 parte de formulación 15 con dos partes de formulación 16, tiene una viscosidad más baja que cualquier otra de las dos formulaciones solas. Si la viscosidad estuviese siguiendo una regla de mezcla simple, la viscosidad esperada sería 130 mPa·s. La viscosidad medida de tan solo 28 mPa·s demuestra el efecto sinérgico de la mezcla de los dos agentes tensioactivos.

Ejemplo 4: Eficacia de la formulación de sal de MMA de glifosato de alta concentración.

10 Las formulaciones de sal de MMA de glifosato fueron evaluadas en relación con su eficacia frente a una gama de malas hierbas 5 dicot y 3 dicot en un experimento en invernadero. Las formulaciones se aplicaron a razón de 100, 200, 400, 600 y 800 gae/ha con herbicida Roundup WhetherMAX (Monsanto) como tratamiento estándar. El volumen de pulverización fue 140 litros por hectárea (l/ha); las malas hierbas estaban en la 3ª fase de foliación en el momento de la aplicación. Cada tratamiento se replicó tres veces; la evaluación se hizo 14 días después de la aplicación por evaluación visual del % de represión.

La Tabla 9 muestra el porcentaje de represión para especies de malas hierbas individuales para la tasa de aplicación de 400 gae/ha.

15 Tabla 9

Eficacia biológica de Formulaciones de Ejemplo (sal de MMA de glifosato a 480/540 gae/l) en comparación con Roundup WeatherMAX (sal K de glifosato a 540 gae/l) a una tasa de aplicación de 400 gae/ha. Porcentaje de represión medido 14 días después de la aplicación.

Formulación	IPOHE	CHEAL	EPHHL	ABUTH	CASOB	ECHCG	AVEFA	AGGRE	Prom.
Roundup WeatherMAX	73,3	70,0	70,0	70,0	70,0	76,0	56,7	63,3	68,7
20	66,7	98,3	90,0	60,0	75,0	84,7	75,0	71,7	77,7
21	63,3	99,0	89,7	68,3	75,0	90,0	63,3	75,0	78,0
22	68,3	98,3	92,3	75,0	60,0	97,0	76,7	73,3	80,1

20 IPOHE

*Ipomoea hederácea*

Gloria de la mañana

	CHEAL	<i>Chenopodium álbum</i>	Cenizo blanco
	EPHHL	<i>Euphorbia heterophylla</i>	Casalina
	ABUTH	<i>Abutilon theophrasti</i>	Yute de la China
	CASOB	<i>Cassia obtusifolia</i>	Sen
5	ECHCG	<i>Echinochloa crus-galli</i>	Pasto dentado
	AVEFA	<i>Avena fatua</i>	Avena falsa
	AGGRE	<i>Agropyron repens</i>	Gramma de las boticas

Por término medio, la eficacia de las formulaciones de sal de MMA fue superior a la eficacia de la formulación de sal K de glifosato comercial para las 8 especies ensayadas.

- 10 La Tabla 10 muestra una comparación de los valores de GR<sub>90</sub> a los 9 días después de la aplicación de las formulaciones 20, 21 y 22 de sal de MMA de glifosato en comparación con la formulación de alta concentración comercial Roundup WhetherMAX en el cenizo, una mala hierba particularmente fastidiosa en la región del medio oeste de EE. UU.

Tabla 10

- 15 Valores de GR<sub>90</sub> en cenizo de las formulaciones de ejemplo (sal de MMA de glifosato 480 / 540 gae/l) en comparación con Roundup WhetherMAX (sal de K de glifosato 540 gae/l).

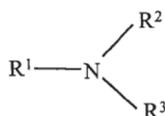
	Alto	Bajo	GR <sub>90</sub>
Roundup WhetherMAX	724 gae/ha	476 gae/ha	587 gae/ha
MMA 480 gae/l (20)	513 gae/ha	351 gae/ha	425 gae/ha
MMA 480 gae/l (21)	391 gae/ha	222 gae/ha	295 gae/ha
MMA 540 gae/l (22)	472 gae/ha	303 gae/ha	378 gae/ha

- 20 Los valores de GR<sub>90</sub>, la cantidad en gae/l requerida para proporcionar un 90% de represión del cenizo, son significativamente más bajos para la formulación de MMA glifosato en comparación con la formulación comercial Roundup WhetherMAX (los valores alto y bajo de la Tabla 10 reflejan el intervalo de confianza del 95%). En particular, la formulación 20 de sal de MMA de glifosato requiere solamente la mitad de la cantidad de equivalente de ácido de glifosato por hectárea en comparación con el patrón comercial Roundup WhetherMAX para conseguir el mismo nivel de represión del cenizo.

**REIVINDICACIONES**

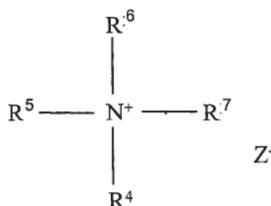
1. Una composición de concentrado herbicida de alta concentración que tiene una viscosidad inferior a  $0,14 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  (140 centipoises) que consiste esencialmente en: (a) agua, (b) glifosato, al menos 50 por ciento en forma de la sal de monometilamina o de dimetilamina, en solución en el agua en una cantidad de más de 350 gramos de equivalente de ácido por litro de la composición, y (c) al menos un agente tensioactivo en una cantidad total de 20 a 200 gramos por litro de la composición, en la que el agente tensioactivo es

(a) un agente tensioactivo de alquilamina o alquileteramina que tiene la fórmula química



10 en la que  $\text{R}^1$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , o cadenas de polioxialquileno que tiene en total de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno;

(b) un agente tensioactivo de amonio cuaternario que tiene la fórmula química



15 en la que  $\text{Z}^-$  es un anión aceptable en agricultura, tal como cloruro, bromuro, yoduro, sulfato o acetato y  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

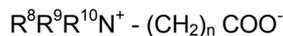
(i)  $\text{R}^4$  es un grupo bencilo o un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

20 (ii)  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  son independientemente un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter, y  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

(iii)  $\text{R}^4$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, opcionalmente interrumpido por uno o más enlaces éter,  $\text{R}^5$  es una cadena de polioxialquileno que tiene de 2 a 22 unidades de óxido de alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , y  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ; o

25 (iv)  $\text{R}^4$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, interrumpido por uno o más enlaces éter,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  son cadenas de polioxialquileno que tienen de 2 a 22 unidades de óxido del alquileno  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , y  $\text{R}^7$  es un grupo alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;

(c) un agente tensioactivo anfótero que tiene la fórmula química

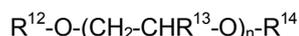


en la que  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  y  $n$  incluyen, sin limitación, lo siguiente:

30 (v)  $\text{R}^8$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5; o

(vi)  $\text{R}^8$  es un radical  $[\text{R}^{11}\text{-CONH-(CH}_2\text{)}_x\text{-}]$  en el que  $\text{R}^{11}$  es un grupo hidrocarbilo  $\text{C}_8\text{-C}_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $x$  es un número entero entre 1 y 5, y  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{10}$  son independientemente grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$  o un átomo de hidrógeno; y  $n$  es un número entero entre 1 y 5;

35 (d) un etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química



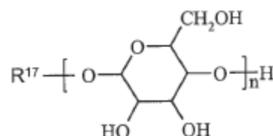
fórmula en la cual  $R^{12}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_8-C_{24}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{13}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 2 y 50, y  $R^{14}$  es un grupo alquilo  $C_1-C_4$  o un átomo de hidrógeno;

(e) un éster fosfato de etoxilato de alcohol que tiene la fórmula química



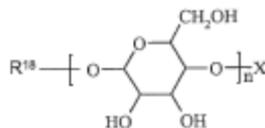
fórmula en la cual  $R^{15}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{20}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada,  $R^{16}$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un radical metilo o etilo,  $n$  es un número entero entre 0 y 10,  $M$  representa independientemente un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o alcalinotérreo, un ion amonio o alquilamonio, y  $m$  es un número entero en el intervalo de 1 a 2;

10 (f) un alquilpoliglicósido que tiene la fórmula química general



en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3, y  $R^{17}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada;

15 (g) un derivado de éster aniónico de alquilpoliglicósidos que tiene la fórmula química



en la que el poliglicósido se deriva de glucosa u otros mono-, di- o poli-sacáridos,  $n$  es el grado de polimerización y está dentro del intervalo de 1 a 3,  $R^{18}$  es un grupo hidrocarbilo  $C_6-C_{18}$  saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, y  $X$  representa un resto carboxilato derivado de un ácido bi- o tri-carboxílico; o

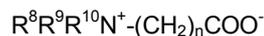
20 (h) mezclas de los mismos.

2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el grupo  $X$  en la fórmula química del derivado éster aniónico de alquilpoliglicósidos representa ácido cítrico, tartárico o sulfosuccínico.

3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, que contiene más de 440 gramos de equivalente de ácido de glifosato por litro de composición.

25 4. Una composición según la reivindicación 1 o 2, que tiene una viscosidad menor que  $0,1 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  (100 centipoises).

5. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el agente tensioactivo es una mezcla formada por una mezcla de etoxilatos de tallow amina y una mezcla de agentes tensioactivos anfóteros que tienen la fórmula



30 en la que  $R^8$  es un grupo hidrocarbilo  $C_{12}-C_{14}$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  son ambos  $CH_3$  y  $n$  es 1.

6. Una composición según la reivindicación 5, en la que la viscosidad es menor que  $0,1 \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$  (100 centipoises) y que contiene más de 480 gramos de equivalente de ácido de glifosato por litro de composición.

7. Un método para controlar la vegetación indeseable, que comprende aplicar a la vegetación una composición diluida con agua, según las reivindicaciones 1 o 2.

35