

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 607**

51 Int. Cl.:

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2008 PCT/BR2008/000110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2009 WO09127020**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 08733513 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2296477**

54 Título: **Formulación herbicida**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2017

73 Titular/es:
OXITENO S.A. INDUSTRIA E COMERCIO (100.0%)
Av. Brigadeiro Luis Antonio, 1343 7 Andar - Bela Vista
01317-910 Sao Paulo SP, BR

72 Inventor/es:
DE SOUZA, UBIRATAN FERREIRA y
CASTELANI, PRISCILA

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 595 607 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

Formulación herbicida

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a herbicidas, en particular a herbicidas con actividad foliar y más en particular a herbicidas que emplean glifosato como principio activo.

10 **Resumen de la técnica anterior**

Debido al significativo progreso científico/tecnológico, el conjunto de la sociedad se enfrenta diariamente a un proceso de degradación medioambiental, que a corto o largo plazo desestabiliza el sistema ecológico, alterando así la cadena alimentaria (trófica). Este hecho desencadena una proliferación desequilibrada de ciertas especies, en particular de malas hierbas nocivas, que se originaron y se desarrollaron junto con los procesos agrícolas por medio de un proceso evolutivo, acumulando características que permiten su coexistencia con los cultivos y ocupando así nichos ecológicos no explotados por la planta cultivada.

En el curso del proceso evolutivo, dichas malas hierbas nocivas adquirieron características biológicas de gran agresividad, principalmente relacionadas con una gran capacidad para competir por el agua, la luz y los nutrientes, además de posibles efectos alelopáticos de algunas especies en busca de nuevos recursos alimenticios, y llegaron a representar un factor de competencia con las especies de interés humano.

Con el fin de controlar dicha proliferación, incluyendo una alta tecnología y un bajo coste de producción, se ha desarrollado una gama de productos/técnicas, y entre los más versátiles de éstos, se señala el glifosato (n-fosfometilglicina), cuya fórmula se reproduce en la Fig. 1. Descubierta por la compañía Monsanto en 1970, recibió la denominación comercial 'Roundup' en 1974, y se usó posteriormente a gran escala al introducir la práctica de plantación directa (siembra directa).

Este producto es un herbicida perteneciente al grupo químico de las glicinas substituidas, clasificado como no selectivo y con actividad sistémica, con un gran espectro de actividad y absorbido básicamente por la región de la clorofila de las plantas (tejido verde y hojas) y transportado a los tejidos de los meristemas por el floema. El glifosato actúa de diversas maneras, inhibiendo la síntesis de clorofila, estimulando la producción de etileno y reduciendo la síntesis de proteínas, además de ser un potente inhibidor de la actividad de la 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfat-sintasa (EPSPS), que es el catalizador de una de las reacciones de síntesis de los aminoácidos fenilalanina, tirosina y triptófano.

Desde la perspectiva del impacto sobre el sistema ecológico, el glifosato evidencia las siguientes características:

- 40 - es virtualmente no tóxico para los mamíferos, las aves, los peces, los insectos y la mayoría de las bacterias;
- el glifosato no conlleva bioacumulación en los tejidos de los animales o de las plantas de importancia agronómica. Se clasifica con el menor nivel de toxicidad según la EPA, la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos de América;
- 45 - no evidencia signos de mutagenicidad, carcinogenicidad o teratogenicidad;
- no evidencia actividad residual sobre el suelo, incluso cuando se aplica en grandes cantidades de dosificación.

Una característica importante del glifosato es su capacidad para ser adsorbido por las partículas del suelo, permaneciendo inactivo hasta su completa degradación. La adsorción del glifosato se produce en prácticamente todos los tipos de suelo: cuando se aplica en suelo de arcilla rojo-amarilla de textura media, la semivida del glifosato es sólo de 8 a 9 días; en el caso de los latosoles arcillosos, este período es del orden de 12 días. La degradación del glifosato adsorbido en el suelo es muy rápida y la realizan una gran variedad de microorganismos que utilizan este producto como fuente de energía y suministro de fósforo, por medio de dos rutas catabólicas. En una de éstas, el principal metabolito es el ácido aminometilfosfónico (AMPA), y en la ruta alternativa el metabolito intermediario es la sarcosina.

A pesar de las ventajas obvias de su uso en el control de malas hierbas nocivas, la molécula de glifosato evidencia características polares que restringen su capacidad para atravesar la capa serosa que reviste las hojas. Además, la pared celular, aunque es permeable a compuestos hidrosolubles, está también negativamente cargada. Es, por lo tanto, necesario usar un adyuvante para posibilitar el paso a través de estas barreras y para permitir que el glifosato penetre en el floema para ser transportado a las otras partes de la planta.

Con objeto de resolver el problema citado, la patente original US 3.799.758 incluía en la formulación herbicida un adyuvante tensoactivo, consistente, entre otros, en: sulfonatos de alquilbenceno o sulfonatos de alquilnaftaleno, alcoholes grasos sulfatados, aminas o aminas ácidas, ésteres de ácidos de cadena larga de isotionato de sodio, ésteres de sulfosuccinato de sodio, aceites vegetales sulfonatados, glicoles acetilénicos terciarios y alquilaminas etoxiladas, prefiriéndose estas últimas en la mayoría de las formulaciones clásicas debido a su bajo coste y a su

eficacia razonable.

Sin embargo, el uso de los agentes tensoactivos conocidos en las formulaciones basadas en glifosato presenta algunos problemas. El primero de estos problemas se debe al hecho de que la molécula representada en la Fig. 1 de US 3.799.758 es escasamente soluble en agua. Por lo tanto, el compuesto normalmente utilizado en las formulaciones herbicidas es una sal, obtenida por neutralización de la n-fosfometilglicina con una base, usando más frecuentemente amoníaco, potasio, monoetanolamina (MEA) y monoisopropanolamina (MIPA). Sin embargo, cuando se añade el agente tensoactivo a una solución salina concentrada, puede producirse la segregación de estos componentes, siendo conocido dicho fenómeno en la técnica como *precipitación por adición de sal*. En la práctica real, se observa inicialmente que la solución se vuelve turbia ("punto de turbidez"), seguido de separación del agente tensoactivo disuelto en el agua, que flota sobre la superficie mientras que la solución salina precipita hacia el fondo. La adición de un glicol o de un alcohol permite evitar dicha segregación en soluciones concentradas que se comercializan para su posterior dilución en el campo. Así, por ejemplo, una solución comercial típica contiene 480 g/l de glifosato, 100 g/l de alquilamina etoxilada y 50 g/l de etanol o glicol. Dado que en estas soluciones se usa aproximadamente un 30% de etanol o glicol, esto significa que la disponibilidad del agente tensoactivo se reduce en la misma proporción, lo que hace que el producto final tenga una menor eficacia.

Otro inconveniente de la alquilamina etoxilada radica en el hecho de que ésta es irritante para la piel y los globos oculares, requiriendo un cuidado especial durante la manipulación y la aplicación del herbicida.

Otro inconveniente consiste en el hecho de que diferentes sales de glifosato evidencian diversos grados de compatibilidad con ciertos surfactantes, hasta el punto de incluso imposibilitar el uso de determinadas formulaciones.

Objetos de la invención

A la luz de lo que antecede, el objeto de la presente invención consiste en la provisión de una formulación herbicida basada en glifosato que no requiere la adición de glicoles o alcoholes.

Otro objeto consiste en la provisión de una formulación que no es irritante, evitando así la necesidad de tomar precauciones especiales en su manipulación y aplicación.

Otro objeto consiste en permitir la obtención de formulaciones usando diversas sales de glifosato.

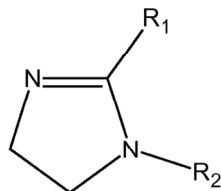
Otro objeto consiste en aumentar la disponibilidad de los agentes surfactantes en la formulación.

Por último, otro objeto consiste en proporcionar una mejora del rendimiento de la formulación herbicida.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una formulación herbicida definida en la reivindicación 1. Se definen otras características de la invención en las reivindicaciones dependientes.

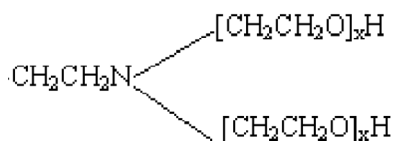
Los objetos anteriormente enumerados y otros son conseguidos por la invención por medio de la provisión de una formulación herbicida que comprende la incorporación de imidazolina alcoxilada como adyuvante para soluciones salinas de glifosato, donde la imidazolina alcoxilada tiene la siguiente estructura I:



donde R₁ es seleccionado entre: un alquilo C3 a C23 lineal saturado, *cis*-8-pentadecenilo, *cis*-8-hexadecenilo, *cis*-8-heptadecenilo, *cis*-8,*cis*-11-heptadecadienilo, *cis*-8,*cis*-11,*cis*-14-heptadecatrienilo, *cis*-5,*cis*-8,*cis*-11-heptadecatrienilo, *cis*-8,*trans*-10,*trans*-12-heptadecatrienilo, R11-hidroxi-8-*cis*-heptadecenilo, dihidroxiheptadecanilo, *cis*-4,*cis*-7,*cis*-10,*cis*-13-nonadecatetraenilo, *cis*-4,*cis*-7,*cis*-10,*cis*-13, *cis*-16-nonadecapentenilo, *cis*-12-henicosenilo y *cis*-3,*cis*-6,*cis*-9,*cis*-12,*cis*-15,*cis*-18-henicosahexenilo; y

R₂ es uno de los compuestos enumerados en lo siguiente:

- polióxido de etileno (-CH₂CH₂O-)_nH, donde n > 1
- polióxido de propileno (-CHCH₃CH₂O-)_nH, donde n > 1
- polióxido de etileno y propileno (-CH₂CH₂O-)_n(-CHCH₃CH₂O-)_mH, donde n + m > 1
- etilnamina alcoxilada



donde x + y es un número de entre 0 y 100.

La imidazolina alcoxilada de la presente invención se forma por la reacción de un ácido graso C4 a C24 saturado o insaturado con aminoetiletanolamina o con dietilentriamina en dos etapas, produciéndose amidoamina en la primera etapa y produciéndose en la segunda etapa, por medio de la retirada de 1 mol de agua, imidazolina. Se describe la reacción con más detalle a continuación.

Se pueden usar aceites vegetales como fuente de ácidos grasos.

Según otra característica de la invención, se obtiene compatibilidad entre la imidazolina alcoxilada y las diversas sales de glifosato por medio de ajuste del grado de etoxilación o propoxilación.

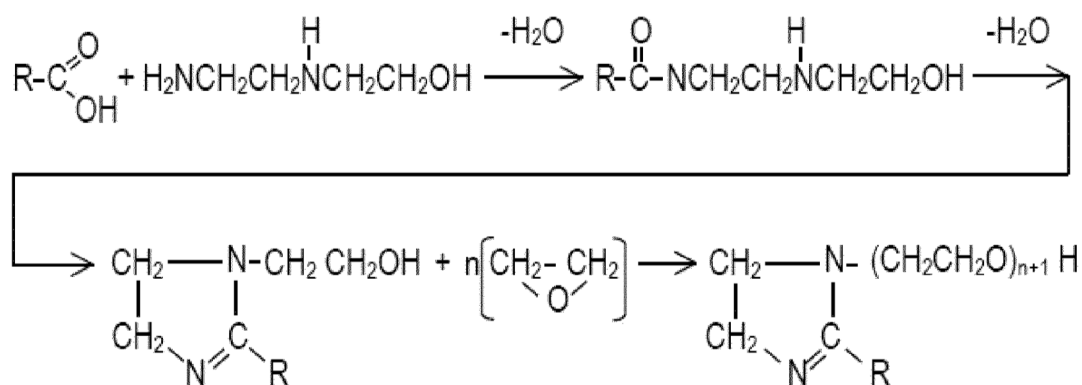
Según otra característica de la invención, la formulación puede incluir, además de la sal de glifosato y de la imidazolina alcoxilada, otros agentes tensoactivos, glicoles, alcoholes, éteres glicólicos o glicerol.

Según otra característica de la invención, la formulación puede ser presentada en forma líquida o sólida.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hecho de que la sustitución de la alquilamina etoxilada con una imidazolina alcoxilada produce como resultado una formulación herbicida que no causa irritación cutánea u ocular. De manera inesperada, se vio que el ajuste del grado de etoxilación o propoxilación de la imidazolina permite alcanzar su compatibilidad con las diversas sales de glifosato, lo que permite obtener soluciones concentradas que mantienen la estabilidad a temperaturas superiores a 60°C sin requerir otros coadyuvantes. Por lo tanto, una variación del número de moles de óxido de etileno en un rango comprendido entre 2 y 25 por mol de imidazolina permite alcanzar su compatibilidad con sales basadas en monoisopropanolamina (MIPA), monoetanolamina (MEA), amoníaco y potasio. La imidazolina alcoxilada tiene además propiedades anticorrosivas, siendo este hecho de gran importancia para preservar el equipo usado para su aplicación en el campo.

Se pueden preparar amidoaminas e imidazolinas a partir de ácidos grasos o directamente a partir de aceites y grasas por reacción con diversas poliaminas. La siguiente reacción ejemplifica la obtención de una imidazolina substituida por reacción de un ácido graso con aminoetiletanolamina y su posterior etoxilación, para producir como resultado una imidazolina polietoxilada:



Imidazolina monoetoxilada

Imidazolina con n moles de óxido de etileno

En las reacciones anteriores, R-COOH es un ácido graso C4 a C24, saturado o insaturado, y es seleccionado entre

la lista siguiente (el grupo R alquilo o alqueno correspondiente a cualquier ácido graso dado aparece entre paréntesis a continuación): Butírico C4 (alquilo C3 lineal), valérico C5 (alquilo C4 lineal), caproico C6 (alquilo C5 lineal), heptanoico C7 (alquilo C6 lineal), cáprico C8 (alquilo C7 lineal), nonanoico C9 (alquilo C8 lineal), caprílico C10 (alquilo C9 lineal), undecanoico C11 (alquilo C10 lineal), laurílico C12 (alquilo C11 lineal), tridecanoico C13 (alquilo C12 lineal), mirístico C14 (alquilo C13 lineal), pentadecanoico C15 (alquilo C14 lineal), palmítico C16 (alquilo C15 lineal), cis-9-hexadecanoico C16:1 (cis-8-pentadecenoico), heptadecanoico C17 (alquilo C16 lineal), cis-9-heptadecenoico (cis-8-hexadecenoico) C17:1, esteárico C18 (alquilo C17 lineal), oleico C18:1 (cis-8-heptadecenoico), linoleico C18:2 (cis-8,cis-11-heptadecadienoico), linolénico C18:3 (cis-8,cis-11,cis-14-heptadecatrienoico), cis-5,cis-8,cis-11-heptadecatrienoico, α -eleosteárico (cis-8,trans-10,trans-12-heptadecatrienoico) C18:3, ricinoleico o 12-hidroxi-cis-9-octadecenoico (R11-hidroxi-8-cis-heptadecenoico) C18:1, dihidroxiesteárico (dihidroxiheptadecanoico) C18, nonadecanoico C19 (alquilo C18 lineal), araquídico C20 (alquilo C19 lineal), araquidónico (cis-4,cis-7,cis-10,cis-13-nonadecatetraenoico) C20:4, eicosapentaenoico (cis-4,cis-7,cis-10,cis-13,cis-16-nonadecapentenoico) C20:5, heneicosanoico C21 (alquilo C20 lineal), behénico C22 (alquilo C21 lineal), erúxico (cis-12-henicosenoico) C22:1, docosahexaenoico (cis-3,cis-6,cis-9,cis-12,cis-15,cis-18-henicosahexenoico) C22:6,tricosanoico C23 (alquilo C22 lineal) y lignocérico C24 (alquilo C23 lineal).

La imidazolina monoetoxilada puede ser usada en aplicaciones en las que es admisible una solubilidad parcial en agua, tales como suavizantes para tejidos y cosméticos. La mayor solubilidad requerida para las aplicaciones a las que se refiere la presente invención puede ser obtenida aumentando el grado de etoxilación dentro de un amplio rango de valores: en la presente invención, estos valores varían entre 2 y 50. Un efecto inesperado que se observa cuando se usa imidazolina etoxilada como adyuvante en la formulación es que -contrariamente a lo que ocurre con alquilamina - no se produce la formación de gel al disolver en agua, y, por lo tanto, se puede prescindir del uso de glicol o de una substancia equivalente en la formulación.

Tal como se menciona aquí, se usan ventajosamente en la presente invención los derivados de ácidos grasos de cadena C6 a C24, ya sean insaturados o no, que pueden contener grupos hidroxilo unidos a la cadena, tales como el ácido ricinoleico. Estos ácidos reaccionan con aminoetiletanolamina (AEEA) o dietilentriamina (DETA) en dos etapas, mediante la cual se produce en la primera etapa la amidoamina y se produce en la segunda etapa la imidazolina por retirada de un mol de agua. La imidazolina generada en este proceso puede ser alcoxilada con óxido de etileno y/o con óxido de propileno. De manera alternativa, se pueden usar aceites vegetales como fuente de ácidos grasos. En este caso, hay glicerina libre en la imidazolina producida y glicerina etoxilada en el producto final.

- En particular, dichas imidazolinas etoxiladas (IMIEt) pueden reemplazar a las aminas grasas etoxiladas y otros agentes surfactantes como adyuvantes en formulaciones herbicidas de glifosato. Las ventajas del uso de IMIEt son: un procedimiento más simple para la obtención de las imidazolinas en relación a las aminas grasas.
- Las imidazolinas son líquidas y son más fáciles de manejar que las aminas grasas.
- Tienen propiedades anticorrosivas y baja irritabilidad cutánea y ocular, transfiriéndose dichas características a la formulación de glifosato.
- Son solubles en agua y no requieren la adición de glicoles o ésteres glicólicos para evitar la formación de geles.
- Permiten la formulación de diversas sales de glifosato, tales como potasio, MEA y MIPA.
- Aumentan la solubilidad de los surfactantes no iónicos en las soluciones de glifosato, tales como alcoholes grasos EO, ácidos grasos EO y polisorbatos, entre otros.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran las ventajas de la invención sin, no obstante, limitarla. En todos los ejemplos, se preparó una solución de sal de glifosato y se le añadió una IMIEt o una combinación de éstas con otros agentes surfactantes y/o glicoles y éteres glicólicos. Se obtuvieron dichas sales neutralizando la n-fosfometilglicina ácida por medio de MIPA (monoisopropanolamina), MEA (monoetanolamina) y K (potasio). Se usaron imidazolinas con grados de etoxilación que variaban entre 3 (moles de óxido de etileno por mol de imidazolina) y 15. Como puede observarse en estos ejemplos, se usan preferentemente imidazolinas derivadas de ácidos saturados e insaturados, que incluyen los ácidos láurico, oleico y ricinoleico.

Se evaluó la estabilidad de las formulaciones en función de la temperatura a la que aparecía turbidez, siendo designada dicha temperatura como el punto de turbidez de la formulación (PT). Se considera que una formulación es estable si aparece límpida inmediatamente después de la adición del adyuvante y si la solución permanece límpida por encima de 60°C. Cuando el punto de turbidez aparece por debajo de 25°C, ello significa que se produjo una separación de fases en el momento de la formulación del producto, y se considera así que la formulación es inestable.

Ejemplos

Ej.	Sal	Glifosato (g de e.a./l)	Composición adyuvante	% de adyuvante	PT
1	MIPA	360	Imidazolina láurica 6 EO	12	> 60°C
2	MIPA	360	Imidazolina oleica 5 EO	12	> 60°C
3	MIPA	360	Imidazolina oleica 10 EO	12	> 60°C
4	MIPA	360	Imidazolina oleica 15 EO	12	> 60°C

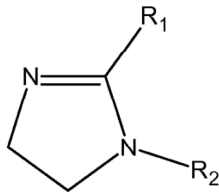
ES 2 595 607 T3

5	MIPA	360	Imidazolina oleica 15 EO	18	> 60°C
6	MIPA	360	Imidazolina ricinoleica 5 EO	12	> 60°C
7	MIPA	360	Imidazolina ricinoleica 15 EO	12	> 60°C
8	MIPA	360	Imidazolina ricinoleica 15 EO	18	> 60°C
9	MIPA	360	Imidazolina oleica al 50% 15 EO Amina grasa al 35% 15 EO Monoetilenglicol al 10% Agua al 5%	12	> 60°C
10	MIPA	360	Imidazolina oleica al 80% 15 EO Alcohol cetosteárico al 20% 20 EO	12	> 60°C
11	MIPA	360	Imidazolina oleica al 75% 15 EO Polisorbato 80 al 25%	12	> 60°C
12	K	540	Imidazolina oleica 5 EO	3	> 60°C
13	K	540	Imidazolina oleica al 60% 2 EO MEG al 40%	12	> 60°C
14	K	540	Imidazolina oleica al 60% 2 EO Butilglicol al 40%	12	> 60°C
15	K	540	Imidazolina oleica al 50% 2 EO Amina al 33% 5 EO Monoetilenglicol al 17%	12	> 60°C
16	MEA	360	Imidazolina oleica al 50% 2 EO Monoetilenglicol al 50%	12	> 60°C
17	MEA	360	Imidazolina oleica al 50% 2 EO Butilglicol al 50%	12	> 60°C
18	MEA	360	Imidazolina oleica al 50% 2 EO Amina al 33% 5 EO Monoetilenglicol al 17%	12	> 60°C

REIVINDICACIONES

1. Una formulación herbicida, **caracterizada por** incluir una sal hidrosoluble de glifosato y al menos un adyuvante, consistiendo dicho adyuvante en una imidazolina alcoxilada con la siguiente estructura:

5



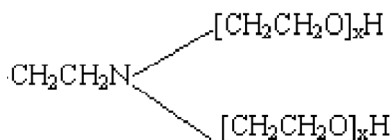
donde R₁ es seleccionado entre: un alquilo C3 a C23 lineal saturado, *cis*-8-pentadecenilo, *cis*-8-hexadecenilo, *cis*-8-heptadecenilo, *cis*-8,*cis*-11-heptadecadienilo, *cis*-8,*cis*-11,*cis*-14-heptadecatrienilo, *cis*-5,*cis*-8,*cis*-11-heptadecatrienilo, *cis*-8,*trans*-10,*trans*-12-heptadecatrienilo, R11-hidroxi-8-*cis*-heptadecenilo, dihidroxiheptadecanilo, *cis*-4,*cis*-7,*cis*-10,*cis*-13-nonadecatetraenilo, *cis*-4,*cis*-7,*cis*-10,*cis*-13, *cis*-16-nonadecapentenilo, *cis*-12-henicosenilo y *cis*-3,*cis*-6,*cis*-9,*cis*-12,*cis*-15,*cis*-18-henicosahexenilo; y donde R₂ es uno de los compuestos enumerados en lo siguiente:

10

15

- polióxido de etileno (-CH₂CH₂O-)_nH, donde n > 1
- polióxido de propileno (-CHCH₂CH₂O-)_nH, donde n > 1
- polióxido de etileno y propileno (-CH₂CH₂O-)_n(-CHCH₂CH₂O-)_mH, donde n + m > 1
- etilenamina alcoxilada

20



donde x + y es un número de entre 0 y 100.

25

2. Una formulación herbicida, según se reivindica en la reivindicación 1, donde la sal de glifosato es seleccionada entre las sales de monoisopropanolamina (MIPA), monoetanolamina (MEA), amoníaco y potasio.

3. Una formulación herbicida, según se reivindica en la reivindicación 1, donde la formulación incluye, además de la sal de glifosato y de la imidazolina, un agente tensoactivo.

30

4. Una formulación herbicida, según se reivindica en la reivindicación 3, donde el agente tensoactivo es un glicol, un alcohol, un éter glicólico o glicerol.

5. Una formulación herbicida, según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la formulación es líquida o sólida.