

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 226**

51 Int. Cl.:

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2010** **PCT/US2010/032147**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010** **WO10124152**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2010** **E 10767808 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017** **EP 2421821**

54 Título: **Sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno en formulaciones agrícolas estables**

30 Prioridad:

24.04.2009 US 172398 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2017

73 Titular/es:

HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)
10003 Woodloch Forest Drive
The Woodlands, TX 77380, US

72 Inventor/es:

TANN, R., SCOTT y
STRIDDE, HOWARD, M.

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 639 226 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).

SAL DE ÁCIDO ISETIÓNICO QUE CONTIENE NITRÓGENO EN FORMULACIONES AGRÍCOLAS ESTABLES**DESCRIPCIÓN****5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica prioridad con respecto a la solicitud provisional estadounidense n.º 61/172.398, presentada el 24 de abril de 2009.

10 Declaración respecto a investigación o desarrollo patrocinado federalmente

No aplicable.

15 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a composiciones agrícolas, en particular a formulaciones agrícolas estables que incluyen una sal de ácido isetiónico.

20 Antecedentes de la invención

Se sabe que los iones de la dureza del agua multivalentes (calcio, magnesio, hierro, etc.) pueden inhibir la eficacia de varios pesticidas, especialmente herbicidas de ácidos débiles. Por ejemplo, la eficacia del glifosato (N-fosfonometil-glicina) se ve comprometida cuando se combina en una disolución de agua dura que contiene iones de calcio y magnesio. Los iones de calcio y magnesio se unirán al glifosato y lo volverán menos eficaz. Este fenómeno es típico con herbicidas de aminofosfato así como otros herbicidas de ácidos débiles. Para superar este problema, los fabricantes comerciales actuales de formulaciones de herbicidas de ácidos débiles recomiendan en su etiqueta la inclusión de sulfato de amonio en la disolución de pulverización como acondicionador del agua. Numerosos estudios de investigación han demostrado que el sulfato de amonio en la disolución de tanque de pulverización reducirá el efecto de los iones del agua dura sobre la eficacia de formulaciones de glifosato.

Sin embargo, las disoluciones de pulverización que usan sulfato de amonio tienen inconvenientes. Las calidades de sulfato de amonio oscilan en color y pureza. A menudo el aplicador se ve forzado a manipular muchos grumos de sulfato de amonio que no se dispersan grandes que han absorbido humedad. Estos materiales son difíciles de manipular y no se disuelven fácilmente en la disolución de pulverización. Esto conduce a tamices de filtro taponados en el equipo de pulverización y puntas de boquilla taponadas durante las aplicaciones.

Un modo de superar esta desventaja es formular el sulfato de amonio en la formulación de herbicida de ácido débil deseada. Las formulaciones que contienen la cantidad de sulfato de amonio necesaria para proporcionar el beneficio de sulfato de amonio a menudo no pueden lograrse debido a límites de solubilidad de la combinación de sulfato de amonio y el herbicida de ácido débil deseado. Además, los tensioactivos necesarios para la humectación o dispersión del principio activo herbicida no están disponibles debido a que se hacen incompatibles e insolubles en la formulación. Por tanto, el productor de pesticida se ve forzado a elegir entre el antagonismo de agua dura para el herbicida y las propiedades de modificación de superficie deseadas conferidas por el tensioactivo. Pratt D. *et al.* (Substitutes for ammonium sulfate as additives with glyphosate and glufosinate; Weed Technology; 2003 vol. 17: 576-581) describen que el sulfato de amonio aumenta el control de los abutilones con tanto glifosato como glufosinato, independientemente de la fuente de agua.

50 Breve resumen de algunas de las realizaciones preferidas

En un primer aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer una composición agrícola que comprende:

55 a) al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno o una sal de ácido metil-isetiónico que contiene nitrógeno,

b) al menos un producto fitosanitario, seleccionado del grupo que consiste en glifosato y glufosinato, y

60 c) al menos un tensioactivo, y

d) opcionalmente al menos un componente inerte

en la que la composición agrícola es una formulación agrícola estable que es un concentrado soluble,

65 caracterizada porque la al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno comprende un grupo que

contiene nitrógeno catiónico que es una alquilamina, una alquilalcanolamina, una amina cíclica, amonio, una amina grasa, una amina grasa alcoxilada, una alquildiamina, una alquildiamina alcoxilada, una alquilpoliamina, una alquilpoliamina alcoxilada, una etilenamina, una etanolamina, una morfolina, una propilamina sustituida, una poliol amina o una combinación de las mismas.

En una realización de la presente invención, la al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno comprende una sal de ácido isetiónico de amonio.

En una realización de la presente invención, la composición comprende además ácido isetiónico.

En una realización de la presente invención, el al menos un tensioactivo comprende uno o más agentes activos de superficie que pueden reducir la tensión superficial del agua.

En una realización de la presente invención, el componente inerte comprende uno o más de lo siguiente, se selecciona del grupo que consiste en: un disolvente, agua, un glicol, incluyendo polialquilenglicoles, un glicol éter, un emético, un colorante, un perfume, un codisolvente de alcohol y una combinación de los mismos, y otros componentes inertes de utilidad.

También se da a conocer un método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto la formulación agrícola estable y registrable con la vegetación o el suelo.

También se da a conocer un método de tratamiento de un sustrato que comprende la etapa de poner en contacto la formulación agrícola estable con el sustrato que requiere tratamiento.

Lo anterior ha explicado bastante ampliamente las características de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención que sigue a continuación pueda entenderse mejor. A continuación en el presente documento se describirán características y ventajas adicionales de la invención que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

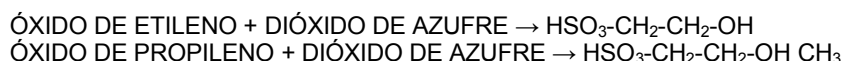
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En realizaciones de la presente invención, las sales de ácido isetiónico que contienen nitrógeno pueden funcionar como acondicionadores del agua a un nivel menor de sólidos disueltos que el sulfato de amonio, pero también presentan sorprendentemente solubilidades que permiten la formulación de otros componentes inertes necesarios para lograr una formulación agrícola registrable.

Las realizaciones de la presente invención dan a conocer una composición agrícola que incluye al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno, al menos un producto fitosanitario, al menos un tensioactivo y opcionalmente al menos un componente inerte. La composición agrícola es una formulación agrícola estable.

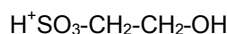
Las realizaciones de la presente invención incluyen al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno. Las especies de la sal que contiene nitrógeno pueden ser cualquier grupo que contiene nitrógeno catiónico. Ejemplos de grupos que contienen nitrógeno catiónico pueden ser alquilaminas, alquilalcanolaminas y aminas cíclicas. Los ejemplos específicos de grupos que contienen nitrógeno catiónico pueden incluir amonio, alquilaminas, aminas grasas (por ejemplo amina de sebo, amina de coco y aminas de soja), y sus derivados alcoxilados, alquildiaminas y sus derivados alcoxilados, alquilpoliaminas y sus derivados alcoxilados, etilenaminas, etanolaminas, morfollinas, propilaminas sustituidas, poliol aminas (por ejemplo, aminas JEFFAMINE® disponibles de la Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas) y combinaciones de las mismas. Un experto en la técnica reconocerá especies catiónicas que contienen nitrógeno adecuadas para usar en realizaciones de la presente invención.

La parte aniónica de la sal incluye ácido isetiónico. El ácido isetiónico tiene la fórmula general $\text{HSO}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Pueden producirse dos versiones de ácido isetiónico, siendo la segunda un derivado de la primera (ácido metilsetiónico), usando las siguientes reacciones:



El ácido isetiónico se neutraliza para formar la sal. El ácido isetiónico puede neutralizarse, por separado o en combinación, con reactivos tales como amoniaco y otros grupos que contienen nitrógeno enumerados anteriormente y/o en una realización preferida etoxilatos de amina de sebo. Por ejemplo, una amina de sebo formaría la siguiente sal con ácido isetiónico.

AMINA DE SEBO $\rightarrow \text{R-N}^+(\text{EO})_{x+y}$ en la que x, y son de 2-30 y EO se refiere a óxido de etileno.



La sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno puede incluir adicionalmente ácido isetiónico (especie no neutralizada). En otra realización, la sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno comprende derivados de sales de ácido isetiónico que contienen nitrógeno. Un ejemplo de un derivado de una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno sería sal de ácido metilsetiónico que contiene nitrógeno (cuyo ácido no neutralizado se presentó anteriormente). Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá sales de ácido isetiónico que contienen nitrógeno adecuadas para su uso en la presente invención.

Las realizaciones de la presente invención incluyen adicionalmente un producto fitosanitario. Los productos fitosanitarios pueden incluir herbicidas hidrosolubles, fertilizantes y combinaciones de los mismos, incluyendo sin limitación, herbicidas de aminofosfato. En una realización, los productos fitosanitarios pueden incluir sin limitación, glifosato, glufosinato, sales de amonio cuaternario de bupiridilo (sal de bupiridinio) tales como Paraquat y Diquat, sales de fenoxiácidos tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ácido meta-clorofenoxiacético (MCPA), Picloram, Triclopyr y Fluroxipyr, y bromoxinil.

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

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

En otras realizaciones, el producto fitosanitario puede incluir, sin limitación: insecticidas, fungicidas, biocidas, molusquicidas, algicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amebicidas, protozoocidas, protectores de cosechas y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de tales componentes agrícolas pueden extraerse del Pesticide Dictionary (contenido en el Farm Chemicals Handbook) o el British Crop Protection Society: Pesticides Manual, cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia. Los productos fitosanitarios incluyen además sustancias químicas que se describen como "componentes biológicamente activos" en la publicación internacional n.º WO 2010/009820. El documento WO 2010/009820 incluye, sin limitación, descripciones y listas de diversos pesticidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento de las plantas, rodenticidas, miticidas, molusquicidas, nematocidas y antimicrobianos que pueden usarse en realizaciones de la presente invención. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá productos fitosanitarios adecuados y combinaciones de los mismos para su uso en esta invención.

Las realizaciones de la presente invención incluyen además al menos un tensioactivo. El al menos un tensioactivo puede incluir uno o más agentes activos de superficie que pueden reducir la tensión superficial del agua. Los tensioactivos de la presente invención pueden incluir, sin limitación, ésteres de fosfato de etoxilatos de alquilo y/o etoxilatos de alquilarilo; etoxilatos de alquilamina y/o etoxilatos de eteramina y sus derivados cuaternarios de dimetilamino; etoxilatos de alquildiamina, óxidos de alquilamina, etanolaminas (tal como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA)) y combinaciones de los mismos. Los tensioactivos generalmente incluyen todos los tensioactivos que pueden aparecer en formulaciones agrícolas estables y registrables. Tales tensioactivos pueden incluir, sin limitación: alquilpolisacáridos, sorbitol y ésteres de sorbitano y etoxilatos de tales ésteres, etoxilatos de ácido graso, alcanolaminas grasas estoxiladas, sulfosuccinatos, sulfonatos de naftaleno, copolímeros de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, compolímeros de alquipoioxietileno-polioxipropileno, etoxilatos de alquilo, etoxilatos de alquilarilo, éter sulfatos de alcohol, sulfatos de alcohol, sulfonatos de alfa-olefina, sales de ácido sulfónico de dodecibenceno, y combinaciones de los mismos. Un experto en la técnica reconocerá otros tensioactivos adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención.

Las realizaciones de la presente invención incluyen opcionalmente al menos un componente inerte. Los componentes inertes pueden incluir, sin limitación: disolventes, glicol (incluyendo sin limitación polialquilenglicoles tales como etilenglicol, propilenglicol y dietilenglicol); éteres de glicol; agua; codisolventes de alcohol; eméticos, colorantes, perfumes y combinaciones de los mismos. Un experto en la técnica reconocerá otros componentes inertes adecuados para incluir en realizaciones de la presente invención.

Las composiciones agrícolas de la presente invención son formulaciones agrícolas estables. Las formulaciones agrícolas estables son habitualmente productos agrícolas que se diluirán adicionalmente. Sin embargo, en algunos casos, pueden usarse formulaciones listas para usar directamente por los propietarios y agentes de control de

plagas profesionales en el tratamiento de plagas domésticas. Estas mezclas deben ser estables durante periodos de tiempo prolongados tal como dictan las agencias gubernamentales de manera que tengan una caducidad aceptable. Este tipo de formulación agrícola requiere registro gubernamental: por ejemplo, en los Estados Unidos, se requiere el registro a través de la Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act (FIFRA). Pueden clasificarse las formulaciones estables como un concentrado soluble (SL), tal como se define en las clasificaciones desarrolladas en la Reunión Conjunta sobre Especificaciones de Pesticidas de la Organización para la Alimentación y la Agricultura de las Naciones Unidas/Organización Mundial de la Salud (FAO/OMS) (Roma 2006). Las formulaciones comerciales estables se distinguen de las pulverizaciones listas para usar o mezclas en tanque debido a que tienen una caducidad estable de manera apreciable y necesitan números de registro gubernamentales (por ejemplo, FIFRA). Las formulaciones estables deben ratificar los criterios reconocidos para tales tal como reconoce la autoridad gubernamental relevante. Los ejemplos de tales criterios de estabilidad de la formulación incluyen los establecidos por CropLife International. Tales criterios se establecen a menudo según resultados de pruebas recomendadas por las organizaciones CIPAC y ASTM. Las pulverizaciones listas para usar o mezclas en tanque se diluyen normalmente, luego las mezcla un granjero y después se aplican. Las pulverizaciones listas para usar o mezclas en tanque no tienen, en la mayoría de los casos, una caducidad apreciable y en algunos países, tales como los Estados Unidos, no requieren números de registro.

Las composiciones dadas a conocer en el presente documento pueden comprender además otros aditivos de utilidad. Los aditivos pueden incluir humectantes, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, colorantes y adyuvantes distintos de tensioactivos tales como eméticos y agentes tamponantes. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá otros aditivos apropiados para su uso en realizaciones de la presente invención.

También se da a conocer un método de tratamiento de la vegetación que comprende la etapa de poner en contacto las composiciones agrícolas de la presente invención con la vegetación o el suelo. Las composiciones de la presente invención pueden aplicarse a plantas y suelos.

También se da a conocer un método de tratamiento de un sustrato que comprende la etapa de poner en contacto las composiciones agrícolas de la presente invención con el sustrato. Tales ejemplos pueden incluir usos de salud pública de pesticidas o formulaciones de sanidad animal. Como ejemplo, pueden aplicarse insecticidas a suelos y paredes como tratamiento preventivo. Además, pueden aplicarse fungicidas a semillas y suelos. Las composiciones de la presente invención pueden usarse en otras aplicaciones adecuadas.

La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante una consideración de los siguientes ejemplos, que se pretende que sean a modo de ejemplo de la invención.

Ejemplos

Ejemplo de comparación 1: Se produjeron dos formulaciones, una usando sulfato de amonio (control comercial) y la otra usando isetionato de amonio (realización de la presente invención). En la tabla 1 se muestran las composiciones de las formulaciones. El producto fitosanitario es una sal de isopropilamina de glifosato comercialmente disponible. El tensioactivo es la combinación de tensioactivo TERWET® 3780. Este tensioactivo es una combinación de amina de sebo etoxilada formulada que está disponible comercialmente de Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas.

Tabla 1:

Componentes	Ejemplo 1 % en peso	Control 1 % en peso
PRODUCTO FITOSANITARIO (GLIFOSATO IPA (62%))	66,0	66,0
TENSIOACTIVO (COMBINACIÓN DE TENSIOACTIVO TERWET® 3780)	7,5	7,5
COMPONENTE INERTE (AGUA)	16,5	16,5
ISETIONATO DE AMONIO	10,0	--
SULFATO DE AMONIO	--	10,0
	100,0	100,0
Resultados:	TRANSPARENTE	CRISTALES PESADOS

El ejemplo de comparación 1 muestra que pueden prepararse formulaciones transparentes y homogéneas con isetionato de amonio que no pueden prepararse con una cantidad equivalente de sulfato de amonio.

REIVINDICACIONES

1. Composición agrícola que comprende:
 - 5 a) al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno o una sal de ácido metilisetiónico que contiene nitrógeno,
 - b) al menos un producto fitosanitario, seleccionado del grupo que consiste en glifosato y glufosinato, y
 - 10 c) al menos un tensioactivo, y
 - d) opcionalmente al menos un componente inerteen la que la composición agrícola es una formulación agrícola estable que es un concentrado soluble,
- 15 caracterizada porque la al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno comprende un grupo que contiene nitrógeno catiónico que es una alquilamina, una alquilalcanolamina, una amina cíclica, amonio, una amina grasa, una amina grasa alcoxilada, una alquildiamina, una alquildiamina alcoxilada, una alquilpoliamina, una alquilpoliamina alcoxilada, una etilenamina, una etanolamina, una morfolina, una propilamina sustituida, una poliol amina o una combinación de las mismas.
- 20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la al menos una sal de ácido isetiónico que contiene nitrógeno comprende un grupo de nitrógeno catiónico que es una amina de sebo, una amina de coco o una amina de soja.
- 25 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la composición comprende además ácido isetiónico.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un
- 30 componente inerte.
5. Composición según la reivindicación 4, en la que el componente inerte se selecciona del grupo que consiste en: un disolvente, agua, un glicol, un glicol éter, un emético, un colorante, un perfume, un codisolvente de alcohol y una combinación de los mismos.