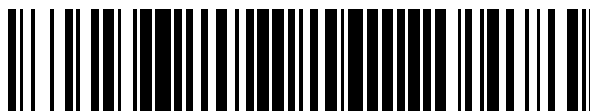


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 147**

51 Int. Cl.:

A01N 25/00 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

C09B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/CA2011/050791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12083453**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11850693 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2654418**

54 Título: **Composición agrícola que comprende productos químicos agrícolas sensibles al pH y un tampón de pH orgánico**

30 Prioridad:

21.12.2010 CA 2726064
27.07.2011 US 201113191988

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.12.2017

73 Titular/es:

NUTRIAG LTD. (100.0%)
39 Gail Grove
Toronto, Ontario M9M 1M5, CA

72 Inventor/es:

TANAKA, KELLY S. E. y
BLOOMBERG, MARTIN DAVID

74 Agente/Representante:

ILLESCAS TABOADA, Manuel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 648 147 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

Composición agrícola que comprende productos químicos agrícolas sensibles al pH y un tampón de pH orgánico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición para uso agrícola, donde la composición comprende un concentrado que comprende un agente modificador de pH que comprende un ácido de un carbohidrato, un indicador de pH y opcionalmente uno o más productos químicos agrícolas sensibles al pH, en el que el concentrado puede diluirse con agua, en la preparación de la composición agrícola, para su aplicación en cultivos, el suelo o animales.

Antecedentes de la invención

15 Productos químicos agrícolas tales como fertilizantes, pesticidas y herbicidas, se suelen aplicar a cultivos de plantas, el suelo y/o animales como una solución acuosa. Muchos productos químicos agrícolas tienen una actividad que varía con el pH de la solución, ya que pueden ser sensibles a la degradación en soluciones que sean demasiado alcalinas o demasiado ácidas. Tales productos químicos agrícolas normalmente tienen una actividad agrícola óptima en soluciones acuosas que tienen un intervalo de pH ligeramente ácido, por ejemplo, pH 4-6.

20 Cuando tales productos químicos agrícolas se utilizan en áreas donde el suministro de agua tiene un pH inadecuado para el producto químico agrícola en cuestión (por ejemplo, aguas «duras» que pueden ser alcalinas), el usuario u operario normalmente modifica el pH del agua en la que el producto químico agrícola se diluye, de modo que el agua se encuentre en un intervalo de pH aceptable y preferiblemente óptimo para asegurar una actividad agrícola óptima o al menos aceptable del producto químico en cuestión. Esto se efectúa añadiendo al agua un adyuvante adecuado para ajustar el pH, por ejemplo, un adyuvante ácido cuando el agua es demasiado alcalina. Para la mayoría de los productos químicos agrícolas que son sensibles a los álcalis o a los ácidos, el intervalo de pH óptimo o al menos aceptable para una buena actividad agrícola del producto químico en cuestión puede obtenerse a partir de referencias conocidas en la técnica pertinente (por ejemplo, The Agrochemicals Handbook, Hartley, D y Kidd, H. (Eds.), Royal Society of Chemistry, Nottingham, 1991) o tal información puede ser proporcionada por el fabricante del producto químico en cuestión. Para preparar una solución acuosa de un producto químico agrícola sensible al pH, primero se mide el pH del suministro de agua y se añade una cantidad adecuada de adyuvante al agua para obtener el pH deseado. En consecuencia, el usuario debe estar provisto de un equipo adecuado para medir el pH del agua y el pH de la solución resultante después de la adición y mezcla de los productos químicos agrícolas al agua. El equipo normalmente usado para medir el pH incluye, por ejemplo, un medidor de pH y un indicador de pH que proporciona cambios de color visuales indicativos del intervalo de pH, tal como papel sensible al pH (tiras reactivas) o productos químicos. Sin embargo, resulta engorroso y lento para el usuario realizar tales operaciones mientras está en el campo. Además, puede ser antieconómico llevar equipos para medir el pH al campo ya que los medidores de pH pueden ser costosos, voluminosos e inapropiados, y las reactivas de pH pueden degradarse y volverse poco fiables por exposición a la humedad o a temperaturas extremas. Además, tales determinaciones de pH realizadas en el campo a menudo son propensas a errores humanos. Todos estos problemas pueden derivar en un importante desperdicio de los productos químicos agrícolas que se aplicarán, así como en la posible sobreutilización y/o sobreexposición de cultivos, suelo y animales a los productos químicos agrícolas. Por consiguiente, es preferible evitar tales determinaciones o mediciones de pH durante la preparación de la solución acuosa de un producto químico agrícola o varios productos químicos agrícolas («la composición agrícola») y proporcionar una identificación automática del pH deseado o un pH aceptable durante la preparación de la composición agrícola.

50 Es sabido que los productos químicos agrícolas y las composiciones químicas agrícolas utilizados comúnmente tienen un impacto negativo en el medio ambiente. Por ejemplo, las composiciones basadas en fosfatos que caen en las vías fluviales cercanas pueden causar eutrofización (sobrefertilización) de ecosistemas acuáticos, que típicamente deriva en la pérdida de oxígeno del agua y la pérdida concomitante de poblaciones de peces y otras especies acuáticas. Además, la aplicación de composiciones agrícolas basadas en nitrógeno y/o fosfatos puede provocar quemaduras de fertilizante (quemadura de las hojas), en donde los tejidos vegetales se exponen a altas concentraciones localizadas de las composiciones agrícolas. Esto causa hipertonicidad y desecación de los tejidos vegetales expuestos, lo cual ocasiona daños y pérdidas en los cultivos. Al mismo tiempo, el aumento de la conciencia pública sobre el impacto negativo de tales composiciones agrícolas sobre los cultivos, la tierra y la salud animal, así como sobre el medio ambiente en general, ha llevado a los consumidores a recurrir cada vez más a productos agrícolas que son criados y etiquetados como «orgánicos», tales como los cultivos que se han cultivado con un mínimo de fertilizantes y pesticidas que se sabe que son ecológicos, y los animales que se han criado en tales cultivos. Esto, a su vez, ha llevado a la industria agrícola a buscar productos químicos agrícolas alternativos que sean más ecológicos. También es deseable encontrar un medio para aumentar la eficacia de las composiciones agrícolas existentes y así reducir la cantidad total de productos químicos aplicados.

65 Anteriormente, en la patente US 5.278.132 y la patente US 5.514.639, se han descrito composiciones agrícolas en forma de concentrado, que comprenden un indicador de pH visual y un agente modificador de pH.

La patente US 5.278.132 describe un concentrado que comprende un agente modificador de pH y un indicador de pH para colorear agua, cuyo concentrado puede diluirse con agua y añadirse a un producto químico agrícola sensible al pH, que tiene una actividad óptima dentro del intervalo de pH 4-6. Las proporciones del agente modificador de pH y el indicador de pH en el concentrado son tales que cuando el concentrado se diluye a la concentración adecuada con agua y el pH de la solución resultante se modifica mediante el agente modificador de pH, el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH del agua está en el intervalo de pH 4.

La patente US 5.514.639 describe un concentrado que comprende una mezcla de un indicador de pH para colorear agua, un producto químico agrícola y un agente modificador de pH para modificar el pH del agua con la que se diluye el concentrado. El producto químico agrícola tiene una actividad que varía con el pH del agua y tiene una actividad agrícola aceptable dentro de un intervalo de pH 4-6. Las proporciones del agente modificador de pH, el indicador de pH y el producto químico agrícola en el concentrado son tales que, cuando el concentrado se diluye con una cantidad adecuada de agua, se proporciona una concentración efectiva del producto químico agrícola, y el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH de la solución está en el intervalo de pH 4-6.

Aunque las composiciones descritas tanto en la patente US 5.278.132 como en la patente US 5.514.639 proporcionan un medio simple para la identificación visual inmediata de una solución acuosa de producto químico agrícola en el intervalo de pH óptimo, en ambos casos el agente modificador de pH preferido es un sistema tampón basado en fosfato y el indicador de pH preferido es rojo de metilo, azul de resorcina, 2,5-dinitrofenol y rojo de clorofenol. Ejemplos de sistemas tampón de fosfato adecuados incluyen ácido fosfórico y una base conjugada proporcionada por cualquiera de los siguientes: fosfato de monoamonio, fosfato de potasio, ésteres monoortofosfóricos y ésteres diortofosfóricos. Sin embargo, no es deseable tener una alta concentración de fosfatos presentes en composiciones agrícolas debido a su capacidad de causar eutrofización y al impacto negativo asociado al medio ambiente. Además, las composiciones agrícolas que contienen ácido fosfórico y fosfatos pueden provocar quemaduras en las hojas lo cual resulta en daños y pérdidas en los cultivos. También se ha encontrado que los fosfatos y sales inorgánicas carecen de compatibilidad y reducen la eficacia de varios pesticidas. Por ejemplo, los fungicidas basados en hidróxido de cobre carecen de compatibilidad con composiciones que contienen fosfatos. En presencia de fosfatos, el cobre formará una sal insoluble en agua, un fosfato de cobre que precipita en la solución. Como tal, es deseable reducir significativamente la concentración de fosfatos en composiciones para uso agrícola.

Una posible alternativa a las composiciones agrícolas que contienen altos niveles de ácido fosfórico y fosfatos podría proporcionarse mediante el uso de uno o más ácidos de carbohidratos como agentes modificadores de pH o como un componente del agente modificador de pH del concentrado en lugar de un ácido inorgánico. La inclusión de uno o más ácidos de carbohidratos podría proporcionar una serie de ventajas con respecto a las composiciones agrícolas que comprenden fosfatos y/o ácido fosfórico. Los ácidos de carbohidratos tienen típicamente constantes de disociación más pequeñas (K_a) que el ácido fosfórico, y por tanto tienden a ser ácidos más débiles que ácidos minerales tales como los ácidos fosfóricos, que tienen grandes constantes de disociación. Como tal, la inclusión de uno o más ácidos de carbohidratos en el agente modificador de pH podría dar como resultado una composición menos dañina y corrosiva. Además, la presencia del resto carbohidrato ayuda a la absorción de pesticidas y nutrientes en plantas y microbios del suelo que han sido tratados con la composición agrícola. Además, un agente modificador de pH basado en carbohidratos dentro del concentrado y la composición agrícola preparada a partir del concentrado podrían proporcionar una fuente adicional de nutrientes a las plantas tratadas y a los microbios del suelo. Los carbohidratos son una fuente compatible y efectiva de nutrientes orgánicos para las plantas tratadas y los microbios del suelo, particularmente si hay micronutrientes presentes en la composición. El documento WO 1999/025189 describe un concentrado agrícola para ser mezclado con agua de pulverización antes de la adición al mismo de un producto químico agrícola. El concentrado indica visualmente cuándo se ha agregado el producto químico agrícola al agua de pulverización en una cantidad deseada y a un pH deseado. El concentrado comprende un ingrediente para ajustar la calidad del agua de pulverización y un indicador de pH. El documento CA 2.536.808 describe una clase de indicadores de pH adecuados para su uso en compuestos agrícolas. La clase comprende sustancias naturales que son extractos de pieles de uva, col y lecitina. El documento CA 2.495.567 describe agentes que contienen ácidos carboxílicos que se basan en ingredientes activos que tienen una acción biorreguladora y son de la clase de los triazoles, y en el uso de los mismos como biorreguladores en el cultivo de plantas.

Sin embargo, se ha descubierto de manera sorprendente que los indicadores de pH usados previamente en composiciones agrícolas tales como rojo de metilo, azul de resorcina, 2,5-dinitrofenol, rojo de clorofenol y antocianinas tienen baja estabilidad cuando se usan junto con ácidos de carbohidratos en composiciones agrícolas y por tanto, no son eficaces para indicar los niveles de pH en tales composiciones. De hecho, se ha determinado que el rojo de metilo se descompone con la presencia de ácidos de carbohidratos en las composiciones agrícolas haciendo que el cambio de color sea ineficaz en un período de tiempo relativamente corto, particularmente cuando las temperaturas sobrepasan los treinta grados Celsius.

De acuerdo con esto, existe una necesidad de un medio para la identificación simple y automática del pH deseado durante la preparación de la composición agrícola, donde tal medio también sea ecológico para los cultivos, el suelo y los animales. Existe la necesidad de una composición tal que incluya un ácido de carbohidratos en el agente modificador de pH y un indicador de pH que sea compatible con los ácidos de carbohidratos.

Sumario de la invención

De acuerdo con un aspecto amplio de la presente invención, se proporciona una composición que comprende:

5 un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol, teniendo una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6;

10 un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos; y
 donde dicha composición se proporciona como un concentrado para ser diluido con agua, y donde las proporciones del agente modificador de pH y el indicador de pH en el concentrado son tales que cuando el concentrado se diluye con agua y el pH del agua es modificado por el agente modificador de pH, el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6.

15 En una realización de la invención, la composición es un concentrado en forma de un líquido, un semilíquido, un gel y una pasta. La composición puede comprender además agua.

20 En otra realización de la invención, el concentrado comprende uno o más ácidos de carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácidos urónicos y ácidos aldáricos. El ácido de carbohidratos se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gularónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arábónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

25 En otra realización más de la invención, la composición comprende además un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido fosforoso, ácido amino-tris (metilfosfónico) y ácido etidróico.

30 En otra realización de la invención, la composición comprende además un sistema tampón. El sistema tampón comprende una sal de base conjugada de cualquier ácido presente en la composición. Por tanto, el sistema tampón puede comprender una sal de base conjugada del uno o más ácidos de carbohidratos presentes dentro de la composición. En el caso en el que la composición comprende un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico y ácido cítrico, el sistema tampón puede comprender una sal de base conjugada del ácido que se ha seleccionado. Por ejemplo, el sistema tampón puede comprender compuestos seleccionados del grupo que consiste en sales de fosfato tales como fosfato de monoamonio y fosfato de monopotasio, sales de acetato tales como acetato de sodio, sales de citrato tales como citrato de sodio e hidrogenoftalato de potasio.

40 En otra realización de la invención, la composición comprende un producto químico agrícola seleccionado del grupo que consiste en pesticidas, defoliantes, desecantes y nutrientes para plantas. El pesticida se puede seleccionar del grupo que consiste en insecticidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, moluscicidas y rodenticidas. Además, los pesticidas se pueden seleccionar del grupo que consiste en organofosfatos, carbamatos, bencimidazoles, dicarboximidas, bupiridilos, piretroides e hidrocarburos clorados. Ejemplos adecuados de pesticidas incluyen azinfos-metil, benomilo, captan, dimetoato, metomilo, triclorfón, oxamilo, dibromo, dimecron, monocrotofos, diquat, cipermetrina, dicofol, acefato, acetamiprid, acrinatrina, aldicarb, amitraz, amitrol, azinfos-metil, bendiocarb, benfuresato, bensulfurón metílico, bentazona, 2,4-D-bitertanol, butamifos, butilato, cadusafos, captan, carbaril, quinometionato, clorfenvinfos, clorfluazurón, clorimurón etílico, clormequat, clorobencilato, clorprofam, clorpirifos, cinmetilina, clofentezina, tereftalato de cobre trihidratado, ciflutrina, citalotlin, cihexatina, cipermetrina, ciproconazol, ciromacina, caminozide, deltametrina, demeton, dazinon, dicamba, diclofluanida, diclorvos, diclomezina, dicofol, dietofencarb, difenoconazol, difenzocuat, diflubenzurón, dimetipina, dimetoato, dimetilvinfos, edifenfos, esprocarb, etiofencarb, etofenprox, etoprofos, etoxiquina, etobenzanida, etrimfos, fenarimol, óxido de fenbutatin, fenitrothion, fenobucarb, fenpiroximato, fensulfotio, fentiión, fenvalerato, flucitrinato, flufenoxurón, fluoroimida, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, flualinato, fosetilo, fostiazato, glufosinato, glifosato y sus sales solubles en agua, halfenprox, hexaflumurón, hexitiazox, imazalil, imazosulfurón, imibenconazol, iminocadina, inabenfida, bromuro inorgánico, iprodiona, isofenos, isoprocarb, lenacilo, malatión, hidrazida maleica, ácido 2-metil-4-clorfenoxiacético (MCPA), MCPA-tioetilo, mepanipirina, mefenacet, mepronil, metiocarb, metopreno, metoxicloro, metolaclo, metribuzin, mirex, miclobutanil, mitenpiram, oxamil, paclobutrazol, pencicuron, pendimetalina, permetrina, fenatoato, fosalona, phoxim, picloram, pirimicarb, pirimifos-metilo, pretilaclor, prohexadiona, propamocarb, propiconazol, protiofos, piraclafos, pirazoxifeno, piretrinas, piridaben, piridato, pirifenox, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, quinclozac, setoxidim, silafluofeno, tebuconazol, tebufenozida, tebufenpirad, teclotalam, teflutrin, terbufos, tenilclor, tiobencarb, tiometon, tralometrina, triadimenol, tribenuron metil, triclamida, triclorfon, triclorfos-metil, triciclazol, triflumizol y vamidotio. La composición, según se describe en cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente puede comprender además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, agentes dispersantes, agentes humedecedores, emulsionantes, agentes espesantes y adherentes, agentes penetrantes, humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de compatibilidad, micronutrientes y

conservantes.

En otro aspecto amplio de la invención, se proporciona un proceso para preparar una composición agrícola que comprende un producto químico agrícola con una actividad que varía con el pH del agua y una actividad agrícola aceptable a un pH dentro del intervalo de pH 4 a pH 6, que es adecuada para su aplicación en cultivos, suelo o animales, que comprende:

(a) proporcionar una composición en forma concentrada, que comprende:

un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol que tiene una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6;

un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos;

donde las proporciones del agente modificador de pH y el indicador de pH en la composición se seleccionan de modo que cuando el concentrado se diluye con agua para proporcionar una concentración efectiva de agente modificador de pH en el agua, el indicador de pH indique visualmente si el pH del agua es o no adecuado para una actividad agrícola aceptable del producto químico agrícola; y

(b) preparar una solución diluyendo dicha composición de la etapa (a) con agua para efectuar un cambio de color del indicador de pH que indique que el pH de la composición de la etapa (a) está en el intervalo de pH 4 a pH 6; y

(c) añadir el producto químico agrícola a la solución de la etapa (b) y mezclar para formar dicha composición agrícola.

En una realización del proceso de la invención mencionado anteriormente, la composición de la etapa (a) comprende uno o más ácidos de carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácidos urónicos y ácidos aldáricos. En una realización adicional, el ácido de carbohidratos puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gulurónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arabónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

Además, la composición de la etapa (a), puede comprender además un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido fosfórico, ácido amino-tris (metileno-fosfónico) y ácido etidrónico.

En otra realización del proceso mencionado anteriormente, el agente modificador de pH se puede preparar mediante una reacción de oxidación de un azúcar reductor. Como tal, el agente modificador de pH puede comprender además una mezcla de dicho azúcar reductor y uno o más productos de reacción de dicha reacción de oxidación.

En una realización adicional del proceso de la invención mencionado anteriormente, la composición de la etapa (a) comprende además un sistema tampón. El sistema tampón comprende una sal de base conjugada de cualquier ácido presente en la composición. Por tanto, el sistema tampón puede comprender una sal de base conjugada del uno o más ácidos de carbohidratos presentes dentro de la composición. En el caso en el que la composición comprende un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico y ácido cítrico, el sistema tampón puede comprender una sal de base conjugada del ácido que se ha seleccionado. Por ejemplo, el sistema tampón puede comprender compuestos seleccionados del grupo que consiste en sales de fosfato tales como fosfato de monoamonio y fosfato de monopotasio, sales de acetato tales como acetato de sodio, sales de citrato tales como citrato de sodio e hidrogenofalato de potasio.

Aún en otra realización del proceso de la invención mencionado anteriormente, el producto químico agrícola puede ser un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pesticidas, defoliantes, desecantes y nutrientes para plantas.

Aún en otro aspecto amplio de la invención, se proporciona un proceso para preparar una composición agrícola que sea adecuada para su aplicación en cultivos, suelo o animales, que comprende:

(a) proporcionar una composición en forma concentrada, que comprende:

un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol que tiene una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6;

un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos; y

un producto químico agrícola para su aplicación en cultivos, suelo o animales, donde dicho

producto químico tiene una actividad que varía con el pH del agua y una actividad agrícola aceptable a un pH en el intervalo de pH 4 a pH 6;

5 donde las proporciones del agente modificador de pH, el indicador de pH y el producto químico agrícola en la composición en forma concentrada son tales que, cuando se diluyen con agua para proporcionar una concentración efectiva del producto químico agrícola y el pH del agua es modificado por el agente modificador de pH, el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6; y

10 (b) diluir dicha composición de la etapa (a) con agua para efectuar un cambio de color del indicador de pH que indica que el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6.

15 En una realización del proceso de la invención mencionado anteriormente, la composición de la etapa (a) comprende uno o más ácidos de carbohidratos seleccionados del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácidos urónicos y ácidos aldáricos. En una realización adicional, el ácido de carbohidratos puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gulurónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arabónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

20 Además, la composición de la etapa (a), puede comprender además un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido fosfórico, ácido amino-tris (metileno-fosfónico) y ácido etidróico.

25 En otra realización del proceso mencionado anteriormente, el agente modificador de pH se puede preparar mediante una reacción de oxidación de un azúcar reductor. Como tal, el agente modificador de pH puede comprender además una mezcla de dicho azúcar reductor y uno o más productos de reacción de dicha reacción de oxidación.

30 En una realización adicional del proceso de la invención mencionado anteriormente, el agente modificador de pH de la composición de la etapa (a) comprende además un sistema tampón. El sistema tampón comprende una sal de base conjugada de cualquier ácido presente en la composición. Por tanto, el sistema tampón comprende una sal de base conjugada de uno o más ácidos de carbohidratos presentes en la composición. En el caso en el que la composición comprende un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico y ácido cítrico, el sistema tampón puede comprender una sal de base conjugada del ácido que se ha seleccionado. Por ejemplo, el sistema tampón puede comprender compuestos seleccionados del grupo que consiste en sales de fosfato tales como fosfato de monoamonio y fosfato de monopotasio, sales de acetato tales como acetato de sodio, sales de citrato tales como citrato de sodio e hidrogenoftalato de potasio.

40 Aún en otra realización del proceso de la invención mencionado anteriormente, el producto químico agrícola puede ser un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pesticidas, defoliantes, desecantes y nutrientes para plantas.

45 Una ventaja de la invención es que proporciona un método simple, rápido y preciso para preparar y/o mantener una composición química agrícola acuosa en su intervalo de pH óptimo. Varios productos químicos agrícolas pueden degradarse por exposición a pH extremos o mostrar una actividad disminuida en presencia de niveles de pH no óptimos. Por tanto, la invención ayuda a estabilizar el producto químico agrícola y a favorecer la eficacia óptima del producto químico agrícola con un suministro de agua alcalina o ácida. Además, el usuario, operario u otro personal de campo se ahorra la necesidad de calcular la cantidad precisa de agente modificador de pH que se agregará a la composición, y no necesita ser experto en la medición de pH o requerir un equipo de medición de pH que requiera capacitación para su uso. Es decir, el usuario no necesita estar capacitado o altamente capacitado para utilizar la invención. La invención también ayuda a reducir el desperdicio de productos químicos agrícolas reduciendo significativamente las oportunidades de error humano durante la preparación de la composición agrícola.

50 Otra ventaja de la invención es que proporciona un método simple, rápido y preciso para preparar una composición agrícola que comprende uno o más productos químicos agrícolas en la concentración adecuada y en el intervalo de pH óptimo para una actividad agrícola óptima.

60 Otra ventaja más de la invención es que el concentrado comprende un agente modificador de pH basado en carbohidratos. La inclusión de uno o más ácidos de carbohidratos en el agente modificador de pH del concentrado proporciona una serie de ventajas con respecto a las composiciones agrícolas que comprenden fosfatos y/o ácido fosfórico. Los ácidos de carbohidratos tienen típicamente constantes de disociación más pequeñas (K_a) que el ácido fosfórico, y por tanto tienden a ser ácidos más débiles que ácidos minerales tales como los ácidos fosfóricos, que tienen grandes constantes de disociación. Como tal, la inclusión de uno o más ácidos de carbohidratos en el agente modificador de pH da como resultado una composición menos dañina y corrosiva. La composición agrícola preparada a partir del concentrado de la invención es más suave para plantas tratadas, microbios del suelo y

animales. También es más seguro para los usuarios humanos y la vida vegetal/animal que pueden estar expuestos al concentrado y a la composición agrícola preparada a partir del concentrado. Además, la presencia del resto carbohidrato ayuda a la absorción de pesticidas y nutrientes en plantas y microbios del suelo que han sido tratados con la composición agrícola.

5 Otra ventaja más de la invención es que la inclusión de uno o más ácidos de carbohidratos en el agente modificador de pH permite una mayor compatibilidad del concentrado y la composición agrícola con aditivos de micronutrientes comunes tales como cobre, magnesio y zinc. En comparación, los concentrados y composiciones agrícolas que comprenden una concentración relativamente alta de fosfatos y/o ácido ortofosfórico muestran típicamente una
10 menor compatibilidad con micronutrientes tales como cobre, magnesio y zinc, ya que estos metales tienden a formar sales insolubles con los fosfatos. Estas sales insolubles precipitan en la solución y, por tanto, ya no están disponibles para proporcionar valor nutritivo.

15 Otra ventaja de la invención es que la presencia del agente modificador de pH basado en carbohidratos dentro del concentrado y la composición agrícola preparada a partir del concentrado proporciona una fuente de nutrientes adicional para las plantas tratadas y los microbios del suelo. Los carbohidratos son una fuente compatible y efectiva de nutrientes orgánicos para las plantas tratadas y los microbios del suelo, particularmente si hay micronutrientes presentes en la composición

20 Estas y otras ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada de una realización de la misma.

Descripción detallada de realizaciones

25 El objetivo consistía en preparar un concentrado para uso en la preparación de una composición agrícola donde el concentrado proporciona un medio para la identificación simple y automática del pH deseado o aceptable durante la preparación de la composición agrícola, y tal medio también es ecológico con los cultivos, el suelo y los animales. El propósito del concentrado es ajustar el pH, y opcionalmente tamponar el pH, de la composición agrícola a un pH que sea el pH óptimo de cualquier producto químico agrícola dado que sea incluido en la composición, y para
30 proporcionar al usuario una coloración visible de la solución agrícola que sea indicativa del pH óptimo. Como tal, el concentrado comprende un agente modificador de pH, tal como se describe en este documento, un indicador de pH, tal como se describe en este documento, y, opcionalmente, uno o más productos químicos agrícolas. Tras la adición de una cantidad adecuada de agua para formar una solución, el concentrado indicaría, mediante cambio de color visual o coloración adecuada de la solución resultante, si el pH de la solución estaba en el intervalo adecuado de pH
35 4 a pH 6.

Se pensó que un agente modificador de pH basado en un ácido orgánico puede superar los problemas asociados al uso de fosfato en composiciones agrícolas tales como las composiciones descritas en la patente US 5.278.132 y la patente US 5.514.639. Los ácidos orgánicos tienden a ser ácidos más débiles que ácidos minerales tales como los
40 ácidos fosfóricos, que son típicamente ácidos fuertes. Como tal, se pensó que un agente modificador de pH basado en un ácido orgánico sería menos nocivo para los tejidos vegetales y que también podría ayudar en la absorción de pesticidas y nutrientes. Al mismo tiempo, está bien documentado que el uso de carbohidratos ayuda a que la planta absorba diversos nutrientes o pesticidas.

45 Se ha encontrado ahora que una composición que comprende un indicador de pH que comprende un colorante de triarilmetano, tal como se describe en este documento, y un ácido orgánico derivado de un carbohidrato, tal como se describe en este documento, proporciona varias características inesperadas y ventajosas que son útiles para la preparación de soluciones acuosas de productos químicos agrícolas (denominados en general «composiciones agrícolas»). La composición que comprende el indicador de pH, tal como se describe en este documento, y el ácido orgánico derivado de un carbohidrato, tal como se describe en este documento, se proporciona preferiblemente en forma concentrada y, de este modo, también se denomina aquí «el concentrado». El concentrado puede luego diluirse con agua en la preparación de una composición agrícola para su aplicación en cultivos, tierra o animales. Las proporciones de agente modificador de pH e indicador de pH en el concentrado se seleccionan de modo que cuando el concentrado se diluye con la cantidad adecuada de agua, el indicador de pH indique visualmente si el pH
50 del agua es adecuado o no para una actividad aceptable del producto químico agrícola en cuestión.

Los ácidos orgánicos se pueden preparar por oxidación de un carbohidrato que lleva al menos un resto alcohol primario (-OH) y/o un resto aldehído. Tales ácidos orgánicos basados en carbohidratos se denominan aquí «ácidos de carbohidratos». La preparación de ácidos orgánicos por oxidación de alcoholes primarios y aldehídos es bien conocida en la técnica (véase, por ejemplo, Loudon, GM, Organic Chemistry 5ª ed., Roberts & Co., 2009); otros métodos de preparación de ácidos orgánicos también son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, la oxidación de aldehídos para formar el ácido carboxílico correspondiente se puede llevar a cabo con permanganato de potasio (KMnO₄), reactivos de cromo (VI) o ácido nítrico (HNO₃) (véase, por ejemplo, Bose, R. et al. «Isolation of 1,4- and 6,3-lactones of D-glucaric acid», Journal of Organic Chemistry, 1961, 26 (4), págs. 1300-1301).

65 Carbohidratos adecuados para preparar ácidos de carbohidratos incluyen «azúcares reductores», lo que se refiere a

cualquier azúcar que, en solución acuosa, puede existir en una forma de cadena abierta con un resto aldehído y/o cetona libre (véase, por ejemplo, De Lederkremer, RM y Marino, C., *Advances, Carb. Chem. Biochem.*, 2003, 58, 199). Aquellos monosacáridos que pertenecen a este grupo de azúcares reductores también pueden denominarse «monosacáridos reductores». Los monosacáridos reductores que contienen un grupo aldehído se denominan aldosas, y aquellos que tienen un grupo cetona se denominan cetosas. Ejemplos no limitativos de monosacáridos reductores incluyen gliceraldehído, eritrosa, treosa, ribosa, arabinosa, xilosa, lixosa, alosa, altrosa, glucosa, manosa, gulosa, idosa, galactosa, talosa, eritrolosa, ribulosa, xilulosa, psicosa, fructosa, sorbosa y tagatosa. Ejemplos no limitativos de disacáridos reductores incluyen sacarosa, maltosa, celobiosa, trehalosa, isomaltosa, lactosa, lactulosa y los oligosacáridos, xilo-, fuco-, mano-, galacto- y gluco-oligosacáridos.

También pueden usarse polisacáridos para preparar ácidos de carbohidratos. Ejemplos no limitativos de polisacáridos que pueden usarse para preparar ácidos de carbohidratos incluyen almidón y celulosa, y varios polisacáridos derivados de fuentes de biomasa, plantas y/o microorganismos.

La oxidación de azúcares produce ácidos de carbohidratos generalmente denominados «ácidos de azúcar»; la oxidación de aldosas produce ácidos aldónicos, ácidos urónicos (en donde el grupo hidroxilo terminal se ha oxidado a un grupo ácido carboxílico) y ácidos aldáricos (en donde tanto el grupo hidroxilo terminal como el grupo aldehído en C1 se han oxidado completamente a grupos ácido carboxílico). Véase, por ejemplo, Robyt, JF, *Essentials of Carbohydrate Chemistry*, Nueva York: Springer, 1998. Los ácidos de carbohidratos también pueden obtenerse mediante la epimerización de otros ácidos de carbohidratos.

La oxidación de uno o más ácidos de carbohidratos según los métodos mencionados anteriormente puede dar como resultado una mezcla de compuestos, que comprende el o los compuestos de partida (es decir, el carbohidrato, que puede ser un azúcar reductor tal como una aldosa, cetosa, disacárido o un polisacárido tal como un almidón), formas parcialmente oxidadas del compuesto o compuestos de partida y el ácido o ácidos de carbohidratos totalmente oxidados. Tal mezcla también es adecuada para uso como componente del agente modificador de pH en el concentrado.

El concentrado comprende un ácido de carbohidratos. En otra realización más, el ácido de carbohidratos se prepara por oxidación de azúcares reductores tales como glucosa, fructosa, galactosa, manosa, ribosa, arabinosa, xilosa, eritrosa, treosa y gliceraldehído. Ejemplos adecuados no limitativos de ácidos de carbohidratos que se pueden usar incluyen ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gularónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arabónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

En una realización preferida, el concentrado comprende un sistema tampón basado en uno o más ácidos de carbohidratos y la base o bases conjugadas adecuadas, típicamente presentes tales como sal de la base conjugada. Ejemplos adecuados y no limitativos de sales incluyen las sales metálicas del Grupo I y del Grupo II del correspondiente ácido de carbohidratos. Por ejemplo, un sistema tampón típico puede comprender ácido glucoheptónico y glucoheptonato de sodio. Los expertos en la técnica relevante apreciarán que se pueden emplear como sistema tampón numerosas combinaciones de ácidos de carbohidratos y sales de ácidos de carbohidratos, y se pueden obtener sistemas tampón adecuados sin dificultad y mediante experimentación rutinaria. Si el usuario diluye el concentrado con una cantidad incorrecta de agua, el tampón sirve para proteger contra la modificación excesiva del pH y extremos en el pH.

En otra realización más de la invención, el concentrado comprende además uno o más ácidos diferentes seleccionados entre ácido acético, ácido ortofosfórico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido fosforoso, ácido amino-tris (metileno-fosfónico) y ácido etidróico. En tal caso, el concentrado puede comprender además la sal o las sales de la base o bases conjugadas del ácido o ácidos seleccionados, para formar un sistema tampón adecuado.

Como muchos productos químicos agrícolas típicamente tienen una actividad óptima en un intervalo de pH ligeramente ácido (por ejemplo, pH 4-6), el concentrado comprende un indicador de pH adecuado que es uno de los colorantes de triarilmetano conocidos seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol, que muestran un cambio de color visible en el intervalo de pH 4 a pH 6. Por tanto, indicadores de pH de triarilmetano adecuados con transiciones de color de pH adecuadas en el intervalo de pH 4-6 son los siguientes:

Indicador de pH	Intervalo de pH de transición de color	Cambio de color (de pH más bajo a pH más alto)
azul de bromofenol	pH 3.0-4.6	amarillo/púrpura
verde de bromocresol	pH 3.8-5.4	Amarillo/azul
púrpura de bromocresol	pH 5.2-6.8	amarillo/púrpura

En una realización, el concentrado comprende verde de bromocresol. En otra realización más, el concentrado comprende azul de bromocresol. En otra realización más, el concentrado comprende púrpura de bromofenol. En una realización, el concentrado está en forma líquida, semilíquida, gel o pasta. Tales formas facilitan la manipulación y medición del concentrado por parte del usuario en el campo. El concentrado puede comprender agua para facilitar aún más la manipulación y la medición del concentrado y para disolver o dispersar varios ingredientes en el mismo, así como para ayudar a la dispersión del concentrado durante la dilución con agua.

El concentrado puede comprender además uno o más productos químicos agrícolas cuya actividad agrícola varía con el pH del agua con la que están en contacto y cuya actividad agrícola es aceptable en el intervalo de pH en el que el tampón neutraliza el agua a la cual se añade. La mezcla de este concentrado con agua mostrará, automáticamente, dentro de límites, si la solución acuosa resultante está o no dentro de un intervalo de pH aceptable, debido a la coloración del agua por el indicador de pH que está presente dentro del concentrado.

El producto químico agrícola se puede seleccionar del grupo que comprende pesticidas, defoliantes, desecantes y nutrientes para plantas. El producto químico agrícola puede ser un pesticida seleccionado del grupo que consiste en insecticidas, nematocidas, fungicidas, herbicidas, molusquicidas y roenticidas. Más en concreto, el producto químico agrícola se puede seleccionar del grupo que comprende organofosfatos, carbamatos, bencimidazoles, dicarboxamidas, bupiridilos, piretroides e hidrocarburos clorados. Ejemplos adecuados no limitativos de productos químicos agrícolas que pueden seleccionarse incluyen azinfos-metil, benomilo, captan, dimetoato, metomilo, triclofón, oxamilo, dibromo, dimecron, monocrotofos, diquat, cipermetrina, dicofol, acefato, acetamiprid, acrinatrina, aldicarb, amitraz, amitrol, azinfos-metil, bendiocarb, benfuresato, bensulfurón metílico, bentazona, 2,4-D-bitertanol, butamifos, butilato, cadusafos, captan, carbaril, quinometionato, clorfenvinfos, clorfluazurón, clorimurón etílico, cloromequat, clorobencilato, clorprofam, clorpirifos, cinmetilina, clofentezina, tereftalato de cobre trihidratado, ciflutrina, citalotlin, cihexatina, cipermetrina, ciproconazol, ciromacina, caminozide, deltametrina, demeton, dazinon, dicamba, diclofluanida, diclorvos, diclomezina, dicofol, dietofencarb, difenoconazol, difenzocuat, diflubenzurón, dimetipina, dimetoato, dimetilvinfos, edifenfos, esprocarb, etiofencarb, etofenprox, etoprofos, etoxiquina, etobenzanida, etrimfos, fenarimol, óxido de fenbutatin, fenitrotion, fenobucarb, fenpiroximato, fensulfotion, fentión, fenvalerato, flucitrinato, flufenoxurón, fluoroimida, flusilazol, flusulfamida, flutolanil, fluvalinato, fosetilo, fostiazato, glufosinato, glifosato y sus sales solubles en agua, halfenprox, hexaflumurón, hexitiazox, imazalil, imazosulfurón, imibenconazol, iminocadina, inabenfida, bromuro inorgánico, iprodiona, isofenos, isoprocarb, lenacilo, malatión, hidrazida maleica, ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), MCPA-tioetilo, mepanipirima, mefenacet, mepronil, metiocarb, metopreno, metoxicloro, metolacloro, metribuzin, mirex, miclobutanil, mitenpiram, oxamil, paclobutrazol, pencicuron, pendimetalina, permectrina, fenatoato, fosalona, phoxim, picloram, pirimicarb, pirimifos-metilo, pretilaclor, prohexadiona, propamocarb, propiconazol, protiofos, piraclafos, pirazoxifeno, piretrinas, piridaben, piridato, pirifenox, pirimidifeno, piriproxifeno, quinalfos, quinclorac, setoxidim, silafluofeno, tebuconazol, tebufenozida, tebufenpirad, tecloftalam, terbufos, tenilclor, tiobencarb, tiometon, tralometrina, triadimenol, tribenuron metil, triclamida, triclorfon, triclofos-metil, triciclazol, triflumizol y vamidotion.

Si el concentrado comprende además un producto químico agrícola, el indicador de pH y el agente modificador de pH que son seleccionados para su inclusión en el concentrado son compatibles o inertes con respecto a los otros constituyentes del concentrado, en particular, el producto químico agrícola en el concentrado.

Se conoce por referencias estándar bien conocidas en la técnica (por ejemplo, The Agrochemicals Handbook, Hartley, D. y Kidd, H., Royal Society of Chemistry, Nottingham (Eds.): 1991) o por las especificaciones del fabricante, qué concentración de producto químico agrícola es necesaria para que sea eficaz en la aplicación a cultivos, el suelo o animales. La proporción de indicador de pH en el concentrado estará en consecuencia relacionada con la proporción o concentración de producto químico agrícola presente de modo que, cuando se añade una cantidad adecuada de concentrado al agua en la preparación de la composición agrícola para proporcionar la concentración prevista de producto químico agrícola, la composición contendrá automáticamente una proporción suficiente de indicador de pH para la determinación visual fácil de pH. El indicador de pH, a su vez, será elegido de manera que pueda indicar, por ejemplo, al someterse a un cambio de color o por tener un color distintivo a un pH adecuado, cuándo se ha alcanzado un pH deseado o aceptable. El usuario en consecuencia puede simplemente añadir la cantidad adecuada o prescrita del concentrado al agua, y, posteriormente, añadir cantidades de agua o concentrado hasta que tenga lugar el cambio de color o se alcance el color adecuado.

El concentrado puede comprender además aditivos que proporcionen características de funcionamiento adicionales, que puede considerar deseables el usuario o el operario. Tales aditivos incluyen, aunque no se limitan a, tensoactivos, agentes dispersantes, agentes humedecedores, emulsionantes, agentes espesantes y adherentes, agentes penetrantes, humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de compatibilidad, micronutrientes y conservantes, y otros aditivos típicamente empleados cuando la composición agrícola final está destinada a una aplicación foliar, o a una pulverización/inmersión de animales.

En una realización, se proporciona un proceso, tal como se define aquí, para preparar una composición agrícola acuosa para su aplicación en cultivos, el suelo o animales, y que contiene un producto químico agrícola cuya actividad agrícola varía con el pH del agua con la que está en contacto, comprendiendo el proceso mezclar, con el agua, un concentrado tal como se describe anteriormente y el producto químico agrícola y efectuar una modificación

del pH tal a la composición resultante según sea necesario para obtener un pH en la composición al cual dicha actividad agrícola sea aceptable.

5 En una realización del proceso indicado anteriormente, el concentrado comprende un indicador de pH y un agente modificador de pH, ambos componentes tal como se describe anteriormente. La adición del concentrado a la mezcla actúa para modificar el pH de la composición. Se añade entonces el producto químico agrícola por separado y posteriormente a la adición del concentrado. En una realización preferida, cualquier modificación de pH debería tener lugar antes de añadir el producto químico agrícola a una solución de agua y el concentrado. Esto evita la degradación del producto químico agrícola antes de la modificación del pH, y evita cualquier enmascaramiento del color debido al indicador de pH por el producto químico agrícola.

15 En otra realización más del proceso indicado anteriormente, el concentrado indicado anteriormente comprende además el producto químico agrícola, por lo que la adición de la cantidad adecuada de agua al concentrado proporciona una concentración eficaz desde el punto de vista agrícola de dicho producto químico en la composición agrícola resultante. Además, la composición agrícola resultante está en un nivel de pH aceptable para una actividad óptima del producto químico agrícola, tal como se indica por la coloración adecuada de la composición agrícola, donde la coloración es proporcionada por el indicador de pH.

20 Cuando el concentrado contiene un sistema tampón tal como se describe anteriormente, un indicador de pH tal como se describe anteriormente, y un producto químico agrícola cuya actividad agrícola varía con el pH del agua con la que está en contacto y cuya actividad agrícola es aceptable en el intervalo de pH en el que el sistema tampón neutraliza el agua a la cual se añade, el concentrado se puede mezclar simplemente en la cantidad adecuada de agua para preparar la composición agrícola deseada. Cuando el concentrado se ha añadido al agua en proporciones suficientes para proporcionar la actividad agrícola prevista, se añadirá tampón suficiente de manera simultánea y automática para neutralizar el agua al intervalo de pH adecuado, y se añadirá automáticamente suficiente indicador de pH para confirmar que el agua está en este intervalo de pH. Las proporciones de indicador de pH y tampón se ajustarán en el concentrado teniendo en cuenta estos requisitos y teniendo en cuenta la naturaleza del producto químico agrícola en el concentrado. En este caso, se prevé que, solamente con aguas disponibles en intervalos de pH extremadamente altos o extremadamente bajos, el tampón no será capaz de neutralizar el agua al intervalo de pH adecuado para una buena actividad agrícola del producto químico agrícola, y en estos casos excepcionales, el indicador de pH indicará que no ha tenido lugar una neutralización adecuada.

35 Se apreciará que las realizaciones de la invención se pueden aplicar a un gran número de varios productos químicos agrícolas diferentes y que las concentraciones de estos productos químicos pueden variar sustancialmente en la composición agrícola formulada final para su aplicación en cultivos, el suelo o animales, dependiendo, entre otras cosas, de la naturaleza del propio producto químico agrícola, la finalidad para la que está siendo utilizado, las condiciones climáticas, la vida media del producto químico agrícola en agua de un pH en particular, la frecuencia de aplicación, el tipo de cultivo, factores ambientales y económicos, o equivalentes. Además, la concentración y velocidad a la que se aplican estos productos químicos pueden variar dependiendo del cultivo y el método de aplicación. En cada caso, la proporción de indicador de pH incluido en el concentrado estará relacionada con la cantidad de agua a utilizar para la dilución del concentrado, con independencia de la proporción de producto químico agrícola en el mismo. Es decir, debe haber presente indicador de pH suficiente cuando el concentrado se ha añadido al agua en la dilución adecuada o prevista para el producto químico agrícola, por lo que el indicador de pH será eficaz y visible en su dilución adecuada en el agua. Para el fabricante del concentrado, que será consciente de su uso previsto y que prescribirá las concentraciones a las que se usará, será una simple cuestión de asegurar que el concentrado contiene suficiente indicador de pH para ser eficaz cuando el concentrado es utilizado en estas concentraciones prescritas. Están previstas por tanto variaciones considerables y posiblemente radicales en las proporciones entre el producto químico agrícola y el indicador de pH en el concentrado, y las concentraciones absolutas del producto químico agrícola y el indicador de pH en el concentrado pueden variar también radicalmente.

50 Se ha encontrado, sin embargo, que no hay ninguna dificultad presente en la determinación de tales concentraciones absolutas y concentraciones relativas, mediante experimentación rutinaria. La proporción de indicador de pH presente en el concentrado puede variar por tanto considerablemente de un concentrado a otro, dependiendo de qué cantidad del concentrado está destinado a ser añadido al agua. Consideraciones similares se aplican cuando el concentrado comprende un indicador de pH y un agente modificador de pH, y se añade el producto químico agrícola por separado para formar la composición agrícola.

Otros detalles de las realizaciones preferidas de la invención se ilustran en el siguiente Ejemplo 2. El Ejemplo 1 se incluye a modo de referencia.

60 **Ejemplo 1 de referencia: preparación de concentrado agrícola basado en ácido de carbohidratos e indicadores de pH anteriormente conocidos**

65 El objetivo consistía en preparar un concentrado para uso en la preparación de una composición agrícola, en el que el propósito del concentrado es ajustar el pH y, opcionalmente, tamponar el pH de la composición agrícola a un pH que sea el pH óptimo de cualquier producto agrícola químico dado para ser incluido en la composición, y para proporcionar al usuario una coloración visible de la solución agrícola que sea indicativa del pH óptimo. Como tal, el

concentrado comprendería un agente modificador de pH, un indicador de pH y, opcionalmente, uno o más productos químicos agrícolas.

5 Muchos productos químicos agrícolas tienen una actividad óptima en el intervalo de pH 4 a pH 6. Tras la adición de una cantidad adecuada de agua para formar una solución, el concentrado indicaría, mediante cambio de color visual o coloración adecuada de la solución resultante, si el pH de la solución estaba en el intervalo adecuado de pH 4 a pH 6. Un ácido orgánico se incluyó como parte del agente modificador de pH para reducir la dependencia de ácidos fosfóricos como principal agente modificador de pH.

10 Se prepararon mezclas de ácidos de carbohidratos mediante oxidación de almidón con ácido nítrico (Bose. R. et al. «Isolation of 1,4- and 6,3-lactones of D-glucaric acid», Journal of Organic Chemistry, 1961, 26 (4), pp. 1300-1301). Como se señaló anteriormente, la oxidación de un ácido de carbohidratos según los métodos indicados anteriormente puede dar como resultado una mezcla de compuestos, que comprende el compuesto de partida (es decir, el carbohidrato, que puede ser un azúcar reductor tal como una aldosa, cetosa, disacárido, o un polisacárido tal como un almidón), formas parcialmente oxidadas del compuesto de partida y el ácido de carbohidratos totalmente oxidado. Tal mezcla se consideró adecuada para usar como un componente del agente modificador de pH en el concentrado.

20 Las antocianinas son pigmentos de las plantas que pueden aparecer rojos, púrpura o azules, en función del pH de la solución en la que residen. Antocianinas tales como las extraídas de hojas de lombarda, se pueden utilizar como un indicador de pH, apareciendo en solución como rojo a un pH de menos de 3, incoloro a un pH 4-5, violeta a un pH 6-7, azul a un pH 7-8 y amarillo a un pH superior a 8. Se pensó que un indicador de pH basado en compuestos derivados de plantas podría ser útil en la preparación de una composición agrícola que es más ecológica y más suave en tejidos vegetales y animales a los que puede aplicarse la composición agrícola.

25 Se prepararon concentrados agrícolas que comprenden un agente modificador de pH basado en un ácido de carbohidratos derivado de una aldosa o una cetosa, y un indicador de pH, seleccionado de cualquiera de rojo de metilo (como se describe en la patente US. 5.278.132 y la patente US. 5.514.639) o un compuesto basado en antocianina. Por ejemplo, se evaluaron concentrados que contienen 10-30 % en peso de ácido y ésteres fosfóricos y 30 10-30 % en peso de una mezcla de ácidos de carbohidratos con 0,1-0,5 % en peso de rojo de metilo o 10-25 % en peso de extracto de col.

35 Las muestras de concentrado se almacenaron a continuación a temperaturas elevadas para observar cualquier cambio en la composición que indicara problemas con la estabilidad de almacenamiento. Se encontró que la estabilidad de los concentrados anteriormente indicados se vio afectada negativamente por las fluctuaciones de la temperatura de almacenamiento y/o el tiempo de almacenamiento prolongado. Se encontró que, a una temperatura de almacenamiento de aproximadamente 40 °C, un concentrado que comprende un ácido de carbohidratos y rojo de metilo o un compuesto basado en antocianina se deterioraría en aproximadamente 3 a 4 semanas de almacenamiento. Cuando se almacenaron a alrededor de 60 °C, los concentrados se deteriorarían en 40 aproximadamente un tiempo de entre 24 horas y 7 días.

Se encontró que la presencia de la mezcla de ácidos de carbohidratos, como agente modificador de pH, era responsable de la descomposición del indicador de pH, lo que hace que el concentrado sea ineficaz. En particular, se observó una escasa estabilidad cuando se utilizó rojo de metilo o indicadores de color basados en antocianina como indicador de pH. 45

Ejemplo 2: preparación de concentrado agrícola basado en ácido de carbohidratos y verde de bromocresol

50 Se preparó una serie de composiciones concentradas («concentrados») para uso en la preparación de una composición agrícola. Las composiciones de los concentrados son tal como se proporcionan en la Tabla 2. En cada caso, el concentrado comprendía (1) una mezcla de azúcares reductores y ácidos de carbohidratos como un agente modificador de pH y (2) un colorante de triarilmetano (en este caso, verde de bromofenol) como el indicador de pH. La mezcla de azúcares reductores y ácidos de carbohidratos se preparó tal como se ha indicado anteriormente en el Ejemplo 1, es decir, por oxidación de uno o más azúcares reductores con ácido nítrico (Bose. R. et al. «Isolation of 55 1,4- and 6,3-lactones of D-glucaric acid», Journal of Organic Chemistry, 1961, 26 (4), pp. 1300-1301).

ES 2 648 147 T3

Tabla 2: Composiciones concentradas («Concentrados») para uso en la preparación de una composición agrícola, que comprende ácidos de carbohidratos como un agente modificador de pH y un colorante de triarilmetano como indicador de pH.

(a)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	14
ácidos de carbohidratos	40
verde de bromocresol	2,8
Agua	43,2
Total	100,0
(b)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	14
Ácido cítrico	15
ácidos de carbohidratos	25
verde de bromocresol	2,8
Agua	43,2
Total	100,0
(c)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	14
ácido y ésteres fosfóricos	20
ácidos de carbohidratos	20
verde de bromocresol	2,8
Agua	43,2
Total	100,0
(d)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	14
ácido y ésteres fosfóricos	15
ácidos de carbohidratos	25
monohidrato de sulfato de manganeso	1
Sulfato de cinc	8
Sulfato de Hierro heptahidrato	3
verde de bromocresol	2,8
Agua	31,2
Total	100,0
(e)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	20
ácidos de carbohidratos	30
Ácido fosfórico	30
Agua	16,1
Verde de bromocresol	3,9
TOTAL	100
(f)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	20
ácidos de carbohidratos	30
Ácido cítrico	30
Agua	16,1
Verde de bromocresol	3,9
TOTAL	100
(g)	
Ingrediente	Cantidad (% en peso)
etoxilato de alcohol	20
ácidos de carbohidratos	23
Ácido fosfórico	8
Ácido cítrico	23
Agua	22,1
Verde de bromocresol	13
TOTAL	100

Sorprendentemente, se encontró que los indicadores de pH del grupo de colorantes de triarilmetano, tales como verde de bromocresol, eran estables en presencia de las mezclas de ácidos de carbohidratos. Por tanto, las composiciones eran estables al almacenamiento a temperaturas elevadas, es decir, a alrededor de 40 °C y a alrededor de 60 °C. Se encontró que los concentrados que se indican en la Tabla 2 y formulaciones similares eran estables cuando se almacenaban durante más de 2 meses a alrededor de 40 °C, y estables durante al menos 4 semanas cuando se almacenaban a alrededor de 60 °C.

En la composición indicada anteriormente, ejemplos típicos de ácidos de carbohidratos que pueden ser utilizados como agentes modificadores del pH incluyen, aunque no se limitan a: ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gulurónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arabónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

Otros tensioactivos, agentes dispersadores, agentes humedecedores, emulsionantes, agentes espesantes y adherentes, agentes penetrantes, humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de compatibilidad, micronutrientes y conservantes, y otros aditivos, típicamente empleados cuando la composición agrícola final está destinada a una aplicación foliar o a una pulverización/inmersión de animales, pueden ser incluidos en cualquiera de los concentrados conforme a lo dispuesto en las Tablas 2 (a) a (d).

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

5 - un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol que tiene una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6; y

10 - un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos;

donde dicha composición se proporciona como un concentrado para ser diluido con agua, y donde las proporciones del agente modificador de pH y del indicador de pH en el concentrado son tales que cuando el concentrado se diluye con agua y el pH del agua es modificado por el agente modificador de pH, el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6.

15 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha composición está en una forma seleccionada del grupo que consiste en un líquido, un semilíquido, un gel y una pasta.

20 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha composición comprende además agua.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dichos uno o más ácidos de carbohidratos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos aldónicos, ácidos urónicos y ácidos aldáricos.

25 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, donde dicho ácido de carbohidratos se selecciona del grupo que consiste en ácido glucoheptónico, ácido glucónico, ácido glucurónico, ácido glucárico, ácido manónico, ácido manurónico, ácido manárico, ácido galactónico, ácido galactérico, ácido galacturónico, ácido gulurónico, ácido idurónico, ácido ribónico, ácido arabónico, ácido xilónico, ácido eritrónico, ácido treónico, ácido tartárico, ácido glicólico y cualquier combinación de los mismos.

30 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha composición comprende además un sistema tampón.

35 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 6, donde dicho sistema tampón comprende una sal de una base conjugada del uno o más ácidos de carbohidratos presentes en la composición.

40 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicha composición comprende además un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido acético, ácido ortofosfórico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido succínico, ácido fosfórico, ácido amino-tris (metilfosfónico) y ácido etidróico.

9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, donde la composición comprende además un sistema tampón.

45 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicho sistema tampón comprende una sal de una base conjugada de cualquier ácido presente en la composición.

50 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el concentrado comprende además un producto químico agrícola seleccionado del grupo que consiste en pesticidas, defoliantes, desecantes y nutrientes para plantas, teniendo dicho producto químico agrícola una actividad que varía con el pH del agua y una actividad agrícola aceptable a un pH dentro del intervalo de pH 4 a pH 6.

55 12. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos, agentes dispersadores, agentes humedecedores, emulsionantes, agentes espesantes y adherentes, agentes penetrantes, humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, agentes de compatibilidad, micronutrientes y conservantes.

13. Proceso para preparar una composición agrícola que es adecuada para la aplicación en cultivos, suelo o animales, que comprende:

(a) proporcionar una composición en forma concentrada, que comprende:

60 - un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol que tiene una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6;

65 - un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos; y

- un producto químico agrícola para su aplicación en cultivos, suelo o animales, donde dicho producto

químico tiene una actividad que varía con el pH del agua y una actividad agrícola aceptable a un pH dentro del intervalo de pH 4 a pH 6;

5 donde las proporciones del agente modificador de pH, del indicador de pH y del producto químico agrícola en la composición en forma concentrada son tales que, cuando se diluyen con agua para proporcionar una concentración efectiva del producto químico agrícola y el pH del agua es modificado por el agente modificador de pH, el indicador de pH indica visualmente cuándo el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6; y
10 (b) diluir dicha composición de la etapa (a) con agua para efectuar un cambio de color del indicador de pH tal que indica que el pH del agua está en el intervalo de pH 4 a pH 6.

14. Proceso para preparar una composición agrícola que comprende un producto químico agrícola con una actividad que varía con el pH del agua y una actividad agrícola aceptable a un pH dentro del intervalo de pH 4 a pH 6, que es adecuada para aplicación en cultivos, suelo o animales, que comprende:

15 (a) proporcionar una composición en forma concentrada, que comprende:

- un indicador de pH para colorear una solución acuosa, donde dicho indicador de pH es un colorante de triarilmetano seleccionado del grupo que consiste en verde de bromocresol, púrpura de bromocresol y azul de bromofenol que tiene una transición de color visible dentro del intervalo de pH 4 a pH 6; y
- 20 - un agente modificador de pH basado en carbohidratos que comprende uno o más ácidos de carbohidratos;

25 donde las proporciones del agente modificador de pH y del indicador de pH en la composición se seleccionan de modo que cuando el concentrado se diluye con agua para proporcionar una concentración efectiva de agente modificador de pH en el agua, el indicador de pH indica visualmente si el pH del agua es adecuado o no para una actividad agrícola aceptable del producto químico agrícola; y
30 (b) preparar una solución diluyendo dicha composición de la etapa (a) con agua para efectuar un cambio de color del indicador de pH que indica que el pH de la composición de la etapa (a) está en el intervalo de pH 4 a pH 6; y
(c) añadir el producto químico agrícola a la solución de la etapa (b) y mezclar para formar dicha composición agrícola.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 5278132 A [0005] [0006] [0008] [0037] [0063]
- US 5514639 A [0005] [0007] [0008] [0037] [0063]
- WO 1999025189 A [0009]
- CA 2536808 [0009]
- CA 2495567 [0009]

10

Literatura no patente citada en la descripción

- The Agrochemicals Handbook. Royal Society of Chemistry, 1991 [0003] [0051]
- LOUDON, G. M. Organic Chemistry. Roberts & Co, 2009 [0039]
- BOSE. R. et al. Isolation of 1,4- and 6,3-lactones of D-glucaric acid. *Journal of Organic Chemistry*, 1961, vol. 26 (4), 1300-1301 [0039] [0061] [0066]
- DE LEDERKREMER, R. M. ; MARINO, C. *Advances. Carb. Chem. Biochem.*, 2003, vol. 58, 199 [0040]
- ROBYT, J.F. *Essentials of Carbohydrate Chemistry*. Springer, 1998 [0042]

15