

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 427**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/04** (2006.01)  
**A01N 25/30** (2006.01)  
**A01N 39/04** (2006.01)  
**A01N 43/40** (2006.01)  
**A01N 57/20** (2006.01)  
**A01N 37/22** (2006.01)  
**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2007 PCT/US2007/079111**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008 WO08036864**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2007 E 07853586 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2104422**

54 Título: **Inhibición de la maduración de ostwald en formulaciones químicas**

30 Prioridad:

**22.09.2006 US 826685 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STERN, ALAN, J.;  
TANN, R., SCOTT y  
ELSIK, CURTIS, M.**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 692 427 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).

**INHIBICIÓN DE LA MADURACIÓN DE OSTWALD EN FORMULACIONES QUÍMICAS****DESCRIPCIÓN**

- 5 **Antecedentes de la invención**
- Campo de la invención**
- 10 Esta invención se refiere al campo de las formulaciones químicas y más específicamente al campo de las formulaciones químicas estables que comprende un componente ligeramente soluble en agua.
- Antecedentes de la invención**
- 15 Las formulaciones incluyen componentes que normalmente son insolubles en agua. Por tanto, para crear una formulación dispersa, los componentes se suspenden de manera convencional como un sólido en agua u otro líquido. En aplicaciones agrícolas, los componentes se proporcionan normalmente en forma de un concentrado en suspensión (SC), un polvo humectable (WP) o un gránulo dispersable en agua (WG). Los dispersantes se usan de manera convencional para facilitar la dispersión de los componentes en un líquido. Los dispersantes convencionales
- 20 incluyen copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, combinaciones de derivados de etoxilato de tristirilfenol (TSP) en combinación con polivinilpirrolidona (PVP), copolímeros de PVP/estireno y etoxilatos de TSP en combinación con polímeros de bloque de EO/PO en formulaciones de suspoemulsión que tienen presentes componentes activos tanto en fase orgánica como acuosa. En algunos casos, se han usado diestirilfeniltriglicol éteres para impedir el crecimiento de cristales de un componente activo durante la aplicación por pulverización.
- 25 Se dan a conocer formulaciones agrícolas convencionales en el documento WO00/0035284; la publicación de patente estadounidense n.º 2002/0040044; el documento EP 0261492; el documento EP 0391171; las patentes estadounidenses n.ºs 6.232.272 y 6.906.004; y "Benefits of a 2,4-D Acid Herbicide Formulation," Journal of ASTM International, marzo de 2005, vol. 2, n.º 3, documento ID JA1126. El documento WO 01/93679 da a conocer una
- 30 formulación de suspensión agroquímica que comprende partículas sólidas y un agente dispersante que incluye un copolímero de estireno – ácido (met)acrílico dispersable o soluble en agua.
- Un inconveniente para la tecnología de formulación convencional es que los componentes activos insolubles en agua sólo pueden formularse en SC acuosos. Para superar este inconveniente, se ha inventado una tecnología para
- 35 permitir la formulación de SC de componentes ligeramente solubles en agua. Siempre que ha sido posible, tales componentes ligeramente solubles en agua se han formulado históricamente para dar o bien un producto líquido soluble obteniendo un derivado soluble en agua o para dar un concentrado emulsionable usando un disolvente. Por ejemplo, componentes tales como el ácido 2,4-diclorofenoxiacético se han formulado o bien para dar un producto líquido soluble obteniendo una sal de amina soluble en agua o sal o bien para dar un concentrado emulsionable
- 40 usando un éster soluble en aceite. Los inconvenientes de tales formulaciones incluyen el uso de disolvente, problemas de olor y/o volatilidad en el campo. Un inconveniente principal de la formulación de un componente ligeramente soluble en agua como SC acuoso es la maduración de Ostwald, que se refiere a casos en los que los cristales más grandes del componente crecen mientras que los cristales más pequeños se disuelven. La inestabilidad física es una manifestación de la maduración de Ostwald. Inconvenientes adicionales a la maduración
- 45 de Ostwald incluyen utilidad limitada de la formulación debido a que no puede obtenerse un término de caducidad aceptable. Por ejemplo, normalmente se necesita un término de caducidad de dos años para un producto comercial satisfactorio en agroquímica. Además, los cristales que crecen demasiado grandes pueden taponar el equipo de pulverización y pueden no permanecer suspendidos en el tanque de pulverización o la formulación concentrada.
- 50 Como consecuencia, existe la necesidad de una formulación química mejorada. Necesidades adicionales incluyen un dispersante mejorado para su uso en formulaciones químicas. Una necesidad adicional incluye una formulación agrícola mejorada de SC acuoso que pueda superar los problemas de la maduración de Ostwald asociados con los componentes ligeramente solubles en agua.
- 55 **Breve resumen de algunas de las realizaciones preferidas**
- Estas y otras necesidades en la técnica se abordan en una realización mediante un método para dispersar un componente ligeramente soluble en agua en una formulación acuosa y más en particular un método para formular una formulación agrícola que comprende: proporcionar un componente ligeramente soluble en agua que es ácido
- 60 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos y un dispersante que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante.
- 65 El método incluye proporcionar una formulación de mezcla base que comprende un componente ligeramente soluble en agua que es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico;

ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos y un dispersante que comprende un derivado soluble en agua de un copolímero alternante o una sal del mismo que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante. El copolímero alternante comprende un residuo de un primer comonomero y un residuo de un segundo comonomero. El método incluye además dispersar la formulación de mezcla base en un medio acuoso para formar la suspensión final del componente ligeramente soluble en agua.

En una realización, el componente ligeramente soluble en agua es un pesticida ligeramente soluble en agua. En otra realización, el componente ligeramente soluble en agua es un herbicida ligeramente soluble en agua. En otra realización, el componente activo ligeramente soluble en agua es un insecticida ligeramente soluble en agua. En otras realizaciones, pueden añadirse adyuvantes a la formulación. Algunas realizaciones incluyen controlar plagas mediante la pulverización de la formulación. En algunos casos, la formulación se diluye con agua o aceite antes de pulverizarse. En una realización, la formulación se pulveriza para controlar el crecimiento no deseado de plantas tales como maleza. En otra realización, la formulación se pulveriza para controlar insectos no deseados. Además, la formulación puede diluirse con agua o aceite antes de pulverizarse.

Por tanto, según un primer aspecto de la presente invención es un método para formular una formulación agrícola que comprende: proporcionar un componente ligeramente soluble en agua que es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos y un dispersante que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante.

Se da a conocer un comonomero que puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido y anhídrido fumárico, y los ésteres, amidas e imidas derivados de los mismos; ésteres, amidas e imidas de ácido maleico; ácido y anhídrido itacónico y los correspondientes ésteres, amidas e imidas derivados de los mismos; ácidos acrílico y metacrílico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de los mismos; ácido vinilfosfónico y los correspondientes ésteres y amidas derivados del mismo; y ácido etilensulfónico y los ésteres y amidas derivados del mismo; acrilamido-metilpropilsulfonato; y combinaciones de los mismos.

Según una realización, el componente ligeramente soluble en agua puede ser un componente activo usado en formulaciones agrícolas. Según una realización, el copolímero alternante puede tener un peso molecular de desde aproximadamente 1.000 Daltons hasta aproximadamente 90.000 Daltons.

Según una realización, la formulación química puede comprender más de un dispersante.

También se da a conocer un método para formular una formulación agrícola que se proporciona, comprendiendo el método proporcionar un herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua y un dispersante que comprende un derivado soluble en agua, aceptable en agricultura de un copolímero alternante o una sal aceptable en agricultura del mismo. El copolímero alternante comprende un residuo de un primer comonomero y un residuo de un segundo comonomero, y comprendiendo el primer comonomero un oxiacido  $\alpha,\beta$ -insaturado, o un anhídrido u otro derivado del mismo. El segundo comonomero comprende un compuesto olefínico que contiene uno o más dobles enlaces polimerizables, o un derivado del mismo.

Según una realización, el herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua puede seleccionarse del grupo que consiste en ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; y combinaciones de los mismos.

Según una realización, el método puede comprender además dispersar la formulación agrícola en un medio acuoso para formar una suspensión diluida del herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua.

Según una realización, el método puede comprender además pulverizar la formulación agrícola.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición, comprendiendo la composición: un componente ligeramente soluble en agua que es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos; y un dispersante que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante. Según una realización, la composición puede comprender además al menos un segundo componente ligeramente soluble en agua.

Según una realización, la composición puede usarse en una aplicación seleccionada del grupo que consiste en: un colorante, un pigmento, un agente farmacéutico, una tinta, un recubrimiento, una resina, un combustible, tratamiento con gas, un lubricante, un detergente y cuidado personal.

Según una realización, la composición puede comprender desde aproximadamente el 1% p/p hasta aproximadamente el 65% p/p de componente ligeramente soluble en agua.

Según una realización, la composición puede comprender un concentrado en suspensión acuosa o formulación de suspoemulsión.

5 Según una realización, la composición puede comprender además al menos un segundo dispersante.

Según una realización, la composición puede comprender además un agente humectante tensioactivo, un adyuvante, un adyuvante de formulación, o combinaciones de los mismos.

10 Lo anterior ha explicado bastante ampliamente las características y ventajas técnicas de la presente invención con el fin de que se entienda mejor la descripción detallada de la invención que sigue.

### Breve descripción de los dibujos

15 Los objetos y ventajas adicionales de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción, haciéndose referencia a los dibujos adjuntos.

En los dibujos:

20 la figura 1 es una fotografía del ejemplo 9, un miembro del grupo de control; y

la figura 2 es una fotografía del ejemplo 11, una realización de la presente invención.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

25 La formulación comprende un componente ligeramente soluble en agua y un dispersante. La formulación puede formularse como un concentrado en suspensión (SC) o una formulación de suspoemulsión (SE). Además, la formulación puede ser adecuada para cualquier uso. Por ejemplo, la formulación puede ser una formulación agrícola.

30 El/los componente(s) pueden(s) ser un sólido que es ligeramente soluble en agua. Ha de entenderse que ligeramente soluble en agua se refiere a una solubilidad en agua de 100 ppm a 10.000 ppm. El componente ligeramente soluble en agua puede incluir cualquier pesticida ligeramente soluble en agua o ligeramente dispersable en agua o cualquier compuesto no agroquímico ligeramente soluble en agua o ligeramente dispersable en agua. En aplicaciones agrícolas, el componente puede denominarse componente activo. Puede usarse cualquier pesticida adecuado para aplicaciones agrícolas. Los ejemplos sin limitación de pesticidas incluyen herbicidas, insecticidas, fungicidas, biocidas, molusquicidas, alguicidas, reguladores del crecimiento de plantas, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amebicidas, protozoacidias, o combinaciones de los mismos. Sin limitación, los ejemplos adicionales de tales pesticidas incluyen herbicidas de triazina tales como simazina, atrazina, terbutilazina, terbutrina, prometrina y ametrina; herbicidas de urea tales como diurón y fluometurón; herbicidas de sulfonilurea tales como clorsulfurón, metsulfurón-metilo, nicosulfurón y triasulfurón; herbicidas de sulfonanilida tales como flumetsulam; insecticidas de organofosfato tales como azinfós-metilo, clorpirifós, sulprofós y azametifós; insecticidas de carbamato tales como aldicarb, bendiocarb, carbarilo y fenobucarb; fungicidas tales como dimetomorf, benomilo, carbendazim y mancozeb; y acaricidas tales como propargita. Se dan a conocer listas de pesticidas en el Crop Protection Dictionary (contenido en el Meisterpro Crop Protection Handbook) y el British Crop Protection Council: The Pesticides Manual).

50 En una realización, el componente es un herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua. Un herbicida de fenoxilo se refiere a miembros de una familia de compuestos químicos relacionados con la hormona del crecimiento, ácido indolacético. El herbicida de fenoxilo sólido de partida puede estar en forma de gránulos, polvos o cualquier otra forma adecuada. El herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos. En una realización, el herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua es ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

55 En otras realizaciones, otros componentes activos pueden mezclarse con los herbicidas de fenoxilo. Ha de entenderse que un componente activo puede incluir cualquier sustancia química que tenga propiedades de pesticida. Puede usarse cualquier componente activo adecuado para su uso con herbicidas de fenoxilo. Sin limitación, los ejemplos de componentes activos adecuados incluyen dicamba, piraflufina, bromoxinilo, ioxinilo, triazinas, glifosato, piridinas (por ejemplo, clopiralida, triclopir, fluroxipir y picloram), sulfonilureas (tifensulfurón, tribenurón, clorimurón y metsulfurón) y prodiamina. En otras realizaciones, el componente es ácido de picloram, propanilo, clopiralid, glifosato, o combinaciones de los mismos.

60 Los ejemplos de aplicaciones no agroquímicas para la presente invención incluyen colorantes, pigmentos, agentes farmacéuticos, tintas, recubrimientos, resinas, combustibles, tratamiento con gas, lubricantes, detergentes y cuidado personal.

65

La formulación puede contener cualquier cantidad del componente ligeramente soluble en agua adecuada para una aplicación deseada. En una realización, la formulación acuosa contiene desde aproximadamente el 1% p/p hasta aproximadamente el 65% p/p del componente ligeramente soluble en agua, de manera alternativa desde aproximadamente el 5% p/p hasta aproximadamente el 55% p/p. En otras realizaciones de la presente invención, la formulación puede contener más de un componente activo ligeramente soluble en agua.

El dispersante comprende un derivado soluble en agua de un copolímero alternante o sal del mismo. Para los fines de esta divulgación, un derivado dispersable en agua de un copolímero alternante se considerará un derivado soluble en agua de un copolímero alternante. En algunas realizaciones, el dispersante comprende un derivado soluble en agua aceptable en agricultura de un copolímero alternante o una sal aceptable en agricultura del mismo. El término "aceptable en agricultura" cubre todos los materiales que pueden usarse en la tecnología de formulación agrícola. En una realización, el copolímero alternante comprende al menos un residuo de un primer comonomero y al menos un residuo de un segundo comonomero. El carácter alternante puede ser cualquier carácter adecuado para su uso en usos agrícolas. En una realización, el copolímero alternante tiene un carácter alternante con más de aproximadamente el 70% de unidades de residuo de comonomero consecutivas que son alternas entre residuos del primer comonomero y el segundo comonomero, alternativamente más de aproximadamente el 90% de unidades de residuo de comonomero consecutivas que son alternas entre residuos del primer comonomero y el segundo comonomero. En algunas realizaciones, el dispersante es un copolímero de estireno/ácido metacrílico. En realizaciones, el dispersante (por ejemplo, estireno/ácido metacrílico) facilita una formulación inodora que reduce la volatilidad del componente. Además, el dispersante (por ejemplo, estireno/ácido metacrílico) puede permitir la formulación comercial sin derivación química adicional. En realizaciones alternativas, el dispersante también puede contener otros residuos de comonomero tales como copolímeros de tres o más comonomeros (por ejemplo, incluyendo los comonomeros primero y segundo). Se dan a conocer dispersantes en la patente estadounidense n.º 6.844.293; la patente estadounidense n.º 6.855.763; la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005/0090603; la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2005/0101724; la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2002/0099131; el documento EP 1168916; y el documento WO99/18788.

El primer comonomero puede ser un oxiácido  $\alpha,\beta$ -insaturado, un anhídrido u otro derivado del mismo. Sin limitación, los ejemplos de los primeros comonomeros adecuados incluyen ácido fumárico, ácido y anhídrido maleico, y los ésteres, amidas e imidas derivados de los mismos; ácido y anhídrido itacónico y los correspondientes ésteres, amidas e imidas derivados de los mismos; ácidos acrílico y metacrílico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de los mismos; ácido vinilfosfónico y los correspondientes ésteres y amidas derivados de los mismos; ácido etilensulfónico y los ésteres y amidas derivados de los mismos; acrilamido-metilpropilsulfonato; o combinaciones de los mismos.

El segundo comonomero puede ser un compuesto olefínico que contiene uno o más dobles enlaces polimerizables o un derivado del mismo. Sin limitación, los ejemplos de los segundos comonomeros incluyen estireno y alquil y halo-derivados del mismo; éteres y ésteres de vinilo;  $\alpha$ -olefinas, olefinas internas, olefinas cíclicas, (o bien exocíclicas o bien endocíclicas); alcoholes alílicos y sus correspondientes derivados de éster; éteres alílicos; compuestos de halo alílicos; compuestos de arilo alílicos; amidas de vinilo; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; o combinaciones de los mismos.

Los dispersantes son sales o derivados solubles en agua o dispersables en agua del copolímero alternante. En una realización, los dispersantes son sales aceptables en agricultura o derivados solubles en agua aceptables en agricultura del copolímero alternante. Los dispersantes son solubles o dispersables en agua. En una realización, las sales adecuadas incluyen las obtenidas haciendo reaccionar grupos colgantes del copolímero (por ejemplo, ácidos y derivados ácidos o anhídridos y ésteres) con reactivos básicos (por ejemplo, hidróxidos, óxidos, carbonatos y alcóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y compuestos de nitrógeno básico, azufre y fósforo tales como amoniaco, aminas, sulfatos y fosfatos).

En una realización, el copolímero alternante tiene un peso molecular de desde 1.000 Daltons hasta 90.000 Daltons, alternativamente de desde 1.000 Daltons hasta 30.000 Daltons, y alternativamente de desde 1.000 Daltons hasta 10.000 Daltons.

La formulación puede contener cualquier cantidad del dispersante adecuada para dispersar el componente activo ligeramente soluble en agua deseado. En una realización, la formulación contiene desde aproximadamente el 0,5% p/p hasta aproximadamente el 6,0% p/p de dispersante, de manera alternativa desde aproximadamente el 0,5% p/p hasta aproximadamente el 2,0% p/p de dispersante, y de manera alternativa aproximadamente el 2,0% p/p de dispersante. En otras realizaciones de la presente invención, la formulación puede contener más de un dispersante. Un segundo dispersante puede denominarse codispersante.

Sin limitación, algunos ejemplos comerciales de dispersantes adecuados son el dispersante TERSPERSE® 2700, el dispersante TERSPERSE® 2735, el dispersante TERSPERSE® 2425, el dispersante TERSPERSE® 2200 y la resina SMA-1000 MA. El dispersante TERSPERSE® 2700 es un copolímero de estireno/ácido metacrílico que está disponible comercialmente de Huntsman Corporation of The Woodlands, TX. El dispersante TERSPERSE® 2735 es un copolímero de estireno/ácido metacrílico que está disponible comercialmente de Huntsman Corporation of The

Woodlands, TX. El dispersante TERSPERSE® 2425 es un polímero condensado del formaldehído de alquilnaftalenosulfonato que está disponible comercialmente de Huntsman Corporation of The Woodlands, TX. El dispersante TERSPERSE® 2200 es un copolímero ácido de éster de arilfenoletoxifosfato que está disponible comercialmente de Huntsman Corporation of The Woodlands, TX. La resina SMA-1000 MA es un copolímero de estireno-anhídrido maleico-ácido ámico que está disponible comercialmente de Sartomer Company, Inc. de Exton, PA.

En una realización, la formulación de mezcla base se dispersa en un medio acuoso mediante cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la formulación puede dispersarse mediante agitación, mezclado, combinación y similares. Las realizaciones de la presente invención pueden dispersarse en un medio a base de aceite.

En una realización alternativa, la formulación también puede incluir un agente humectante tensioactivo. Puede usarse cualquier agente humectante tensioactivo adecuado que sea adecuado para una aplicación agroquímica. Sin limitación, los ejemplos de agentes humectantes tensioactivos incluyen un alquilpolisacárido, un derivado de mono o dialquilsulfosuccinato, un tensioactivo de alcoxilato de alcohol no iónico, y un tensioactivo aniónico tal como un sulfonato de alquilbenceno. La formulación acuosa puede contener cualquier cantidad del agente humectante tensioactivo adecuada para facilitar la dilución. En una realización, la formulación acuosa contiene desde aproximadamente el 0,5% p/p hasta aproximadamente el 2,5% p/p del agente humectante tensioactivo.

En una realización alternativa, la formulación contiene un adyuvante. Ha de entenderse que un adyuvante se refiere a un aditivo complementario en una mezcla que contribuye a la eficacia del componente primario. En una realización, el adyuvante es un adyuvante a base de aceite. Puede usarse cualquier adyuvante a base de aceite adecuado para su uso en aplicaciones agroquímicas. Sin limitación, los ejemplos de adyuvantes a base de aceite adecuados incluyen aceites para cultivo, concentrados de aceite para cultivo, aceites vegetales, aceites vegetales modificados, o combinaciones de los mismos. La formulación puede contener cualquier cantidad de adyuvante a base de aceite adecuado para un uso deseado. En algunas realizaciones, el adyuvante a base de aceite facilita la eficacia del componente activo ligeramente soluble en agua. En una realización, la formulación contiene desde aproximadamente el 1,0% p/p hasta aproximadamente el 15,0% p/p de adyuvante. Otros ejemplos de adyuvantes (por ejemplo, no a base de aceite) incluyen adyuvantes tensioactivos, adyuvantes a base de silicio, adyuvantes adhesivos, adyuvantes diluyentes, tensioactivos penetrantes en plantas, adyuvantes de agentes de compatibilidad, adyuvantes de control minerales, adyuvantes retardadores de deriva, adyuvantes de agentes desespumantes, adyuvantes espesantes, adyuvantes disolventes y adyuvantes basados en fertilizante. Sin limitación, los ejemplos de adyuvantes tensioactivos incluyen tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos. En una realización, el adyuvante tensioactivo es un tensioactivo no iónico. Además, sin limitación, los ejemplos de adyuvantes a base de silicio incluyen poliéter-silicio (por ejemplo, soluble en agua) y alquil-silicio (por ejemplo, soluble en aceite). Además, los adyuvantes basados en fertilizante incluyen fertilizantes líquidos a base de nitrógeno tales como sulfato de amonio y sulfonato de amonio.

En otras realizaciones alternativas, la formulación también puede contener adyuvantes de formulación. Sin limitación, los ejemplos de adyuvantes de formulación adecuados incluyen anticongelante, colorantes, agentes espesantes, conservantes, agentes antiespumantes, estabilizadores frente a ultravioleta y agentes de ajuste del pH. La formulación puede contener cualquier cantidad de los adyuvantes de formulación adecuados para una aplicación deseada. En una realización, la formulación puede contener desde aproximadamente el 0,1% p/p hasta aproximadamente el 10,0% p/p de los adyuvantes de formulación.

Un resultado inesperado de la formulación que comprende el dispersante con un componente ligeramente soluble en agua es que la formulación es estable. Además, la maduración de Ostwald se reduce o se elimina completamente. En algunas realizaciones, la formulación puede almacenarse a temperatura ambiente durante un año o más sin crecimiento de cristales observado. Un resultado inesperado adicional es que las realizaciones no incluyen un agente acidificante. En realizaciones alternativas, puede incluirse un agente acidificante en la formulación.

Ha de entenderse que la tecnología puede ser eficaz tanto durante la aplicación de la pulverización, así como en un producto concentrado. La invención en el presente documento puede proporcionar propiedades de herbicida más favorables que las formulaciones anteriores.

Para ilustrar adicionalmente diversas realizaciones alternativas de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

Los ejemplos 1-4 en la tabla 1 muestran formulaciones de SC que no muestran maduración de Ostwald.

Tabla 1

Componentes	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Ácido 2,4-D, técn.	40,7	40,7	48,4	48,4

Humectante NANSA® HS90/S	0,9	0,9	1,1	1,1
Dispersante TERPERSE® 2700	1,1	1,1	1,3	1,3
Etilenglicol	4,4	4,4	5,2	5,2
Espesante de goma xantana	0,2	0,2	0,1	0,1
Conservante PROXEL® GXL	0,2	0,2	0,1	0,1
Aceite EXXSOL® D-130	-	6,0	-	6,0
Agua	52,5	46,5	43,8	37,8
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0
Maduración de Ostwald después de 45 días:	No	No	No	No

El tensioactivo NANSA® HS90/S es un agente humectante disponible comercialmente de Huntsman Corporation. EXXSOL® D-130 es un adyuvante a base de aceite disponible comercialmente de ExxonMobil Corporation. El conservante PROXEL® GXL está disponible comercialmente de Avecia Biologics Limited de Billingham, RU. Los SC en los ejemplos 1-4 se prepararon moliendo una suspensión que tenía el 55,0% p/p de componente activo y el 36,4% p/p de agua con el humectante, el dispersante y glicol. Se hizo pasar esta suspensión a través de un molino de medios. Tras una reducción del tamaño de partícula, se dejó la mezcla base con el espesante y el conservante y agua hasta la carga objetivo de la formulación de SC final.

Los siguientes experimentos (ejemplos 5-9 en la tabla 2) se realizaron para demostrar que muchos dispersantes comunes no impiden la maduración de Ostwald de los herbicidas en formulaciones de SC.

Las siguientes cinco formulaciones (ejemplos 5-9, tabla 2) que contienen un herbicida, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (ácido 2,4-D) se prepararon usando dispersantes comerciales estructuralmente diversos. Se intentó la preparación de una formulación (ejemplo 5) en la que se omitió intencionadamente el dispersante. La tabla 2 muestra la composición de las cinco formulaciones. Se comprobó cada formulación mediante el microscopio óptico para determinar signos de crecimiento de cristal después de 45 días de almacenamiento a temperatura ambiente. Las muestras se designaron 8470-7A, 8470-7B, 8470-7C, 8470-7D, 8470-7E. Todas las cantidades se dan en gramos. Las muestras se prepararon combinando el agua, glicol, agente humectante y dispersante seguido por agitación para formar una disolución. A esta disolución se le añadió el componente activo, el herbicida de ácido 2,4-D, que formó una suspensión. Se molió previamente la suspensión con una mezcladora de alta cizalladura para deshacer cualquier grumo grande de herbicida de ácido 2,4-D, luego se molió con un molino de medios Eiger Mini-100 hasta obtener una mediana de tamaño de partícula final de aproximadamente tres micrómetros. Se usó un 1,0 mm de medios de vidrio en el molino Eiger. Tal como se indica en la tabla a continuación, se observó que tres formulaciones del herbicida de ácido 2,4-D, obtenidas con dispersantes comerciales convencionales, experimentaban crecimiento de cristales fácilmente (es decir maduración de Ostwald) durante el almacenamiento a temperaturas de laboratorio ambientales. El crecimiento de cristales fue fácilmente evidente cuando las muestras se observaron mediante el microscopio óptico. La figura 1 muestra el crecimiento de cristales para el ejemplo 9. Los dispersantes TERPERSE® y los tensioactivos SURFONIC® están disponibles comercialmente de Huntsman Corporation en The Woodlands, Texas.

Tabla 2

Componente de formulación	Ej. 5 8470-7A	Ej. 6 8470-7B	Ej. 7 8470-7C	Ej. 8 8470-7D	Ej. 9 8470-7E	Función
Ácido 2,4-D, técnico	165	165	165	165	165	Componente activo
Agua desionizada	113,7	104,7	104,7	104,7	104,7	Diluyente
Dodecilmecenosulfonato de sodio	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	Agente humectante
Etilenglicol	17,7	17,7	17,7	17,7	17,7	Agente anticongelante
Dispersante TERPERSE® 2425	0	9	0	0	0	Dispersante
Dispersante TERPERSE® 2500	0	0	9	0	0	Dispersante
Dispersante TERPERSE® 2200	0	0	0	9	0	Dispersante
Tensioactivo SURFONIC® POA P104	0	0	0	0	9	Dispersante
Maduración de Ostwald después de 45 días:	Sin datos	Ligero	Sí	Sí	Sí	
Observaciones	La	Dio como	Buena	Buena	Buena	

	formulación no pudo procesarse	resultado alta viscosidad	viscosidad	viscosidad	viscosidad	
--	--------------------------------------	---------------------------------	------------	------------	------------	--

Los siguientes ejemplos 10 y 11 describen dispersantes poliméricos alternativos (alternativos a los dispersantes TERSPERSE® 2700) que son igualmente eficaces en la prevención de la maduración de Ostwald con herbicidas de ácido 2,4-D. En primer lugar se produce la síntesis de dispersante polimérico, seguido por la preparación de un concentrado de 2,4-D en suspensión.

Síntesis del dispersante 8590-4A polimérico. A una disolución de AMPS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico), 35 gramos, estireno, 15 gramos, isopropanol, 75 gramos, y agua, 15 gramos, calentada hasta 70°C bajo una corriente de nitrógeno lenta y agitada, se le añadió una disolución al 25% de persulfato de sodio en agua, 10 gramos, a lo largo de un periodo de 5 horas. Se enfrió la mezcla de reacción y se retiraron el isopropanol y el agua a presión reducida. Se disolvió el sólido crujiente blanco residual en agua, 100 gramos, y se neutralizó cuidadosamente con disolución saturada de carbonato de sodio, 39 gramos, a pH 7. El resultado fue un líquido tostado, aproximadamente el 35% de sólidos en peso.

Ejemplo 10: Preparación de fenoxiácido SC, 8590-5B. En primer lugar, se preparó una disolución de dispersante polimérico 8590-4A, 12 gramos, alquilbencenosulfonato de sodio, 3,75 gramos, propilenglicol, 15 gramos, y agua, 119,25 gramos. A esta disolución se le añadió ácido 2,4-D, 150 gramos. Se molió esta suspensión durante 6 minutos a 2500 rpm para dar una mediana de tamaño de partícula final de aproximadamente cuatro micrómetros usando un molino de medios Eiger mini-100 con 1,0 mm de medios de vidrio. A 250 gramos de esta suspensión se le añadieron 28 gramos de una premezcla de estabilizador preparada a partir de una parte de goma xantana, una parte del conservante PROXEL® GXL y 98 partes de agua. Se almacenó la muestra a temperatura ambiente durante 57 días, entonces se observó mediante microscopía óptica para detectar signos de maduración de Ostwald, pero no se encontró crecimiento de cristales.

Ejemplo 11: Ejemplo adicional del uso de un copolímero alternante para preparar un SC de fenoxiácido. A una disolución preparada a partir de alquilbencenosulfonato de sodio, 3 gramos, propilenglicol, 12 gramos, agua, 105 gramos y resina SMA® 1000 MA, se le añadieron 15 gramos (disponibles de Sartomer Company, Warrington, PA, 18976), de ácido 2,4-D, 165 gramos. Se molió en húmedo esta suspensión gruesa usando un molino de medios Eiger mini-100, que funcionó a 2000 rpm durante 12 minutos, usando 1,0 mm de medios de vidrio. El resultado fue una suspensión blanca fina, 250 gramos, a la que se añadieron 28 gramos de una premezcla de conservante de goma xantana/PROXEL® GXL para reducir la tasa de sedimentación. Después de 15 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, no fue evidente ningún signo de maduración de Ostwald, cuando se observó una muestra mediante el microscopio óptico (véase la figura 2). La figura 2 debe observarse en comparación con la figura 1, que es la formulación del ejemplo 9. Tanto la figura 1 y como la figura 2 son fotografías del microscopio óptico tomadas a una ampliación de 200X. La figura 2 muestra los componentes activos sólidos todavía de forma amorfa y ampliamente dispersados a través de la mezcla. La figura 1 muestra los efectos de la maduración de Ostwald sobre los componentes activos sólidos. En la figura 1 los componentes activos han formado cristales grandes en la mezcla. Estos cristales grandes disminuyen la eficacia de la formulación y crean problemas de aplicación tales como sedimentación en el tanque y obstrucción de los sistemas de pulverización.

Los ejemplos 12, 13, y 14 son ejemplos de formulación de un fenoxiácido en combinación con un segundo componente activo en un concentrado en suspensión. El ejemplo 12 demuestra un SC de 2,4-D más clopiralid con los componentes de la tabla 3. Clopiralid es ácido 3,6-dicloropicolínico. La arcilla de bentonita se vende con el nombre comercial Volclay HPM-20 y está disponible comercialmente de American Colloid Company of Arlington Heights, IL.

Tabla 3: Parte A: Preparación de mezcla base para el ejemplo 12

Componente	Porcentaje en p/p	Gramos	Función
Ácido 2,4-D, técnico	35,8	179,2	Componente activo
Clopiralid, técnico	6,91	34,5	Componente activo
Dispersante TERSPERSE® 2735	3,9	19,5	Dispersante para 2,4-D
Dispersante TERSPERSE® 2425	0,91	4,6	Codispersante para clopiralid
Étilenglicol	7,84	39,2	Agente anticongelante
Volclay HPM-20, premezcla de suspensión al 10%	13	65,1	Estabilizador de suspensión
Alquilbencenosulfonato de sodio	1,56	7,8	Agente humectante
Agua	30	150	diluyente



## ES 2 692 427 T3

Procedimiento: Se combinaron entre sí los componentes anteriores, luego se molieron durante ocho minutos a 2500 rpm en un molino de medios Eiger mini-100 usando 1,0 mm de medios de vidrio. Rendimiento: 404 gramos.

- 5 Parte B: Adición de estabilizador de xantana a mezcla base. Usando una mezcladora de cizalladura media, se combinó cuidadosamente la mezcla base de la parte A con una disolución de goma xantana hidratada, conservante y agua, tal como se indica en la tabla a continuación.

Tabla 4: Parte B: Adición de estabilizador de xantana a mezcla base.

10

Componente	Porcentaje en p/p	Gramos
Mezcla base	61,4	404
Agua	38,26	252
Goma xantana	0,17	1,12
Conservante PROXEL® GXL	0,17	1,12

El ejemplo 13 muestra un concentrado en suspensión de 2,4-D + ácido glifosato. Los componentes del ejemplo 13 están en la tabla 5.

15

Tabla 5: Parte A: Preparación de mezcla base para el ejemplo 13

Mezcla base 8511-71A	Componente	Porcentaje en p/p	Gramos	Función
	Ácido glifosato, técnico	19	57	Componente activo
	Ácido 2,4-D, técnico	31	93	Componente activo
	Dispersante TERSPERSE® 2735	4	12	Dispersante
	Dispersante TERSPERSE® 2425	1	3	Codispersante
	Alquilbencenosulfonato de sodio	1,2	3,6	Agente humectante
	Premezcla de suspensión Volclay HPM-20	0,2	0,6	Adyuvante de suspensión
	Etilenglicol	4	12	Anticongelante
	Agua	39,6	118,8	diluyente

Se combinaron entre sí los componentes anteriores, luego se molieron durante cinco minutos a 2500 rpm en un molino de medios Eiger mini-100 usando 1,0 mm de medios de vidrio.

20

Se añadieron noventa y tres (93) partes (250 gramos) de mezcla base 8511-71A a 7 partes (18,8 gramos) de estabilizador de xantana al 1% de la tabla 4, luego se mezclaron completamente.

25

El ejemplo 14 muestra un concentrado en suspensión de ácido 2,4-D + propanilo. Los componentes del ejemplo 14 están en la tabla 6.

Tabla 6: Parte A: Preparación de mezcla base para el ejemplo 14

Mezcla base 8590-28A	Componente	Porcentaje en p/p	Gramos	Función
	Propanilo, técnico	20	60	Componente activo
	Ácido 2,4-D, técnico	30	90	Componente activo
	Dispersante TERSPERSE® 2735	3	9	Dispersante
	Dispersante TERSPERSE® 2200	0,7	2,1	Codispersante
	Alquilbencenosulfonato de sodio	1	3	Agente humectante
	Propilenglicol	6	18	Agente anticongelante
	Agua	39,3	117,9	Diluyente

30

Se combinaron entre sí los componentes anteriores, luego se molieron durante seis minutos a 2500 rpm en un molino de medios Eiger mini-100 usando 1,0 mm de medios de vidrio. El rendimiento de la mezcla base fue de 250 gramos.

## ES 2 692 427 T3

A la mezcla base anterior se le añadió una disolución al 1,66% del estabilizador de xantana hidratado de la tabla 4, 20 gramos, agua, 8 gramos, y conservante PROXEL® GXL, 0,04 gramos, luego se mezcló completamente.

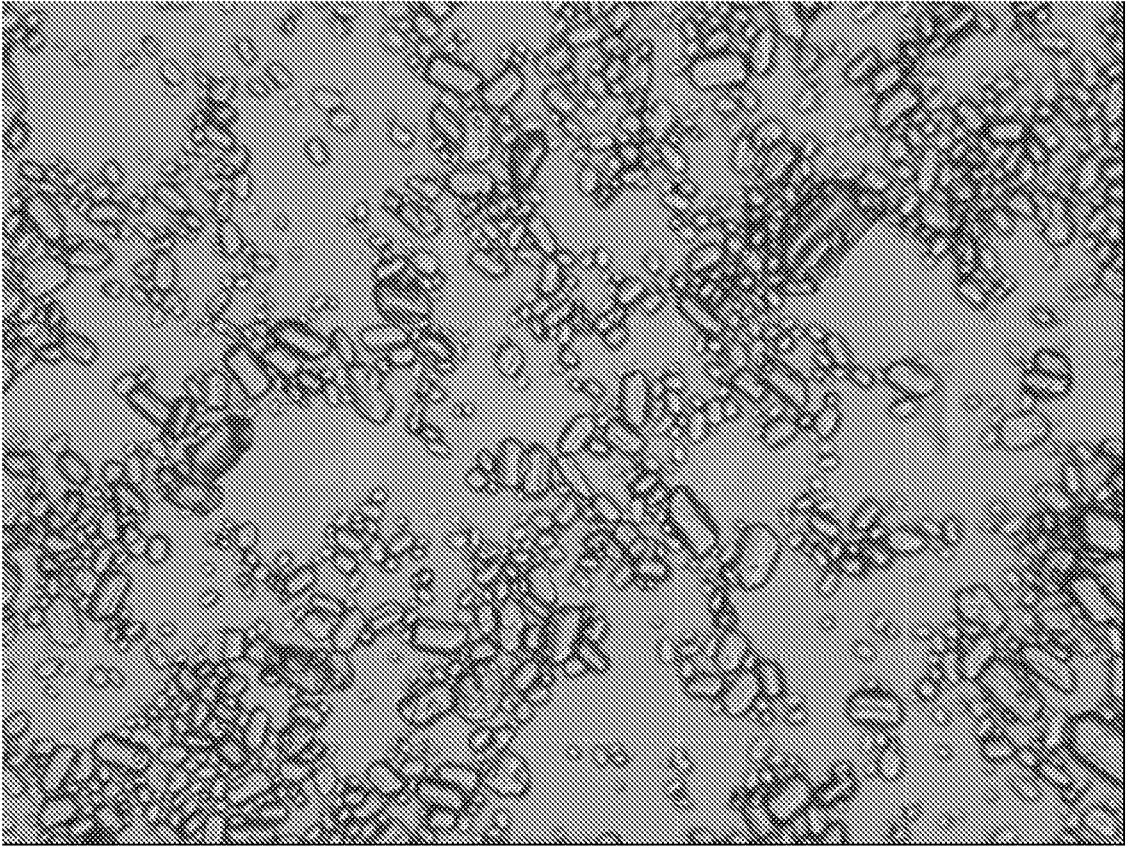
5 Resultados de las pruebas de almacenamiento de los ejemplos 12-14 anteriores. No pudo observarse crecimiento de cristales al microscopio óptico en ninguna de las formulaciones que tenían más de un componente activo (ejemplos 12-14) anterior después de 8 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente, lo que demuestra la eficacia de la invención en el control de la maduración de Ostwald.

10 El ejemplo 15 usa ácido de picloram como componente activo en lugar de un herbicida de fenoxilo. Se preparó una disolución de agua, 147 gramos, etilenglicol, 21 gramos, alquilbencenosulfonato de sodio, 3 gramos, y resina SMA® 1000 MA, 9 gramos. A esta disolución, se le añadió picloram técnico, 120 gramos, y el picloram se dispersó usando un homogeneizador de rotor-estator de alta cizalladura Silverson. Se molió esta suspensión hasta obtener una mediana de tamaño de partícula final de 4 micrómetros usando un molino Eiger mini-100, que funcionó a 2500 rpm durante 6 minutos, y usando 1,0 mm de medios de vidrio. Se diluyó el producto fino, blanco lechoso con 29,9 gramos de una disolución de goma xantana al 1,66% en agua, lo que condujo a una concentración final de ácido picloram del 36% en peso. Se observó la muestra mediante el microscopio óptico después de 45 días de almacenamiento y no se observó evidencia de maduración de Ostwald.

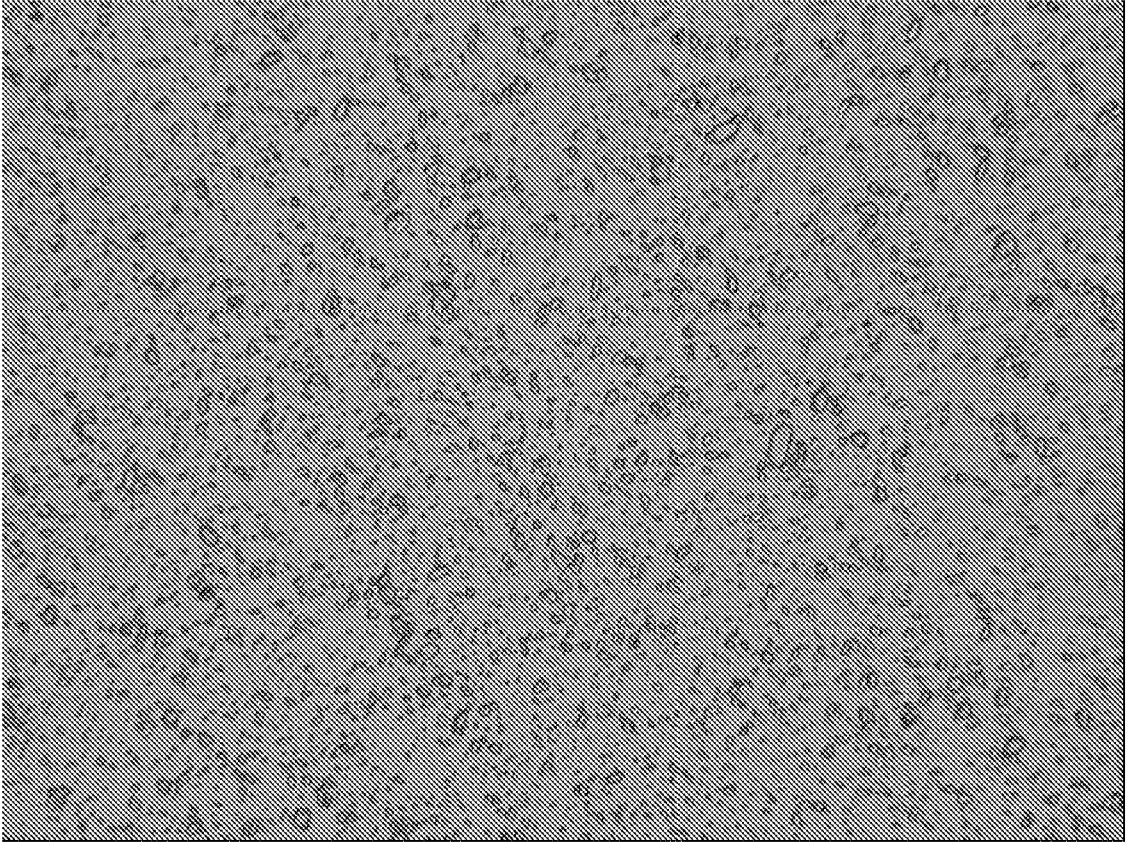
**REIVINDICACIONES**

1. Método para formular una formulación agrícola que comprende:
- 5 proporcionar un componente ligeramente soluble en agua que es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos y un dispersante que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que el copolímero alternante tiene un peso molecular de desde 1.000 Daltons hasta 90.000 Daltons.
- 15 3. Método según la reivindicación 1, en el que la formulación agroquímica comprende más de un dispersante.
4. Método según la reivindicación 1, que comprende además dispersar la formulación agrícola en un medio acuoso para formar una suspensión diluida del herbicida de fenoxilo ligeramente soluble en agua.
- 20 5. Método según la reivindicación 1, que comprende además pulverizar la formulación agrícola.
6. Composición agroquímica que comprende:
- 25 un componente ligeramente soluble en agua que es ácido 2,4-diclorofenoxiacético; ácido 2,4-diclorofenoxipropiónico; ácido 2,4-diclorofenoxibutírico; ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético; ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico; ácido 2-metil-4-clorofenoxibutírico; o combinaciones de los mismos; y un dispersante que es un copolímero de estireno/ácido metacrílico alternante.
- 30 7. Composición según la reivindicación 6, en el que la composición comprende desde el 1% p/p hasta el 65% p/p de componente ligeramente soluble en agua.
8. Composición según la reivindicación 6, en la que la composición comprende un concentrado en suspensión acuosa o formulación de suspoemulsión.

35



**FIG. 1**



**FIG 2**