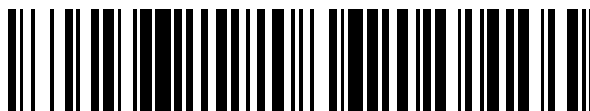


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 662**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 39/04** (2006.01)

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.08.2013 PCT/US2013/057490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14039379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2013 E 13835793 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 2908645**

54 Título: **Composiciones y métodos para mejorar la compatibilidad de las sales de herbicidas solubles en agua**

30 Prioridad:

**04.09.2012 US 201261696351 P**

**19.12.2012 US 201261739364 P**

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

**03.07.2019**

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES LLC (50.0%)**

**9330 Zionsville Road**

**Indianapolis, IN 46268, US y**

**AKZO NOBEL SURFACE CHEMISTRY LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ALEXANDER, MARK;**

**AUSTIN, ANNE;**

**KENNEDY, ALEX;**

**LIU, LEI;**

**RODRIGUES, KLIN A. y**

**TANK, HOLGER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 718 662 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

Composiciones y métodos para mejorar la compatibilidad de las sales de herbicidas solubles en agua

## Antecedentes

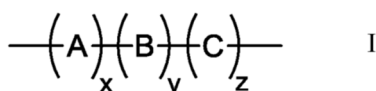
5 Las formulaciones de concentrados acuosos de productos químicos plaguicidas y modificadores del crecimiento de las plantas se utilizan ampliamente en áreas agrícolas, industriales, recreativas y residenciales en todo el mundo. Los ingredientes activos de dichos concentrados contienen frecuentemente grupos funcionales ácidos como los ácidos carboxílicos o fosfónicos, más comúnmente en forma de sus sales solubles en agua. Un concentrado acuoso es esencialmente una solución de un ingrediente activo en agua a una concentración relativamente alta, destinado a ser diluido en agua antes de aplicarse por pulverización u otros medios. Normalmente, un concentrado acuoso se diluye en aproximadamente 10 a 500 veces su propio volumen de agua antes de la aplicación.

10 En el mercado actual de agroquímicos, con la continua demanda de una mayor productividad, es cada vez más común combinar más de un producto formulado en un tanque de pulverización para lograr el espectro óptimo de control, eficacia y eficiencia de entrega de los productos. Al hacer esto, sin embargo, se pueden producir incompatibilidades entre productos del tanque de pulverización cuando los componentes de una mezcla o solución del tanque de pulverización interactúan química o físicamente para causar un efecto adverso en la estabilidad, homogeneidad u otras propiedades de la mezcla del tanque de pulverización que reducirían la efectividad del producto de pulverización aplicado. La incompatibilidad de una mezcla o una solución del tanque de pulverización puede manifestarse físicamente a través de la formación de precipitados cristalinos, espuma superficial, gotas de aceite, gels, espuma excesiva o grumos de materia sólida, y puede dar como resultado la obstrucción de las boquillas o de las mallas de pulverización.

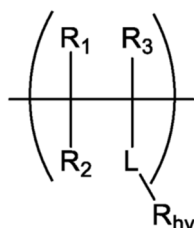
15 Las mezclas o las soluciones plaguicidas acuosas compatibles se definen como aquellas mezclas o soluciones que, cuando se forman por la combinación o mezcla de uno o más productos plaguicidas y/u otros ingredientes utilizados comúnmente, dan como resultado un líquido homogéneo con poca o ninguna precipitación de sólidos o separación de fases, y la retención de su plena eficacia biológica. Los agentes y los métodos para mejorar la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que contienen sales solubles en agua de 2,4-D o una mezcla de dichas sales y glifosato se han descrito en los documentos WO 2008/069826 A1 y WO 2012/027349 A1, respectivamente.

## Compendio

20 Un método para mejorar la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que contienen una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico, uno o más cationes inorgánicos seleccionados del grupo formado por  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  o uno, o más cationes orgánicos de amonio seleccionados del grupo que consiste en monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), y cationes hechos a partir de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o de mezclas de las mismas y opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, incluye la adición a la solución acuosa de herbicida de uno o más inhibidores de cristalización poliméricos preparados mediante la copolimerización de dos monómeros, incluidos un monómero A y un monómero B, y opcionalmente un monómero C, que proporcionan las partes A, B y C, como se muestra en la estructura I



donde en dicha estructura A es



40 donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son independientemente H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  o  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , L es un grupo de enlace que comprende  $\text{---C(=O)O---}$ ,  $\text{---C(=O)N---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---O---}$ ,  $\text{---O---C(=O)---}$  o un enlace directo, y  $\text{R}_{hy}$  es hidrofóbico y comprende un alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o sus derivados alcoxilados; B se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y/o sus sales; y C es opcional y se

obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido sulfónico o monómero de ácido fosfónico etilénicamente insaturado y/o sus sales, en donde el inhibidor de cristalización polimérico tiene una arquitectura aleatoria, de bloques o en forma de estrella.

5 Además, también se proporciona una solución acuosa de herbicida de compatibilidad mejorada que incluye una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico, uno o más de los cationes antes mencionados, opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, y uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de la estructura I.

Por otra parte, también se proporciona una composición seca de herbicida que incluye una sal soluble en agua de 2,4 D o una sal soluble en agua de glifosato, uno o más de los cationes inorgánicos antes mencionados, opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, y uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de la estructura I.

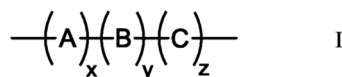
10 **Descripción detallada**

Se proporcionan soluciones herbicidas acuosas que contienen una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico, uno o más cationes inorgánicos, tal como se definió anteriormente, y opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes y los métodos para crear tales soluciones. Las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria han mejorado la compatibilidad con las soluciones herbicidas acuosas conocidas anteriormente, incluidos los  
15 componentes enumerados. Las soluciones herbicidas acuosas como se describió en la presente memoria contienen un inhibidor de cristalización polimérico que actúa como agente compatibilizante. Los inhibidores de cristalización poliméricos son especialmente útiles cuando están presentes cationes inorgánicos u orgánicos de amonio, y proporcionan compatibilidad sin necesidad de elevar el pH de la solución.

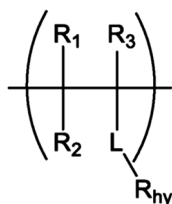
Se sabe que las soluciones acuosas de sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico, como las sales de 2,4-D, pueden tener problemas de compatibilidad que llevan a la formación de sólidos precipitados en condiciones en las que la concentración equivalente de ácido (ae, por su sigla en inglés) es de aproximadamente 0,3 por ciento en peso o superior, el pH es de aproximadamente 6 o inferior, y hay una concentración suficiente de cationes inorgánicos tales como, por ejemplo,  $K^+$ ,  $N^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ . Las condiciones exactas necesarias para la formación de sólidos precipitados a partir de estas soluciones de sales 2,4-D también dependerán de la temperatura y la dureza del agua utilizada, y de la composición y las concentraciones reales de los componentes en la solución. Por ejemplo, una mezcla de tanque de pulverización hecha de concentrados de herbicida DMA<sup>®</sup>-6 (Dow AgroSciences LLC, Indianápolis, IN; solución salina de 2,4-D dimetilamonio con un pH de aproximadamente 7) a una proporción de 800 g ae/hectárea y herbicida Roundup WeatherMax<sup>®</sup> (Monsanto, St. Louis, MO; solución salina de glifosato potásico con un pH de aproximadamente 4,7) a 840 g ae/hectárea y un volumen de pulverización de unos 47 litros/hectárea tendría un pH de aproximadamente 5 y sería incompatible, y daría lugar a una formación significativa de sólidos.

La práctica común de añadir sulfato de amonio a las mezclas de pulverización herbicidas acuosas que contienen glifosato para mejorar el rendimiento del herbicida también puede dar lugar a problemas de compatibilidad. Por ejemplo, si un herbicida como el 2,4-D dimetilamonio (DMA) está presente en una mezcla para pulverización que contiene glifosato al que se ha añadido sulfato de amonio, puede producirse la cristalización de sólidos si el pH y la concentración de 2,4-D se encuentran en los intervalos que se describen en esta memoria.

Se proporcionan los métodos para mejorar la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que contienen al menos una de las sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico, uno o más cationes inorgánicos según se definió anteriormente y, opcionalmente,  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, incluida la adición a la solución acuosa de herbicida de uno o más inhibidores de cristalización poliméricos preparados mediante la copolimerización de dos monómeros, incluidos un monómero A y un monómero B, y opcionalmente de un monómero C, que contienen las partes A, B y C de acuerdo con la Fórmula I



en donde A es



45 y  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son independientemente H,  $CH_3$ , COOH o  $CH_2COOH$ , L es un grupo de enlace que comprende  $\text{---}C(=O)\text{---}O\text{---}$ ,  $\text{---}C(=O)\text{---}N\text{---}$ ,  $\text{---}CH_2\text{---}$ ,  $\text{---}O\text{---}$ ,  $\text{---}O\text{---}C(=O)\text{---}$ , o un enlace directo, y  $R_{ny}$  es hidrofóbico y comprende un alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o sus derivados alcoxlados.  $R_{ny}$  es preferiblemente aromático

y es naftalina, naftalina etoxilada, fenilo, fenilo etoxilado, bencilo o bencilo etoxilado. Sin embargo,  $R_{hy}$  puede ser alifático o alifático alcoxlado tal como un grupo lineal o ramificado de  $C_1$  al grupo  $C_{22}$ .

Los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I generalmente se preparan por copolimerización de dos monómeros que incluyen un monómero A y un monómero B, y opcionalmente incluye un monómero C, que proporcionan las partes A, B y C como se muestra en la Fórmula I. Para los fines de esta aplicación, un monómero se define como un resto etilénicamente insaturado que puede polimerizarse con iniciadores de radicales libres. El inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I tendrá preferiblemente de 5 a 80% en moles de A y de 0 a 25% en moles de C, siendo el resto la parte B. El inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I tendrá preferiblemente de 10 a 70% en moles de A y de 2 a 20% en moles de C, siendo el resto la parte B. El inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I tendrá preferiblemente de 15 a 50% en moles de A y de 5 a 15% en moles de C, siendo el resto la parte B. Se entiende que las cantidades molares de monómero A, B y C (si se usan) sumarían el 100%.

El resto hidrofóbico,  $R_{hy}$ , puede incorporarse a los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I mediante la polimerización de uno o más del monómero A, que puede seleccionarse a partir de estireno, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo etoxilado, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de behenilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, acrilamida de 2-etilhexilo, acrilamida de octilo, acrilamida de laurilo, acrilamida de estearilo, acrilamida de behenilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acetato de vinilo, 1-alilnaftaleno, 2-alilnaftaleno, 1-vinilnaftaleno, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, 3-metil estireno, 4-propil estireno, t-butil estireno, 4-ciclohexil estireno, 4-dodecil estireno, 2-etil-4-bencil estireno, 4-(fenilbutil) estireno y 2-vinilnaftaleno. Las combinaciones de monómeros hidrofóbicos también pueden utilizarse en la polimerización para proporcionar el componente A de Fórmula I.

El componente B de Fórmula I se obtiene a partir de la polimerización de un monómero B que puede ser un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y/o sus sales. Los monómeros carboxilados etilénicamente insaturados útiles para preparar los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido  $\alpha$ -cloroacrílico, ácido  $\alpha$ -cianoacrílico, ácido  $\beta$ -metil-acrílico (ácido crotónico), ácido  $\alpha$ -fenilacrílico, ácido  $\beta$ -acriloxipropiónico, ácido sórbico y ácido  $\alpha$ -clorosórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido p-cloro cinámico, ácido  $\beta$ -estirilacrílico (1-carboxi-4-fenil-1,3-butadieno), ácido itacónico, ácido maleico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido fumárico, tricarboxi etileno, ácido mucónico, ácido 2-acriloxipropiónico y ácido maleico. También se incluyen monómeros como el anhídrido maleico o la acrilamida que pueden formar un resto de ácido carboxílico. También se pueden utilizar combinaciones de monómeros carboxilados etilénicamente insaturados. En un aspecto, el monómero del ácido carboxílico etilénicamente insaturado es el ácido acrílico, el ácido maleico o el ácido metacrílico. En otro aspecto, el monómero del ácido sulfónico etilénicamente insaturado es el ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS).

El componente opcional C se obtiene a partir de la polimerización de un monómero C que puede ser un monómero de ácido sulfónico etilénicamente insaturado o un monómero de ácido fosfónico y/o sus sales. Ejemplos de monómeros de ácido sulfónico etilénicamente insaturado o monómeros de ácido fosfónico (monómero C) y sus sales incluyen ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, ácido 3-metacrilamido-2-hidroxi-propanosulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido 2-hidroxi-3-(2-propenilo)propanosulfónico, ácido 2-metil-2-propenil-sulfónico, acrilato de 3-sulfopropilo, metacrilato de 3-sulfopropilo, sulfometilacrilamida, sulfometilinetacrilamida, sulfonato sódico de estireno, 1-aliloxi-2-hidroxiopropano sulfonato de sodio, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido vinilsulfónico, metalilsulfonato sódico de estireno sulfonado, ácido aliloxibencenosulfónico, ácido vinilfosfónico, y otros. Cuando el estireno sulfonato sódico se utiliza como monómero C, entonces  $R_{hy}$  es preferiblemente aromático o aromático alcoxlado.

Los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I pueden incluir también sales alcalinas inorgánicas y sales de aminas orgánicas como derivados de los correspondientes grupos de ácido carboxílico, sulfónico y fosfónico unidos al polímero de Fórmula I. En algunos casos como, por ejemplo, en el caso de mejorar la compatibilidad de soluciones acuosas que contienen una sal 2,4-D soluble en agua, son útiles las sales de aminas orgánicas de los correspondientes grupos de ácido carboxílico, sulfónico y fosfónico unidos al polímero de Fórmula I. Las aminas orgánicas en forma de sus correspondientes cationes de amonio orgánicos se pueden seleccionar a partir de monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), y cationes hechos de dimetilaminopropilamina (DMAPA; N,N-dimetilpropano-1,3-diamina) y dietilentriamina (DETA; bis(2-aminoetil)amina) o sus mezclas.

Los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I se pueden preparar por procesos conocidos en la técnica tales como los descritos en la Patente estadounidense No. 5.650.473. El inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I puede ser de arquitectura aleatoria, de bloques o en forma de estrella. El inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I puede tener un peso molecular medio aproximadamente de 1000 a 20.000, y puede incluir derivados del mismo tales como, por ejemplo, sales de metales alcalinos tales como carboxilatos de sodio, sales de amonio orgánicas o sus derivados sulfonados. Los copolímeros de poliacrilato adecuados de Fórmula I incluyen, por ejemplo, Alcosperse® 725, 725-D, 747 y 747-D, y Armak 2092 que están disponibles comercialmente en Akzo Nobel Surface Chemistry LLC (Chicago, Illinois). Otros ejemplos de inhibidores de cristalización poliméricos útiles de Fórmula I con

las composiciones y métodos revelados aquí incluyen copolímeros de metacrilato de bencilo y ácido acrílico (p. ej., muestra 5472e en la Tabla 2) y copolímeros de estireno y ácido acrílico (p. ej., muestra 5472g en la Tabla 2).

5 Las sales solubles en agua de los ácidos ariloxialcanoicos aquí descritos incluyen, por ejemplo, el ácido 2,4-D (2,4-diclorofenoxiacético), 2,4-DB, diclorprop, mecoprop, MCPA y MCPB. Las sales solubles en agua de los ácidos ariloxialcanoicos incluyen las que contienen un catión de amonio orgánico como monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), y cationes hechos de dimetilaminopropilamina (DMAPA; N,N-dimetilpropano-1,3-diamina) y dietilentriamina (DETA; bis(2-aminoetil)amina) o sus mezclas. Las soluciones acuosas que contienen las sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico pueden incluir soluciones herbicidas para pulverización o concentrados de herbicidas.

Las sales solubles en agua de glifosato según se describe en la presente memoria incluyen aquellas sales en las que el catión se selecciona a partir de potasio, sodio y amonio, también amonio orgánico como, por ejemplo, isopropilamonio, dimetilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, trietanolamonio, colina y trimetilsulfonio catiónico y sus mezclas.

15 Los cationes inorgánicos descritos en la presente memoria son aquellos que, cuando están presentes en cantidades o concentraciones apreciables, pueden hacer que las soluciones acuosas de las sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico o de un ácido piridiloxialcanoico, que contienen opcionalmente glifosato, se vuelvan incompatibles y formen sólidos. Estos cationes inorgánicos incluyen, por ejemplo, cationes alcalinos metálicos, como el sodio y el potasio; cationes alcalinotérreos metálicos, como el calcio y el magnesio; cationes de metales de transición, como el manganeso, el cobre, el zinc y el hierro, y el amonio. Las soluciones acuosas que contienen sales solubles en agua de 2,4-D y glifosato a niveles de pH inferiores a aproximadamente 6,5 tienden a ser más incompatibles en presencia de concentraciones apreciables de cationes inorgánicos que las soluciones a niveles de pH superiores.

25 El término "concentración apreciable de cationes inorgánicos", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la concentración de cationes inorgánicos presentes en una solución acuosa, una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico y, opcionalmente,  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, que provocará la precipitación de sólidos procedentes de dicha solución, si se dan todas las demás condiciones necesarias para la incompatibilidad de la solución, por ejemplo, la composición y la concentración de sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico, sales solubles en agua de un ácido piridiloxialcanoico y/o sales solubles en agua de glifosato, y la temperatura, dureza y pH del agua. Por ejemplo, será incompatible una concentración de glifosato potásico de aproximadamente 0,8 por ciento en peso (wt%, por su sigla en inglés) en equivalente ácido (ae, por su sigla en inglés) o superior en una solución acuosa a temperatura ambiente que contiene más de un 0,8 por ciento en peso de DMA 2,4-D en base al "ae" y fabricada con agua con una dureza de 342 partes por millón (ppm) y un pH de aproximadamente 5. La compatibilidad de tal solución herbicida dependerá, además de los otros factores discutidos aquí, de la concentración total y la composición real de los cationes inorgánicos presentes en la solución.

35 Los ingredientes que pueden contribuir cationes inorgánicos a las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria pueden incluir productos o soluciones acuosas que contienen fertilizantes, micronutrientes, agua dura, ingredientes de coformulación, así como sales solubles en agua de glifosato que contienen cationes inorgánicos como, por ejemplo, potasio, sodio y amonio.

40 Los fertilizantes se incluyen opcionalmente en los métodos y composiciones que se describen en la presente memoria y pueden dispersarse o disolverse en agua, y pueden contener cationes inorgánicos como, por ejemplo, amonio y potasio, en cantidades suficientes como para causar problemas de incompatibilidad cuando se mezclan con una solución acuosa que contiene la sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico. La cantidad de fertilizante que puede incluirse opcionalmente en los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria es menor o igual al 16 por ciento. Otros ejemplos de cantidades de fertilizantes que pueden incluirse opcionalmente en los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria incluyen cantidades menores o iguales al 15 por ciento, menores o iguales al 14 por ciento, menores o iguales al 13 por ciento, menores o iguales al 12 por ciento, menores o iguales al 11 por ciento, menores o iguales al 10 por ciento, menores o iguales al 9 por ciento, menores o iguales al 8 por ciento, menores o iguales al 7 por ciento, menores o iguales al 6 por ciento, menores o iguales al 5 por ciento, menores o iguales al 4,5 por ciento, menores o iguales al 4 por ciento, menores o iguales al 3,5 por ciento, menores o iguales al 3 por ciento, menores o iguales al 2,5 por ciento, menores o iguales al 2 por ciento, menores o iguales al 1,5 por ciento, o menores o iguales al 1 por ciento.

55 Los fertilizantes pueden incluir sulfato de amonio (AMS), fosfato de amonio, nitrato de amonio, soluciones de nitrato de amonio y urea a las cuales se hace referencia comúnmente en la técnica como 28% N o UAN, tiosulfato de amonio, nitrato de potasio, fosfato de potasio, cloruro de potasio, carbonato de potasio y sus mezclas. Además de sus propiedades fertilizantes, el AMS y el UAN se utilizan comúnmente como coadyuvantes de pulverización o agentes acondicionadores de agua con tratamientos herbicidas de glifosato para mejorar la eficacia biológica. De esta forma, el AMS se mezcla a menudo con glifosato, y los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria pueden utilizarse para mejorar la compatibilidad cuando estas soluciones se combinan con soluciones herbicidas acuosas que contienen una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico.

Los micronutrientes útiles con los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria pueden incluir uno o más nutrientes esenciales para el crecimiento y la salud de las plantas que sólo se necesitan en cantidades muy pequeñas y pueden contener, entre otras cosas, uno o más cationes inorgánicos como, por ejemplo, los cationes de manganeso, cobre, hierro, molibdeno y zinc. Los micronutrientes pueden añadirse a las soluciones herbicidas acuosas para pulverización que contienen sales solubles en agua de un ácido ariloxialcanoico para una entrega económica en plantas de cultivo. Los problemas de compatibilidad de estas soluciones herbicidas acuosas para pulverización pueden producirse si las condiciones de incompatibilidad de estas soluciones existen como se describe en la presente memoria.

Los cationes orgánicos de amonio que pueden causar incompatibilidad en las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria, particularmente en concentrados y concentrados de premezcla, incluyen monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N- trimetiletanolamonio (colina) o sus mezclas.

Los ingredientes de coformulación útiles con los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria incluyen aquellos productos o ingredientes que contienen cationes inorgánicos y que pueden ser seleccionados de uno o más de los adyuvantes, agentes antiespumantes, agentes antimicrobianos, agentes amortiguadores, inhibidores de corrosión, agentes despumantes, agentes de deposición, dispersantes, colorantes, depresores del punto de congelación, agentes neutralizantes, auxiliares de penetración, agentes aislantes, agentes de control de la obtiene a partir de la pulverización, agentes de dispersión, estabilizadores, agentes adherentes, agentes adhesivos, auxiliares de suspensión, aditivos que modifican la viscosidad y agentes humectantes.

Los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria pueden utilizarse para mejorar la compatibilidad de soluciones herbicidas acuosas que contienen una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico, y opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes en las mezclas del tanque de pulverización, concentrados o concentrados de premezcla. En mezclas acuosas del tanque de pulverización, el inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I puede comprender, con respecto a la solución acuosa de herbicida de pulverización de compatibilidad mejorada, de 0,01 a 5 por ciento en peso, de 0,01 a 4 por ciento en peso, de 0,01 a 3 por ciento en peso, de 0,01 a 2 por ciento en peso, de 0,01 a 1 por ciento en peso, de 0,05 a 2 por ciento en peso, de 0,05 a 1 por ciento en peso, de 0,05 a 0,5 por ciento en peso, de 0,1 a 0,4 por ciento en peso, de 0,15 a 0,3 por ciento en peso, o de 0,15 a 0,25 por ciento en peso. En concentrados acuosos y en concentrados de premezcla acuosos, el inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I puede comprender, con respecto a la solución acuosa de herbicida de pulverización de compatibilidad mejorada, de 0,05 a 10 por ciento en peso, de 0,05 a 8 por ciento en peso, de 0,05 a 6 por ciento en peso, de 0,1 a 5 por ciento en peso, de 0,2 a 5 por ciento en peso, de 0,3 a 5 por ciento en peso, de 0,4 a 5 por ciento en peso, de 0,5 a 0,5 por ciento en peso, de 0,5 a 4 por ciento en peso, de 0,5 a 3 por ciento en peso, de 1 a 3 por ciento en peso o de 1,5 a 2,5 por ciento en peso.

En algunos casos los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria pueden contener iones inorgánicos que podrían causar o añadirse a la concentración de iones inorgánicos en una solución que cause incompatibilidad. En tales casos, el inhibidor de cristalización polimérico elegido deberá ser capaz de compatibilizar la concentración total de iones inorgánicos tras la adición del inhibidor de cristalización polimérico. Alternativamente, puede utilizarse un inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I que no contiene cationes inorgánicos como, por ejemplo, un copolímero de poliacrilato de Fórmula I donde los grupos carboxílicos están en el ácido o en la forma de sal de amonio orgánico. Tales inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I que no contienen cationes inorgánicos pueden ser particularmente útiles para mejorar la estabilidad de almacenamiento de concentrados herbicidas acuosos y concentrados de premezclas en condiciones de temperatura ambiente y subambiente.

Sin pretender limitarnos por la teoría, se cree que los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria mejoran la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas compuestas de una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico, una concentración adecuada de uno o más cationes inorgánicos y un pH de menos de aproximadamente 6,5 al evitar, o inhibir la cristalización o la precipitación de los sólidos. La eficacia relativa de los inhibidores de cristalización poliméricos para evitar la formación de estos sólidos puede estimarse si se mide el pH inicial de cristalización (OSPOC, por sus siglas en inglés) de los sólidos en un procedimiento de análisis de titulación. El OSPOC de una composición particular puede medirse al titular una solución de una sal de ácido ariloxialcanoico de un catión inorgánico como, por ejemplo, la sal de potasio de 2,4-D con un ácido fuerte como, por ejemplo, el ácido sulfúrico, hasta que los sólidos o los cristales empiecen a formarse a un valor de pH determinado (el OSPOC). Cuanto más bajo sea el OSPOC observado con el uso de cualquier inhibidor de cristalización polimérico determinado que se describe en la presente memoria, mejor será su rendimiento para evitar la cristalización y, por lo tanto, en la mejora de la compatibilidad de una solución acuosa de herbicida, tal como se describe en la presente memoria.

Alternativamente, la eficacia relativa de los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria para mejorar la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria puede determinarse al medir la Concentración Crítica de Cristalización (CCC) de la sal de ácido ariloxialcanoico de un catión inorgánico como, por ejemplo, la sal de potasio de 2,4-D en una solución de mezcla de tanque. La CCC de una composición determinada puede medirse preparando soluciones saturadas y sobresaturadas, o mezclas de la

composición y, a continuación, medir la concentración del ácido ariloxialcanoico restante en la solución. Cuanto más alta sea la CCC observada con el uso de un inhibidor de cristalización polimérico determinado, mejor será su rendimiento para evitar la cristalización y, por lo tanto, en la mejora de la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria.

- 5 Las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria que se pueden compatibilizar con los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria incluyen concentrados, concentrados de premezcla y soluciones de pulverización preparados mediante la dilución de dicho concentrado o concentrado de premezcla, o mediante la mezcla de tanque de componentes múltiples de una solución de pulverización. El concentrado herbicida acuoso o concentrado de premezcla puede comprender el uso, con respecto a la composición total, de 0,05 a 10 por ciento en peso, de 0,05 a 8 por ciento en peso, de 0,05 a 6 por ciento en peso, de 0,1 a 5 por ciento en peso, de 0,2 a 5 por ciento en peso, de 0,3 a 5 por ciento en peso, de 0,4 a 5 por ciento en peso, de 0,5 a 5 por ciento en peso, de 0,5 a 4 por ciento en peso, de 0,5 a 3 por ciento en peso, de 1 a 3 por ciento en peso o de 1,5 a 2,5 por ciento en peso de uno o más de los inhibidores de cristalización poliméricos que se describen en la presente memoria y de aproximadamente 20 a 60 por ciento en peso en una base de equivalente ácido de una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico (tal como el 2,4-D), y más aún, si está presente, una sal soluble en agua de un ácido piridiloxialcanoico (tal como el triclopir), y una sal soluble en agua de glifosato, o una premezcla que contiene estas sales. El concentrado herbicida acuoso o concentrado de premezcla de compatibilidad mejorada es preferiblemente una solución que contiene el inhibidor de cristalización polimérico disuelto o dispersado en el concentrado que, al diluirse en agua con productos o soluciones, y en condiciones que normalmente son propensas a causar incompatibilidad según se describe en la presente memoria, forma una solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada. La solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada también puede prepararse al mezclar los componentes individuales de la solución de pulverización en el punto de uso. Tal solución de pulverización también puede combinarse o diluirse con productos o soluciones, y en condiciones que normalmente son propensas a causar incompatibilidad, como se describe en la presente memoria, para formar una solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada.

El uso de los inhibidores de cristalización poliméricos, según se describe en la presente memoria, en soluciones de pulverización acuosas que contienen sales solubles de 2,4-D, sales solubles de glifosato y cationes inorgánicos proporciona soluciones de compatibilidad mejorada a niveles de pH inferiores a aproximadamente 6,5. Adicionalmente, la compatibilidad mejorada se puede proporcionar por debajo un pH aproximado de 5,5. Además, la compatibilidad mejorada se puede proporcionar por debajo un pH aproximado de 5.

Una solución de pulverización acuosa compatible que contiene las sales solubles en agua de glifosato y 2,4-D puede prepararse agregando los concentrados solubles acuosos de las sales de glifosato y 2,4-D a una solución acuosa que contiene el inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I. Otros ingredientes de coformulación como los ingredientes solubles en agua o los dispersables en agua, incluidos agentes dispersantes, agentes humectantes, agentes de reducción de la obtiene a partir de pulverización, fertilizantes y agentes antiespumantes, se pueden agregar opcionalmente a la solución de pulverización.

Un ejemplo de mejora de la compatibilidad de una solución de pulverización a un pH inferior a aproximadamente 6,5 que contiene sales solubles en agua de glifosato y 2,4-D, y cationes inorgánicos mediante los métodos que se describen en la presente memoria incluye:

- 40 a) preparar una solución en agua que contiene, con respecto a la solución final de pulverización, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente el 5% del peso del inhibidor de cristalización polimérico de Fórmula I, como, por ejemplo, Alcosperse® 725;
- b) agregar un concentrado acuoso de 2,4-D DMA a la solución preparada en a) para obtener una solución que comprende, con respecto a la solución final de pulverización, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente el 5% del peso de 2,4-D en una base de equivalente ácido (ae);
- 45 c) agregar un concentrado acuoso del herbicida Roundup WeatherMax® (un concentrado acuoso que contiene sal potásica de glifosato) (Monsanto; St. Louis, MO) a la solución preparada en b) para obtener una solución que comprende, con respecto a la solución final de pulverización, entre un 0,3 y un 5 por ciento en peso de glifosato sobre una base de equivalente ácido (ae) donde el pH final sea inferior a 6,5;
- 50 d) agregar una solución acuosa de sulfato de amonio (AMS) a la solución preparada en c) para obtener una solución que comprende, con respecto a la solución final de pulverización, entre 1 y 5 por ciento en peso del AMS; y
- e) opcionalmente, agregar otros ingredientes inertes de coformulación a la solución preparada en d).

En otro ejemplo, puede prepararse una solución acuosa de herbicida compatibilizada para pulverización al diluir uno o más concentrados herbicidas acuosos o al mezclar en el tanque los componentes de la solución de pulverización. Tal solución de pulverización puede comprender, con respecto a la solución total de pulverización, de 0,01 a 5 por ciento en peso, de 0,05 a 2 por ciento en peso, o de 0,05 a 0,5 por ciento en peso de uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I, de 0,3 a 10 por ciento en peso o de 0,3 a 5 por ciento en peso cada uno de

una sal soluble en agua de 2,4-D, y una sal soluble en agua de glifosato y, opcionalmente, cualquier otro ingrediente adicional como fertilizante.

5 En otro ejemplo, un concentrado herbicida acuoso compatibilizado puede contener uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I y una sal soluble en agua de 2,4-D, o una premezcla que contiene sales solubles en agua de 2,4-D y glifosato. El concentrado puede comprender, con respecto a la composición total, de 0,05 a 10 por ciento en peso, de 0,1 a 5 por ciento en peso, o de 0,5 a 5 por ciento en peso de uno o más inhibidores de cristalización poliméricos, y de aproximadamente 20 a 60 por ciento en una base de equivalente ácido de al menos una sal soluble en agua de 2,4-D y, si está presente, una sal soluble en agua de glifosato. Según se describe en la presente memoria, un concentrado herbicida acuoso compatibilizado es una solución que contiene el inhibidor de cristalización polimérico disuelto o dispersado en el concentrado que, al diluirse en agua con productos o soluciones, y en condiciones que normalmente son propensas a causar incompatibilidad según se describe en la presente memoria, forma una solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada.

10 En un método típico para preparar el concentrado herbicida acuoso compatible mediante los métodos y composiciones que se describen en la presente memoria, se mezclan en agua uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I, una sal soluble en agua de 2,4-D, y opcionalmente, cualquier ingrediente adicional, para obtener el concentrado acuoso. El orden de la adición de los ingredientes y las condiciones de mezcla pueden ser determinados por una persona experta en la técnica.

15 Los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria también incluyen una composición seca de herbicida que incluye una sal soluble en agua de 2,4-D o una sal soluble en agua de 2,4-D y una sal soluble en agua de glifosato, opcionalmente  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, y uno o más inhibidores de cristalización poliméricos de la estructura I como se describió anteriormente. La composición de un herbicida seco puede incluir de 0,05 a 10 por ciento en peso, de 0,05 a 8 por ciento en peso, de 0,05 a 6 por ciento en peso, de 0,1 a 5 por ciento en peso, de 0,2 a 5 por ciento en peso, de 0,3 a 5 por ciento en peso, de 0,4 a 5 por ciento en peso, de 0,5 a 10 por ciento en peso, de 0,5 a 5 por ciento en peso, de 0,5 a 4 por ciento en peso, de 0,5 a 3 por ciento en peso, de 1 a 3 por ciento en peso o de 1,5 a 2,5 por ciento en peso de uno o más de los inhibidores de cristalización poliméricos de Fórmula I y de aproximadamente 20 a 80 por ciento en peso en una base de equivalente ácido de una sal soluble en agua de 2,4-D, o una mezcla de sales de 2,4-D y glifosato. Las composiciones herbicidas secas como se describen en la presente memoria forman una solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada al disolverse en agua con productos o soluciones, y en condiciones que normalmente son propensas a causar incompatibilidad como se describe en la presente memoria.

20 En un método típico para preparar la composición seca de herbicida, se mezclan en agua uno o más inhibidores de cristalización poliméricos, la sal soluble en agua de 2,4-D o la sal soluble en agua de 2,4-D y la sal soluble en agua de glifosato, y opcionalmente, cualquier ingrediente adicional, para obtener un concentrado acuoso. El orden de la adición de los ingredientes y las condiciones de mezcla que se utilizan pueden ser determinados fácilmente por una persona experta en la técnica. El concentrado acuoso entonces puede concentrarse por extracción de agua y luego secado para obtener la composición seca de herbicida la cual también se puede preparar mediante la mezcla en seco de los ingredientes que se describen en la presente memoria. La composición seca puede agregarse a una solución de pulverización acuosa que contiene productos o soluciones, y en condiciones que normalmente son propensas a causar incompatibilidad, como se describe en la presente memoria, para formar una solución herbicida para pulverización de compatibilidad mejorada. Se sabe comúnmente que las formulaciones concentradas o secas puede diluirse o disolverse en agua aproximadamente 1 a 500 fases de dilución en el punto de uso según las prácticas agrícolas.

25 Los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria pueden utilizarse para el control del crecimiento de plantas no deseadas. En tal uso, se aplica una cantidad efectiva de herbicida de la solución acuosa para pulverización de compatibilidad mejorada a un área de suelo o follaje vegetal específico para matar o proporcionar un control adecuado de la maleza no deseada.

30 La cantidad efectiva de los ingredientes activos utilizados en los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria a ser utilizada en una aplicación agrícola típica suele depender, por ejemplo, del tipo de plantas, la etapa de crecimiento de la planta, la severidad de las condiciones ambientales, las malezas a ser controladas y las condiciones de la aplicación. Normalmente, una planta de maleza que necesita control entra en contacto con una solución acuosa de herbicida para pulverización que contiene entre 0,01 y 10 por ciento en peso, preferiblemente entre 0,1 y 5 por ciento en peso de un ingrediente herbicida activo sobre una base de equivalente ácido con respecto a la solución acuosa para pulverización total. El contacto puede producirse de cualquier manera efectiva. Por ejemplo, cualquier parte expuesta de la planta, p. ej., las hojas o tallos, puede ser pulverizada con el ingrediente activo como una solución en un soporte como el agua.

35 Los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria son especialmente útiles para el control de malezas en cultivos que son naturalmente tolerantes, o se han hecho tolerantes o resistentes a los herbicidas contenidos en la solución de pulverización por manipulación genética, o por mutación y selección. Por ejemplo, pueden tratarse el maíz, el trigo, el arroz, la soja, la remolacha azucarera, el algodón, la canola y otros cultivos que se han hecho tolerantes o resistentes al glifosato, y que son naturalmente tolerantes o resistentes, o se han hecho genéticamente tolerantes o resistentes al 2,4-D. Las soluciones herbicidas acuosas para pulverización de la presente



invencción también son eficaces en el control de muchas malezas que se han vuelto resistentes a glifosato, por ejemplo, la hierba carnícerica (*Conyza canadensis*, ERICA).

Opcionalmente, los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria pueden contener además uno o más tensioactivos. Los tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico. Los agentes tensioactivos típicos incluyen sales de alquilsulfatos, tales como lauril sulfato de dietanolamónio; sales de alquilarilsulfonato, tales como dodecílbenzenosulfonato de calcio; productos de adición de alquilfenol-óxido de alquilenos y/o alquilo, tales como nonilfenol-C<sub>18</sub> etoxilado; productos de adición de alcohol-óxido de alquilenos, tales como alcohol tridecílico-C<sub>16</sub> etoxilado; jabones, tales como estearato de sodio; sales de alquilnaftaleno-sulfonato, tales como dibutil naftalenosulfonato de sodio; ésteres dialquílicos de sales de sulfosuccinato, tales como di(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio; ésteres de sorbitol, tales como oleato de sorbitol; aminos cuaternarias, tales como cloruro de lauril trimetilamónio; aminos etoxiladas, como la amina de sebo etoxilada; tensioactivos de betaina, como el cocoamido propil betaina; ésteres de polietilenglicol de ácidos grasos, tales como estearato de polietilenglicol; copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno; sales de ésteres de mono- y dialquilsfosfato; y mezclas de ellos. Las cantidades y las combinaciones de estos tensioactivos a ser utilizados pueden ser determinadas fácilmente por una persona experta en la técnica. Como se ha comentado anteriormente para los inhibidores de cristalización poliméricos, puede ser ventajoso evitar el uso de tensioactivos que contienen iones inorgánicos como, por ejemplo, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a un nivel que afectará a la cristalización a fin de mantener la estabilidad física prevista de las composiciones.

Además de los métodos y las composiciones específicos establecidos anteriormente, los métodos y las composiciones que se describen en la presente memoria también pueden incluir composiciones que contienen uno o más ingredientes adicionales compatibles. Estos ingredientes adicionales pueden incluir, por ejemplo, uno o más plaguicidas u otros ingredientes, que pueden disolverse o dispersarse en la composición y pueden seleccionarse a partir de acaricidas, alguicidas, agentes antialimentarios, avicidas, bactericidas, repelentes de aves, quimioesterilizantes y desfoliantes, desecantes, desinfectantes, fungicidas, protectores de herbicidas, herbicidas, atrayentes de insectos, insecticidas, repelentes de insectos, repelentes de mamíferos, disruptores de apareamiento, molusquicidas, activadores vegetales, modificadores del tamaño y la estructura de las plantas, roedoricidas, semioquímicos, agentes sinérgicos y virucidas. También pueden incluirse en estas composiciones cualquier otro ingrediente adicional de utilidad funcional como, por ejemplo, antiespumantes, agentes antimicrobianos, amortiguadores, inhibidores de corrosión, agentes dispersantes, colorantes, fragancias, depresores del punto de congelación, agentes neutralizantes, odorantes, auxiliares de penetración, agentes aislantes, agentes de control de la obtiene a partir de la pulverización, agentes de dispersión, estabilizadores, agentes adherentes y aditivos que modifican la viscosidad.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar varios aspectos de las composiciones y los métodos que se describen en la presente memoria.

Ejemplo 1

Reducción del pH inicial de cristalización (OSPOC) de una solución acuosa de 2,4-D de potasio con inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) añadidos de Fórmula I

Se determinó el pH de inicio de cristalización (OSPOC; el pH de la solución cuando comienza la cristalización) de una muestra de 100 ml de una solución acuosa de un 3% de peso (base de equivalente ácido) de 2,4-D de potasio (2,4-D K) (preparada en Dow AgroSciences, LLC) con y sin inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) añadidos, a medida que se reducía lentamente el pH mediante la adición de 0,2 N de ácido sulfúrico acuoso. Como se muestra en la Tabla 1, la adición de 0,2 por ciento en peso del PCI, con respecto a la solución total, a la solución acuosa del 2,4-D K redujo significativamente el OSPOC de las soluciones que contienen 2,4-D en comparación con el ejemplo de control en donde no se utilizó PCI. Los PCI que se utilizan se describen en la Tabla 2.

Tabla 1. Inhibición de la cristalización de 2,4-D sal de potasio de soluciones acuosas a bajo pH con inhibidores de cristalización poliméricos (PCI, por su sigla en inglés) que se muestran en la Tabla 2

Concentración de 2,4-DK <sup>+</sup> , % de AE peso/peso	PCI utilizado <sup>1</sup>	Concentración de PCI, % peso/peso	pH de inicio de cristalización
3%	Control, 3%ae 2,4-D IC <sup>+</sup> , sin PCI	0,0%	6,16
3%	Alcosperse 725	0,2%	4,79
3%	Alcosperse 747	0,2%	5,13
3%	Alcosperse 725-D	0,2%	4,81
3%	Alcosperse 747-D	0,2%	5,80
3%	Hydropalat 100	0,2%	5,16

3%	Metasperse™ 100L	0,2%	5,12
3%	Metasperse™ 500L	0,2%	5,03
3%	5312	0,2%	5,88
3%	5416	0,2%	5,17
3%	3779	0,2%	5,88
3%	5072	0,2%	5,15
3%	Armak 2092	0,2%	5,09
3%	5607a	0,2%	5,63
3%	5607b	0,2%	5,46
3%	5607c	0,2%	4,31
3%	5472a	0,2%	5,08
3%	5472b	0,2%	4,86
3%	5472c	0,2%	4,78
3%	5472d	0,2%	4,86
3%	5798a	0,2%	5,61
3%	5798b	0,2%	5,65
3%	5798c	0,2%	5,59
3%	5472e	0,2%	4,20
3%	5472f	0,2%	4,15
3%	5472g	0,2%	4,29

<sup>1</sup> Los productos Alcosperse® están disponibles en Akzo Nobel Surface Chemistry LLC (Chicago, Illinois); los productos Hydropalat® están disponibles en Cognis (Cincinnati, OH), una división de BASF, y los productos Metasperse™ están disponibles en Croda (Edison, NJ).

- 5 Tabla 2. Descripción de los inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) utilizados en las composiciones y los métodos que se describen en la presente memoria.

ID de PCI	Descripción del polímero: Porcentaje de peso (w%) de los monómeros utilizados para preparar copolímeros <sup>1</sup> de muestras experimentales
Alcosperse® 725	Copolímero en solución acuosa de ácido acrílico y estireno disponible en AkzoNobel
Alcosperse® 747 EXP 6021	Copolímero en solución acuosa de ácido acrílico y estireno disponible en AkzoNobel
Alcosperse® 725-D	Copolímero deshidratado para pulverización de ácido acrílico y estireno disponible en AkzoNobel
Alcosperse® 747-D	Copolímero deshidratado para pulverización de ácido acrílico y estireno disponible en AkzoNobel
Hydropalat® 100	Copolímero de poliacrilato de amonio
Metasperse™ 100L	Copolímero de ácido acrílico-estireno
Metasperse™ 500L	Copolímero de ácido acrílico-estireno
5312	20% estireno + 40% ácido itacónico + 40% sulfonato sódico de estireno
5416	34% estireno + 6% AMPS + 60% AA, sal de Na
3779	68% AA + 13% sulfonato sódico de metilo + 15,4% metacrilato de metilo + 2,4% AMPS + 1,4% sulfofenil-metalil-éter
5072	3,9% laurilmetacrilato + 96,1% AA
Armak 2092	25% BzMA + 10% AMPS + 65% AA, sal de Na

5607a	30% AA + 70% estireno, sal de Na
5607b	60% AA + 40% estireno, sal de Na
5607c	70% AA + 30% estireno, sal de Na
5472a	37,5% BzMA + 10% AMPS + 52,5% AA, sal de Na
5472b	29% BzMA + 10% AMPS + 61% AA, sal de Na
5472c	25% BzMA + 10% AMPS + 65% AA, sal de Na
5472d	25% BzMA + 10% AMPS + 65% AA, sal de Na
5472e	30% BzMA + 70% AA, sal de DEA
5472f	20% BzMA + 80% AA, sal de DEA
5472g	30% estireno + 70% AA, sal de DEA
5798a	10% 2-EHA + 10% AMPS + 80% AA, sal de Na
5798b	15% 2-EHA + 10% AMPS + 75% AA, sal de Na
5798c	20% 2-EHA + 10% AMPS + 70% AA, sal de Na

<sup>1</sup> AA = ácido acrílico; AMPS = ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico; BzMA = metacrilato de bencilo; DEA = dietanolamina; Na = sodio; 2-EHA = acrilato de 2-etil hexilo.

#### Ejemplo 2

5 Determinación de la concentración crítica de cristalización (CCC) de 2,4-D en composiciones acuosas que contienen sales de glifosato con inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) añadidos

La concentración crítica de cristalización (CCC) de composiciones de 2,4-D se midió por medio de dos métodos:

10 Método A: Se prepararon mezclas de pulverización que contenían 2,4-D (suministrado por Dow AgroSciences, LLC), glifosato (suministrado por Dow AgroSciences, LLC), iones inorgánicos y un inhibidor de cristalización polimérico en varias concentraciones sobresaturadas de 2,4-D donde se observaron cristalizaciones. Los cristales formados en cada mezcla fueron aislados, secados y pesados. La cantidad/peso de los cristales aislados de cada mezcla se representó gráficamente en función de la concentración de 2,4-D de porcentaje de peso de equivalente ácido (AE) en la mezcla para proporcionar una función lineal. El CCC se determinó por la intersección X de la función lineal extrapolada del peso del cristal en comparación con la concentración %AE de 2,4D. Por ejemplo, se utilizó el siguiente procedimiento para determinar los valores de CCC que se muestran en la Tabla 3:

- 15 1. Se añadieron cantidades adecuadas de agua de 342 ppm de dureza y formulación de concentrado acuoso de 2,4-D, por ejemplo, sal de colina, con o sin PCI incorporado al 2% peso/peso, a un tubo de centrifuga de 100 ml y se mezclaron hasta obtener una solución homogénea.
2. Se agregó una cantidad apropiada de una formulación de concentrado acuoso de glifosato, por ejemplo, la sal K de glifosato que se encuentra en Roundup PowerMax® (Monsanto Company; St. Louis, MO), al tubo de centrifuga y se mezcló por inversión.
- 20 3. Opcionalmente, se agregaron al tubo de centrifuga otros ingredientes de la mezcla del tanque como el sulfato de amonio (AMS).
4. Se dejaron pasar 24 horas para lograr el equilibrio de la muestra a temperatura ambiente antes de filtrar, recoger, secar y pesar los precipitados cristalinos.
- 25 5. Se añadieron las cantidades de sales de 2,4-D y de glifosato para lograr las concentraciones deseadas de AE de 2,4-D y glifosato en una proporción de 1:1, y se calculó la cantidad de agua como ingrediente de equilibrio para alcanzar el volumen final de la mezcla de 100 ml.
- 30 6. Normalmente, se prepararon una serie de mezclas siguiendo los pasos anteriores sobre concentraciones sobresaturadas, tales como, 1,8%, 2,4%, y 3,0% sobre una base de equivalente ácido (AE) de cada sal herbicida. El peso de los precipitados de cristal recogidos se cotejó con la correspondiente concentración de AE de 2,4-D en la mezcla. La concentración crítica de cristalización (CCC) puede entonces determinarse como la concentración máxima % de AE de 2,4-D antes de que se produzca la cristalización al extrapolar la función lineal del peso del precipitado de cristal frente a la concentración % de AE de 2,4-D para el eje horizontal donde el peso del precipitado de cristal se convierte en cero.

35

Tabla 3. Determinación de la concentración crítica de cristalización (CCC) de 2,4-D en composiciones acuosas que contienen sales de 2,4-D y glifosato con inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) añadidos por medio del Método A

Sal 2,4-D	Sal de glifosato <sup>1</sup>	ID de PCI	Conc. de PCI, concentrado incorporado, % peso/peso	CCC de 2,4-D,% de AE
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	0,96%
24-D colina,	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472e	2,00%	2,89%
24-D colina,	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472g	2,00%	1,88%

5 <sup>1</sup>Roundup PowerMax<sup>®</sup> es un concentrado acuoso que contiene 540 g ae/l de sal de glifosato potásico (Monsanto Company, St. Louis, MO).

Método B: La CCC también puede determinarse por el análisis químico de la concentración de 2,4-D en la porción de sobrenadante claro de las mezclas sobresaturadas (cristalizadas) preparadas por el procedimiento que se describe en el método A mediante el uso de un método de HPLC estándar. Se utilizó este procedimiento para determinar los valores de CCC que se muestran en la Tabla 4.

10 Cuanto más alta sea la CCC observada con el uso de un inhibidor de cristalización polimérico según se determine por el Método A o el Método B, mejor será su rendimiento para evitar la cristalización y, por lo tanto, en la mejora de la compatibilidad de las soluciones herbicidas acuosas que se describen en la presente memoria. Por ejemplo, como se muestra en la Tabla 3, la inclusión del 2% de PCI como 5472e y 5472g en la formulación del concentrado de colina 2,4-D aumentó la CCC de 0,96% de AE a 2,89% y 1,88%, respectivamente, lo que resultaría en una mezcla de tanque compatible en concentraciones mucho más altas de sales de 2,4-D y de glifosato que la que no tiene el PCI.

Tabla 4. Determinación de la concentración crítica de cristalización (CCC) de 2,4-D en composiciones acuosas que contienen sales de 2,4-D y glifosato con inhibidores de cristalización poliméricos (PCI) añadidos por medio del Método

Sal 2,4-D <sup>1</sup>	Sal de glifosato	ID de PCI	Conc. de PCI en el tanque de mezcla% peso/peso	AMS (sulfato de amonio) en el tanque de mezcla	CCC de 2,4-D,% de AE
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®2</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	0,00%	1,11%
DMA <sup>®-4</sup>	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	0,00%	1,04%
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472e	0,20%	0,00%	2,41%
24-D colina,	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472g	0,20%	0,00%	2,06%
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	2,00%	0,90%
DMA <sup>®-4</sup>	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control sin PCI	0,00%	2,00%	0,88%
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472e	0,20%	2,00%	1,61%
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472g	0,20%	2,00%	1,53%

<sup>1</sup> DMA<sup>®-4</sup> es un concentrado acuoso que contiene 456 g ae/l de 2,4-D sal de dimetilamonio (Dow AgroSciences LLC, Indianápolis, IN);

20 <sup>2</sup> Roundup PowerMax<sup>®</sup> es un concentrado acuoso que contiene 540 g ae/l de sal potásica de glifosato (Monsanto Company, St. Louis, MO).

Ejemplo 3

Preparación de un concentrado acuoso compatible de sal de 2,4-D colina que contiene un inhibidor de cristalización polimérico (PCI) y su dilución en soluciones para pulverización que contienen sales de glifosato y sulfato de amonio (AMS).

5 Preparación del concentrado de 2,4-D colina: Se preparó una muestra de 20 gramos de un concentrado de sal de 2,4-D colina con una concentración de 456 gramos de equivalente ácido por litro (g ae/l) de 2,4-D y que contenía 2% (peso/peso) de un PCI al mezclar 7,7 g de ácido técnico de 2,4-D (97% peso/peso) (suministrado por Dow AgroSciences, LLC) con 0,80 g de una solución de la muestra de PCI 5472e (50% en agua) y 7,2 g de una solución de una solución de hidróxido de colina (45% de hidróxido de colina en agua). Una vez disuelto completamente el ácido 10 2,4-D, se mezclaron 0,66 g de una solución acuosa de ácido etilendiaminotetraacético sal mono-colina (25,4% en agua) en la solución clara. Posteriormente, se agregaron 1 – 1,4 g adicionales de la solución de hidróxido de colina para ajustar el pH del concentrado a aproximadamente 7,0 y se agregó agua para obtener un peso de muestra final de 20 g.

15 Un procedimiento típico para preparar las soluciones de pulverización que se muestran en la Tabla 5 incluye los siguientes pasos:

1. Se puso una cantidad apropiada de agua de 342 ppm de dureza en un tubo de centrifuga de 100 ml, y luego se agregó una cantidad apropiada de una formulación de concentrado acuoso de 2,4-D, por ejemplo, sal de colina 2,4-D, con o sin PCI incorporado al 2% (peso/peso), y se mezcló la solución hasta que se logró una solución homogénea.
2. Se agregó una cantidad apropiada de una formulación de concentrado acuoso de glifosato, por ejemplo, la sal K de glifosato, al tubo de centrifuga y se mezcló por inversión.
3. Opcionalmente, se agregaron al tubo de centrifuga otros ingredientes de la mezcla del tanque como el AMS.
4. Se añadieron las cantidades de sales de 2,4-D y de glifosato para lograr las concentraciones deseadas de AE de 2,4-D y glifosato en una proporción de peso 1:1, y se calculó la cantidad de agua como ingrediente de equilibrio para alcanzar el volumen final de la mezcla de 100 ml. Por ejemplo, los volúmenes de pulverización de 140 l/ha (15 gal/ac), 94 l/ha (10 gal/ac) y 47 l/ha (5 gal/ac) para una tasa de uso de 840 gae/ha corresponderían a aproximadamente 0,6%, 0,9% y 1,8% de AE de 2,4-D y glifosato en las mezclas del tanque, respectivamente.
5. Las soluciones de pulverización preparadas de esta manera se examinaron después de 24 horas de equilibrio a temperatura ambiente para detectar la presencia de cristales o precipitados.

30 Tabla 5. Compatibilidad de las soluciones de pulverización preparadas por la mezcla de una solución acuosa de 456 g ae/l. Concentrado de sal de colina 2,4-D o de dimetilamonio que contiene un inhibidor de cristalización polimérico (PCI) con un concentrado acuoso de glifosato sal de potasio de 540 g ae/l con o sin adición de 2% de AMS después de 24 horas a temperatura ambiente.

Sal 2,4-D <sup>1</sup>	Sal de glifosato <sup>2</sup>	ID de PCI	Conc. de PCI, en concentrado de 2,4-D (% peso/peso)	AMS (sulfato de amonio) en el tanque de mezcla	Cristalización a varios volúmenes de pulverización		
					140 l/ha (15 gal/ac)	94 l/ha (10 gal/ac)	47 l/ha (5 gal/ac)
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	0,00%	No	Traza	Sí
DMA-4	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	0,00%	No	Traza	Sí
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472e	2,00%	0,00%	No	No	No
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472g	2,00%	0,00%	No	No	Traza
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	2,00%	Sí	Sí	Sí
DMA-4	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	Muestra de control, sin PCI	0,00%	2,00%	Sí	Sí	Sí
2,4-D colina	Roundup PowerMax <sup>®</sup>	5472e	2,00%	2,00%	No	No	Sí

## ES 2 718 662 T3

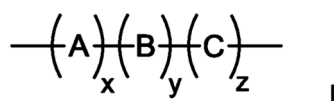
2,4-D colina	Roundup PowerMax®	5472g	2,00%	2,00%	No	No	Sí
--------------	-------------------	-------	-------	-------	----	----	----

<sup>1</sup> DMA®-4 es un concentrado acuoso que contiene 456 g ae/l de 2,4-D sal de dimetilamonio (Dow AgroSciences LLC, Indianápolis, IN).

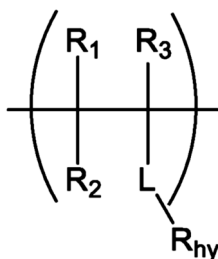
<sup>2</sup> Roundup PowerMax® es un concentrado acuoso que contiene 540 g ae/l de sal de glifosato potásico (Monsanto Company, St. Louis, MO).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la compatibilidad de una solución acuosa de herbicida, incluida una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico; uno o más cationes inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , o uno o más cationes orgánicos de amonio seleccionados del grupo que  
 5 consiste en monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), así como los cationes hechos de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o de sus mezclas; y, opcionalmente,  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, mediante prevención o inhibición de la cristalización o precipitación de sólidos a un pH inferior a 6,5,
- 10 que comprende la adición a la solución acuosa de herbicida de uno o más inhibidores de cristalización poliméricos preparados por copolimerización de dos monómeros, incluido un monómero A y un monómero B, y opcionalmente un monómero C, que proporcionan las partes A, B y C que se muestran en la estructura I



en donde dicha estructura A es



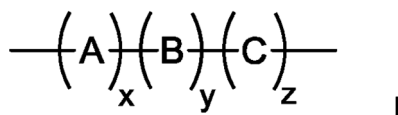
- 15  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son independientemente H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  o  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , L es un grupo de enlace que comprende  $\text{---C(=O)---O---}$ ,  $\text{---C(=O)---N---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---O---}$ ,  $\text{---O---C(=O)---}$ , o un enlace directo, y  $\text{R}_{hy}$  es hidrofóbico y comprende un alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o sus derivados alcoxilados;
- 20 B se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y/o sus sales; y
- C es opcional y se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido sulfónico o monómero de ácido fosfónico etilénicamente insaturado y/o sus sales,
- en donde el inhibidor de cristalización polimérico es de arquitectura aleatoria, de bloques o en forma de estrella.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido ariloxialcanoico es 2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, mecoprop, MCPA o MCPB.
3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde  $\text{R}_{hy}$  es un resto arilo lineal, preferiblemente naftilo, naftilo etoxilado, fenilo, fenilo etoxilado, bencilo o bencilo etoxilado.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde uno o más fertilizantes es un sulfato de amonio.
- 30 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la solución acuosa de herbicida es un concentrado o un concentrado de premezcla, preferiblemente un concentrado que contiene sales solubles en agua de 2,4-D, o 2,4-D y glifosato, en donde el concentrado herbicida acuoso o el concentrado de premezcla comprende, con respecto a la composición total, de 0,05 a 10 por ciento en peso de uno o más de los inhibidores de cristalización poliméricos, y de 20 a 60 por ciento en peso, en base a un equivalente ácido de la sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico y la sal soluble en agua de glifosato, o
- 35 en donde la solución acuosa de herbicida es una solución de pulverización.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el inhibidor de cristalización polimérico es un copolímero que contiene grupos poliacrilato, grupos polimetacrilato o grupos polimaleato, o mezclas de los mismos, en donde el copolímero que contiene grupos poliacrilato comprende preferiblemente grupos modificados hidrofóticamente obtenidos a partir de la polimerización de un monómero de acrilato y un monómero de estireno o
- 40

estireno sustituido, y/o

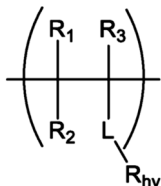
en donde el inhibidor de cristalización polimérico está en forma de sal, en donde la sal es preferiblemente una sal amina orgánica o una sal alcalina inorgánica, o contiene un catión orgánico de amonio seleccionado a partir de monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), así como los cationes hechos de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o de sus mezclas.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el inhibidor de cristalización polimérico comprende de 5 a 80% en moles de A y de 0 a 25 % en moles de C, siendo el resto la parte B.

8. Una solución acuosa de herbicida de compatibilidad mejorada con un pH inferior a 6,5 que comprende una sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico; uno o más cationes inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , o uno o más cationes orgánicos de amonio seleccionados del grupo que consiste en monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y N,N,N-trimetiletanolamonio (colina), así como los cationes hechos de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o de sus mezclas; opcionalmente,  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, y uno o varios inhibidores de cristalización poliméricos preparados por copolimerización de dos monómeros, incluido un monómero A y un monómero B, y opcionalmente un monómero C, que proporcionan las partes A, B y C tal como se muestra en la estructura I



en donde en dicha estructura A



en donde  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son independientemente H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  o  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , L es un grupo de enlace que comprende  $\text{---C(=O)O---}$ ,  $\text{---C(=O)N---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---O---}$ ,  $\text{---O---C(=O)---}$ , o un enlace directo, y  $\text{R}_{ny}$  es hidrofóbico y comprende un alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o sus derivados alcoxilados;

B se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y/o sus sales; y

C es opcional y se obtiene a partir de la polimerización de un sulfónico o monómero de ácido fosfónico etilénicamente insaturado y/o sus sales,

en donde el inhibidor de cristalización polimérico es de arquitectura aleatoria, de bloques o en forma de estrella.

9. La solución acuosa de herbicida de la reivindicación 8, en donde el ácido ariloxialcanoico es 2,4-D, 2,4-DB, diclorprop, mecoprop, MCPA o MCPB.

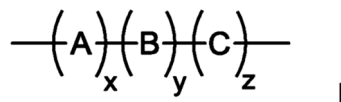
10. La solución acuosa de herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en donde la solución acuosa de herbicida es un concentrado o un concentrado de premezcla, preferiblemente un concentrado que contiene sales solubles en agua de 2,4-D, o 2,4-D y glifosato, en donde el concentrado herbicida acuoso o el concentrado de premezcla comprende, con respecto a la composición total, entre el 0,05 y el 10 por ciento en peso de uno o más de los inhibidores de cristalización poliméricos, y de 20 a 60 por ciento en peso, en base a un equivalente ácido de la sal soluble en agua de un ácido ariloxialcanoico y la sal soluble en agua de glifosato, o

en donde la solución acuosa de herbicida es una solución de pulverización.

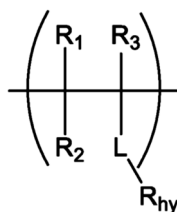
11. Una composición seca de herbicida que comprende una sal soluble en agua de 2,4-D o una sal soluble en agua de 2,4-D y una sal soluble en agua de glifosato; uno o más cationes inorgánicos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , o uno o más cationes orgánicos de amonio seleccionados del grupo que consiste en monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio,



- 5 trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y *N,N,N*-trimetiletanolamonio (colina), y cationes hechos de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o de sus mezclas; y, opcionalmente,  $\leq 16\%$  de uno o más fertilizantes, y uno o más inhibidores de cristalización poliméricos preparados por copolimerización de dos monómeros, incluido un monómero A y un monómero B, y opcionalmente un monómero C, que proporcionan las partes A, B y C tal como se muestran en la estructura I



en donde en dicha estructura A es



- 10 en donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  son independientemente H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COOH}$  o  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , L es un grupo de enlace que comprende  $\text{---C(=O)---O---}$ ,  $\text{---C(=O)---N---}$ ,  $\text{---CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---O---}$ ,  $\text{---O---C(=O)---}$ , o un enlace directo, y  $R_{hy}$  es hidrofóbico y comprende un alquilo lineal o ramificado, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o sus derivados alcoxilados;

B se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y/o sus sales; y

- 15 C es opcional y se obtiene a partir de la polimerización de un monómero de ácido sulfónico o monómero de ácido fosfónico etilénicamente insaturado y/o sus sales,

en donde el inhibidor de cristalización polimérico es de arquitectura aleatoria, de bloques o en forma de estrella.

12. La solución acuosa de herbicida o la composición seca de herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 8-11, en donde  $R_{hy}$  es un resto arilo lineal, preferiblemente naftilo, naftilo etoxilado, fenilo, fenilo etoxilado, bencilo o bencilo etoxilado.

13. La solución acuosa de herbicida o la composición seca de herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 8-12, en donde uno o más de los fertilizantes es un sulfato de amonio.

14. La solución acuosa de herbicida o la composición seca de herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 8-13, en donde el inhibidor de cristalización polimérico es un copolímero que contiene grupos poliacrilato, grupos polimetacrilato o grupos polimaleato, o mezclas de los mismos, en las que el copolímero que contiene grupos poliacrilato comprende preferiblemente grupos modificados hidrofóbicamente obtenidos a partir de la polimerización de un monómero de acrilato y un monómero de estireno o estireno sustituido, y/o

- en donde el inhibidor de cristalización polimérico está en forma de sal, en donde la sal es preferiblemente una sal de amina orgánica o una sal alcalina inorgánica, o contiene un catión orgánico de amonio seleccionado a partir de monometilamonio, isopropilamonio, butilamonio, dimetilamonio, dietilamonio, trietilamonio, monoetanolamonio, dietanolamonio, dimetiletilamonio, dietiletanolamonio, trietanolamonio, triisopropanolamonio, tetrametilamonio, tetraetilamonio y *N,N,N*-trimetiletanolamonio (colina), así como los cationes hechos a partir de dimetilaminopropilamina y dietilentriamina, o sus mezclas.

15. La solución acuosa de herbicida o la composición seca de herbicida de cualquiera de las reivindicaciones 8-14, en las que el inhibidor de cristalización polimérico comprende 5 a 80% en moles de A y 0 a 25% en moles de C, y el resto es B.