

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 485**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2010 PCT/AU2010/000535**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10127408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2010 E 10771910 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2427050**

54 Título: **Dispersantes en disoluciones con alto contenido electrolítico**

30 Prioridad:

**07.05.2009 US 176415 P**

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

**03.06.2020**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN CORPORATION AUSTRALIA PTY  
LIMITED (100.0%)  
61 Market Street  
Brooklyn, VIC 3012, AU**

72 Inventor/es:

**SAYLIK, DILEK;  
PARR, RODNEY WALTER;  
TANNIR, BASSAM y  
VAN DER SANDE, KAREN**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 764 485 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**

Dispersantes en disoluciones con alto contenido electrolítico

**5 Antecedentes****Campo de la invención:**

10 La presente invención se refiere en general a dispersantes, y en particular, a dispersantes de poliamida para su uso en disoluciones agrícolas con alto contenido electrolítico.

**Descripción de la técnica relacionada:**

15 Los principios activos en muchas aplicaciones agrícolas son en su mayor parte de carácter hidrófobo o insoluble en agua y se administran a menudo, por necesidad, como sólidos finamente divididos suspendidos en medios acuosos. La mayoría de estos principios activos se fabrican y se comercializan en formas concentradas que luego se diluyen antes de la aplicación. Por ejemplo, el principio activo está disponible normalmente en forma de un concentrado de suspensión (SC, por sus siglas en inglés), polvo humectable (WP, por sus siglas en inglés) o gránulo dispersable en agua (WG, por sus siglas en inglés). Aunque las formulaciones sólidas tales como los WP y los WG son atractivos no sólo desde un punto de la administración de carga, sino también desde un punto de vista de la Salud y Seguridad Ocupacional, no todos los agroquímicos pueden formularse en formulaciones sólidas. Por tanto, las formulaciones líquidas tales como los SC son un tipo de formulación importante. La adición de un dispersante adecuado en las formulaciones de SC es esencial para lograr una dispersión homogénea. Además, una vez que se logra una dispersión homogénea, la suspensión resultante puede permanecer estable durante suficiente tiempo, al menos, para permitir la aplicación mediante medios habituales tales como pulverización. Cualquier sedimentación, aglomeración o floculación del sólido en la formulación de SC puede conducir a una aplicación inconsistente e ineficaz, así como al bloqueo del equipo de pulverización. Por tanto, es necesario proporcionar un dispersante, que proporciona una dispersión fácil y homogénea y da como resultado una suspensión, que mantiene su estabilidad durante el almacenamiento prolongado o almacenamiento a temperaturas elevadas.

30 A menudo es deseable suspender un principio activo sólido insoluble en agua en una disolución con alto contenido electrolítico (sal), tal como un fertilizante o particularmente en el caso de formulaciones agroquímicas, para combinar dos principios activos juntos en una formulación en la que uno de los principios activos es una dispersión sólida mientras que el otro es una disolución electrolítica. Las dispersiones sólidas en formulaciones de SC en aplicaciones agroquímicas se elaboran en general usando dispersantes convencionales tales como copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno, derivados de etoxilato de tristirilfenol, sales de condensado de sulfonato de naftaleno y copolímeros de peines poliméricos, condensados de poliarilsulfonato, fosfatos de alquil éter y sulfatos de éter, y lignosulfonatos. Aunque estos dispersantes proporcionan SC estables que no presentan ningún signo de sedimentación o crecimiento de cristales en disoluciones no electrolíticas, fallan como dispersantes en disoluciones con alto contenido electrolítico, lo que conduce a la aglomeración y floculación de partículas.

45 En algunas disoluciones con alto contenido electrolítico, se han utilizado lignosulfonatos como dispersantes, sin embargo, presentan malas propiedades de dispersión. Son necesarias grandes cantidades del dispersante para obtener una dispersión estable, lo que aumenta el coste de la dispersión. Además, en mayores concentraciones electrolíticas, o alternativamente cuando se requieren altos niveles del principio activo insoluble en agua en la disolución electrolítica, los lignosulfonatos no pueden prevenir la aglomeración y floculación de partículas.

**Breve resumen de la invención**

50 Las realizaciones de la invención reivindicada dan a conocer el uso de resinas de poliaminoamida y derivados de las mismas como dispersantes, proporcionando dispersibilidad y suspensibilidad mejoradas en disoluciones con alto contenido electrolítico, así como varios otros beneficios auxiliares, que se describirán más completamente en el presente documento.

55 En un primer aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer una composición que comprende una disolución electrolítica que comprende un principio activo soluble en agua, un principio activo sólido insoluble en agua y un dispersante seleccionado del grupo que consiste en: una resina de poliaminoamida, un derivado de polioxialquileno de la misma, un derivado de poliglicerol de la misma, un derivado de policarbamato de la misma y una combinación de los mismos.

60 En una realización de la presente invención, la concentración del principio activo soluble en agua es mayor del aproximadamente 3% en peso de la composición.

65 En una realización de la presente invención, la composición es una composición agrícola o veterinaria.

En una realización de la presente invención, el principio activo insoluble en agua es al menos un componente

seleccionado del grupo que consiste en: un pesticida, un herbicida, un insecticida, un repelente contra insectos, un fungicida, un bactericida, un regulador del crecimiento de las plantas, un fertilizante, un acaricida, un antihelmíntico, un nematocida, y una combinación de los mismos.

5 En una realización de la presente invención, la resina de poliaminoamida se obtiene mediante condensación térmica de un ácido graso polifuncional con una amina polifuncional y en la que un ácido de partida para el ácido graso polifuncional es un ácido graso de C<sub>2</sub> a aproximadamente C<sub>60</sub>.

10 En una realización de la presente invención, la amina polifuncional se selecciona del grupo que consiste en: una alquilendiamina de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, una diamina dímera, una polioxialquilenamina, una etilenamina y una combinación de las mismas.

15 En una realización de la presente invención, la etilenamina se selecciona del grupo que consiste en: una etilendiamina, una dietilentriamina, una trietilentetramina, una tetraetilenpentamina y una combinación de las mismas.

En una realización de la presente invención, el derivado de polioxialquileo se obtiene mediante una reacción de alcoxilación.

20 En una realización de la presente invención, el derivado de policarbamato se obtiene mediante una reacción de carbamación.

En una realización de la presente invención, el derivado de poliglicerol se obtiene mediante una reacción de glicidación.

25 En una realización de la presente invención, el derivado de polioxialquileo se obtiene haciendo reaccionar la resina de poliaminoamida con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en: un óxido de etileno, un óxido de propileno, un óxido de butileno y una combinación de los mismos.

30 En una realización de la presente invención, el derivado de policarbamato se obtiene haciendo reaccionar la resina de poliaminoamida con un carbonato de glicerina.

35 En una realización de la presente invención, el derivado de poliglicerol se obtiene haciendo reaccionar la resina de poliaminoamida con un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en: un glicidol, un glicerol, una epíclorohidrina y una combinación de los mismos.

En una realización de la presente invención, la razón del dispersante con respecto al principio activo sólido insoluble en agua es en peso de desde aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:5.

40 En una realización de la presente invención, la razón del electrolito en disolución con respecto al principio activo sólido insoluble en agua es en peso de desde aproximadamente 60:1 hasta aproximadamente 1:1.

45 En una realización de la presente invención, la composición comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en: un humectante, un espesante, un agente humectante, un adyuvante, un estabilizador, un producto protector, un agente estructurante, un antiespumante, un pigmento, un colorante, un hedor, un emético, una carga, un portador, un tampón y una combinación de los mismos.

50 En un segundo aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer un método para preparar una composición que comprende la etapa de: poner en contacto una disolución electrolítica que comprende un principio activo soluble en agua con un principio activo sólido insoluble en agua y un dispersante seleccionado del grupo que consiste en: una resina de poliaminoamida, un derivado de polioxialquileo de la misma, un derivado de poliglicerol de la misma, un derivado de policarbamato de la misma y una combinación de los mismos.

55 En un tercer aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer un método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto la composición de la presente invención con vegetación o suelo.

60 En un cuarto aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer un método de tratamiento de un animal que comprende la etapa de poner en contacto la composición de la presente invención con el animal.

En un quinto aspecto, las realizaciones de la presente invención dan a conocer un método de tratamiento de un sustrato que comprende la etapa de poner en contacto la composición de la presente invención con el sustrato.

### Breve descripción de los dibujos

65 Las siguientes figuras se han añadido para aclarar adicionalmente las propiedades de la presente invención.

La figura 1 es un gráfico que representa las propiedades reológicas, en particular el perfil de viscosidad, de una realización de la presente invención en comparación con un dispersante comercial actual.

5 La figura 2 es un gráfico que registra la distribución de tamaño de partícula de una realización de la presente invención en comparación con un dispersante comercial actual.

La figura 3 es un gráfico que representa las propiedades reológicas, en particular el perfil de viscosidad, de una realización de la presente invención.

10 La figura 4 es un gráfico que representa las propiedades reológicas, en particular el perfil de viscosidad, de una realización de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que representa las propiedades reológicas, en particular el perfil de viscosidad, de una realización de la presente invención.

15

### Descripción detallada de la invención

20 Las realizaciones de la presente invención dan a conocer el uso de resinas de poliaminoamida, derivados de óxido de polialcoxilquileno de las mismas, derivados de poliglicerol de las mismas y derivados de policarbamato de las mismas o combinaciones de las mismas como dispersantes para la preparación de suspensiones estables de principios activos sólidos insolubles en agua en disoluciones con alto contenido electrolítico. Las realizaciones de la presente invención permanecen fluidas y homogéneas. Las realizaciones de la presente invención no presentan normalmente signos de aglomeración o floculación de partículas. Como una ventaja adicional, estos dispersantes pueden presentar propiedades de adyuvancia y por tanto pueden tener un fin doble en la suspensión del principio activo sólido insoluble en agua y la mejora del efecto biológico de al menos uno de los principios activos. Las realizaciones de la presente invención pueden usarse para formular composiciones agrícolas, veterinarias, de salud pública o domésticas.

25

30 Las realizaciones de la presente invención dan a conocer una composición que incluye: una disolución electrolítica que comprende un principio activo soluble en agua; un principio activo sólido insoluble en agua; y un dispersante que es una resina de poliaminoamida o un derivado de la misma.

30

35 Las realizaciones de la presente invención incluyen una disolución electrolítica. Una disolución electrolítica se forma normalmente cuando una sal (o puede usarse un ácido o una base) se coloca en un disolvente tal como agua y los componentes individuales (iones) de la sal se disocian. El principio activo soluble en agua de la presente invención, tal como una sal, en un disolvente tal como agua, puede formar esta disolución electrolítica. Las disoluciones electrolíticas de la presente invención pueden describirse como con alto contenido electrolítico si tienen una alta concentración de iones. Las realizaciones de la presente invención incluyen una disolución electrolítica en la que la concentración del principio activo soluble en agua es mayor de aproximadamente el 3% en peso de la composición o fuerza iónica equivalente de los otros principios activos sólidos insolubles en agua o una combinación de sales disueltas. En otras realizaciones, la concentración del principio activo soluble en agua es mayor de aproximadamente el 4% en peso de la composición. En otras realizaciones, la concentración del principio activo soluble en agua es mayor de aproximadamente el 5% en peso de la composición. En otras realizaciones, la concentración del principio activo soluble en agua es mayor de aproximadamente el 10% en peso de la composición. En realizaciones adicionales, la concentración del principio activo soluble en agua puede ser de desde aproximadamente el 10% en peso hasta aproximadamente el 70% en peso. En otras realizaciones, la concentración del principio activo soluble en agua puede ser de desde aproximadamente el 15% en peso hasta aproximadamente el 40% en peso.

40

45

50 En realizaciones en las que se desea disolución con alto contenido electrolítico, el principio activo soluble en agua puede ser de cualquier concentración mayor de aproximadamente 30 g/l (como equivalente ácido). En otras realizaciones, el principio activo soluble en agua puede estar en una concentración de aproximadamente 120 g/l, 150 g/l, 360 g/l, 420 g/l, 450 g/l, 480 g/l, 490 g/l, 510 g/l, 517 g/l o 520 g/l. En una realización, el principio activo soluble en agua está en una concentración de aproximadamente 540 g/l. En otras realizaciones, la concentración puede ser aproximadamente 600 g/l.

55

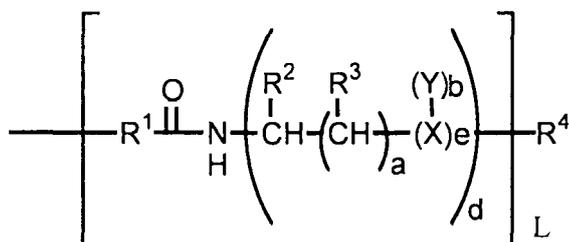
60 Las realizaciones de la presente invención incluyen un principio activo soluble en agua. El principio activo soluble en agua en algunas realizaciones puede ser un principio biológicamente activo (tal como se describe posteriormente) tal como un pesticida, en particular un herbicida. El principio activo soluble en agua puede incluir, pero no se limita a, N-(fosfonometil)glicina (glifosato) y sales del mismo, sales de amonio de 4-[hidroxil(metil)fosfinoil]-DL-homoalanina (glufosinato) y otros herbicidas solubles en agua tales como dicamba, amitrol, bromoxinil, y sales de los mismos, herbicidas de bipyridinio tales como paraquat y dicuat y sales de los mismos, amitrol, herbicidas de ácidos aromáticos tales como 2,4-D, MCPA (ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético) y MCPB (4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butanoato) y sales de los mismos, herbicidas de piridina tales como triclopir y picloram y sales de los mismos. Otros ejemplos de componentes solubles en agua adecuados para su uso en la composición de la invención reivindicada incluyen fertilizantes líquidos tales como sulfato de amonio y reguladores del crecimiento de las plantas que pueden ser

65

giberelinas tales como GA3 y sales de las mismas. "Glifosato" significa cualquier forma de glifosato, que en disolución acuosa proporciona aniones glifosato junto con cationes adecuados o ácido de glifosato. Los ejemplos de tales cationes adecuados son cationes de metales alcalinos, por ejemplo, sodio, potasio, amonio y cationes amonio sustituidos. Los últimos incluyen cationes derivados de aminas primarias o secundarias tales como isopropilamina, monoetanolamina o dimetilamina, y de diaminas tales como etilendiamina. Otras sales agrícolamente aceptables de glifosato se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 3.799.758. Adicionalmente, los ejemplos de sales agrícolamente aceptables de glifosato son sales de trimetilsulfonio ("sulfosato") o sales de aminoguanidina tal como se dan a conocer en el documento EP-A-0 088 180. Debido a que el glifosato tiene más de un átomo que puede sustituirse por hidrógeno, son posibles sales mono y di, así como mezclas de tales sales. Las sales de glifosato típicas son las de potasio, amonio y sales de trimetilsulfonio así como las sales de alquilsulfonio mixtas y las sales de trialquilamonio. El principio activo soluble en agua también puede incluir otras sales, bases y ácidos activos adecuados. Otros principios biológicamente activos adecuados pueden incluir micronutrientes. Tales micronutrientes pueden ser polvos en suspensión en formulaciones de fertilizantes. Un experto en la técnica reconocerá otros principios activos solubles en agua apropiados para usar en realizaciones de la presente invención.

Las realizaciones de la presente invención incluyen un principio activo sólido insoluble en agua. Los principios activos sólidos insolubles en agua adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, insecticidas, repelentes contra insectos, fungicidas, bactericidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, fertilizantes, micronutrientes, acaricidas, antihelmínticos y nematocidas. Los principios activos sólidos insolubles en agua adecuados tienen normalmente un perfil de solubilidad en agua de aproximadamente el 1,0% o menos en peso de la composición a la temperatura de 20°C. Los ejemplos de pesticidas sólidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, herbicidas de triazina tales como atracina, simazina, prometrina, ametrina, terbutrina y terbutilazina, herbicidas de urea tales como diurón, fluometurona y linurón, carbamatos tales como metilcarbamato de 1-naftilo, fungicidas tales como procimidona y mancozeb, acetimidias tales como cimoxanil, piretroides sintéticos tales como bifentrin y alfa-cipermetrín, tiabendazol, carbendazima, oxiclورو de cobre, tidiazuron, carbofurano, azufre, clorotalonil, tralcoxidim, triadimefón, carbonato de calcio, imidacloprid, tiocloprid, captán, diflubenzurón, fipronil, metsulfurón-metilo, diflufenicán, trifloxistrobín, triasulfurón, clorsulfurón y metribuzina. Una lista de tales principios activos sólidos insolubles en agua puede obtenerse del Pesticide Dictionary (contenido en el Farm Chemicals Handbook) o del British Crop Protection Society: Pesticides Manual. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación reconocerá otros principios activos sólidos insolubles en agua adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención.

Las realizaciones de la presente invención incluyen un dispersante. El dispersante puede seleccionarse de resinas de poliaminoamida, derivados de polioxilalquileno de las mismas, derivados de poliglicerol de las mismas, derivados de policarbamato de las mismas y combinaciones de las mismas. Las resinas de poliaminoamida se componen de un ácido graso dímero polifuncional injertado y/o reticulado con un compuesto que tiene grupos amino. Las resinas de poliaminoamida pueden obtenerse mediante métodos bien conocidos, tales como condensación térmica de cualquier ácido graso polifuncional con cualquier amina polifuncional. Un ejemplo de una resina de poliaminoamida comercialmente adecuada es la poliaminoamida VERSAMID®, que es una marca de resina disponible de Cognis GmbH. La resina de poliaminoamida y sus derivados tal como se describen en la invención reivindicada pueden tener, pero sin limitarse a, la estructura general explicada resumidamente en la fórmula 1.



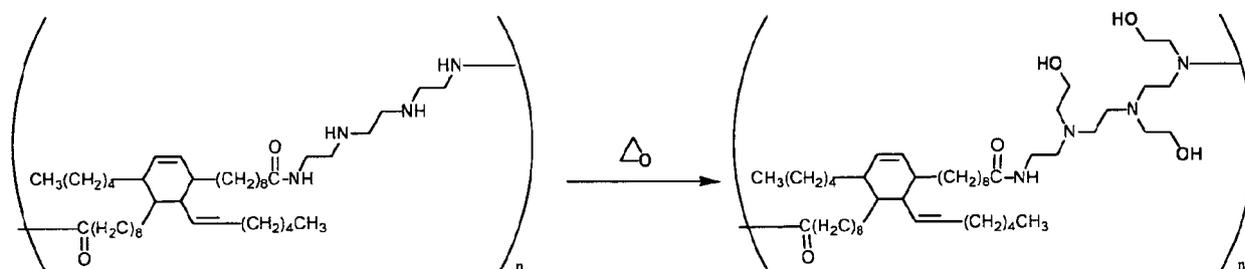
Fórmula 1: una posible estructura de resina de poliaminoamida y derivados de la misma

En la fórmula 1, R<sup>1</sup> es un ácido graso dímero polifuncional en la que el ácido de partida es un ácido graso de C<sub>2</sub> a aproximadamente C<sub>60</sub>. R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son o bien hidrógeno o bien grupos metilo o bien combinaciones de los mismos. R<sup>4</sup> es un hidrógeno, grupo metilo, alquilo o arilo. X puede ser o bien oxígeno o bien nitrógeno, mientras que Y puede ser o bien hidrógeno o bien cualquier grupo óxido de etileno, grupo óxido de propileno, grupo óxido de butileno o combinaciones de los mismos. En otras implementaciones, Y puede ser cualquier grupo alquilo, alquilcetona o glicerol. Además, a es un número entero de desde 1 hasta aproximadamente 11, b es un número entero de desde 0 hasta aproximadamente 30, d es un número entero de desde 1 hasta aproximadamente 30, e es un número entero de desde 0 hasta 1 y L es un número entero de desde 1 hasta aproximadamente 50.

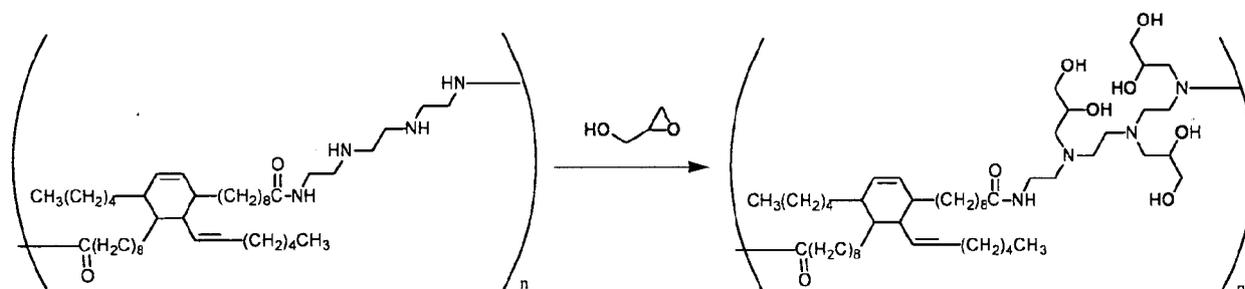
Los derivados de poliaminoamida tal como se representan en la fórmula 1 pueden obtenerse mediante derivatización de un esqueleto polimérico de una resina disponible comercialmente tal como poliaminoamidas VERSAMID®. Los ejemplos no limitativos de tales reacciones de derivatización se muestran en los esquemas 1-3. La derivatización

puede llevarse a cabo o bien mediante una reacción de alcoxilación (tal como se muestra en el esquema 1), una reacción de glicidación (tal como se muestra en el esquema 2) o bien una reacción de carbamación (tal como se muestra en el esquema 3).

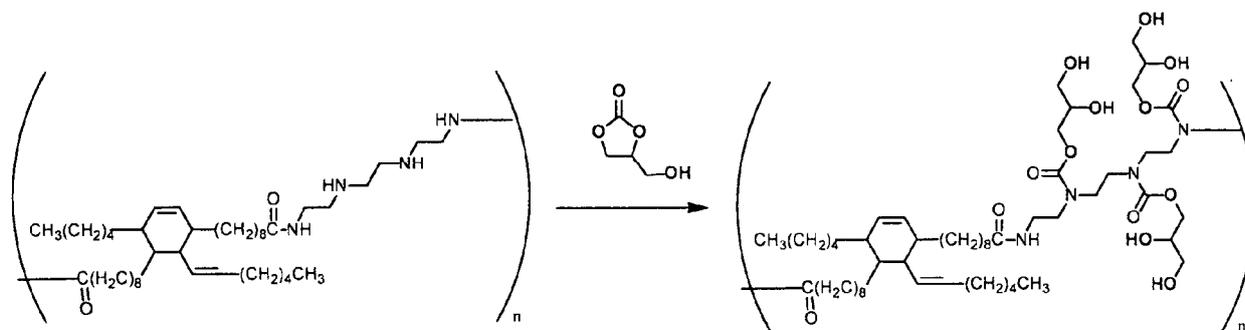
5 Esquema 1: resina de poliaminoamida --- (óxido de etileno) ---> derivado de polioxilalquileo de la misma



10 Esquema 2: resina de poliaminoamida --- (glicidol) ---> derivado de poliglicerol de la misma



15 Esquema 3: resina de poliaminoamida --- (carbonato de glicerina) ---> derivado de carbamato de la misma



Los derivados de poliaminoamida recopilados en la tabla 1 se componen de derivados de óxido de polioxilalquileo de la misma, derivados de poliglicerol de la misma y derivados de policarbamato de la misma que se añaden adicionalmente a la estructura principal polimérica de la resina de poliaminoamida. Los expertos en la técnica pueden obtener fácilmente varias resinas de poliaminoamida cambiando la razón de ácido con respecto a amina, el grado de condensación (por ejemplo, el tiempo de reacción y la temperatura), así como las composiciones de los ácidos polifuncionales o las aminas polifuncionales.

Además, las aminas polifuncionales usadas en la preparación de las resinas de poliaminoamida incluyen cualquier alquilendiamina de C<sub>2</sub> a aproximadamente C<sub>10</sub>; por ejemplo, hexametildiamina, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, piperazina, dipiperidilpropano y combinaciones de los mismos. Las diaminas usadas para preparar las resinas de poliaminoamida pueden derivarse de cualquier ácido graso dímero y las diaminas pueden incluir grupos amino primarios en vez de grupos carboxilo. Tales sustancias se denominan a menudo diaminas dímeras. Se obtienen mediante formación de nitrilos a partir de ácidos grasos dimerizados e hidrogenación posterior. Pueden usarse también polioxilalquilenaminas, tales como polioxilalquilenaminas JEFFAMINE® que están disponibles comercialmente de la Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas. Otras aminas preferidas incluyen etilenaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilpentamina y combinaciones de las mismas. Además, las aminas podrían ser de cualquier estructura o dendrita y pueden condensarse con los ácidos grasos para dar como resultado la resina de poliaminoamida según la invención reivindicada.

Los ácidos de partida para la preparación de ácidos grasos dímeros polifuncionales usados en la preparación de la resina de poliaminoamida incluyen cualquier ácido graso de C<sub>2</sub> a aproximadamente C<sub>60</sub> tales como ácido oleico y ácido linoleico que se encuentran en ácidos grasos de aceite de bogol. Estos ácidos grasos pueden polimerizarse mediante diversos procedimientos de polimerización catalíticos y no catalíticos para obtener los ácidos grasos dímeros polifuncionales.

En otras realizaciones, los derivados de poliaminoamida pueden formarse haciendo reaccionar resinas de poliaminoamida con cualquier óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o combinaciones de los mismos para obtener agentes de dispersión solubles en agua o dispersables en agua. En aún otro ejemplo, la resina de poliaminoamida puede hacerse reaccionar con carbonato de glicerina, glicerol, glicidol o epíclorohidrina para obtener agentes de dispersión poliméricos solubles en agua. Las resinas de poliaminoamida o derivados formados por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente tienen un peso molecular preferible de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 500.000 Dalton. En otras realizaciones, las resinas de poliaminoamida o derivados de las mismas tienen un peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta 50.000 Dalton. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá otros dispersantes adecuados para usar en las realizaciones de la presente invención.

Las razones típicas del dispersante con respecto al principio activo sólido insoluble en agua en peso son de desde aproximadamente 1:50 hasta aproximadamente 1:5, más preferiblemente desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:10 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:5. De manera adicional, la razón típica del electrolito con respecto al principio activo sólido insoluble en agua en suspensión en peso es de desde aproximadamente 60:1 hasta aproximadamente 1:1, más preferiblemente desde aproximadamente 5:1 hasta aproximadamente 1:1 y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1:1. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá razones adecuadas para usar dependiendo de la aplicación.

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir uno o más aditivos. Los aditivos pueden incluir humectantes tales como propilenglicol, monoetilenglicol o glicerol que también pueden actuar como agentes anticongelantes, agentes estructurantes tales como sílices, por ejemplo, sílice pirogénica AEROSIL® (disponible comercialmente de Evonik Degussa GmbH) o arcillas, y espesantes tales como gomas xantana u otras gomas de polisacáridos. Además, pueden añadirse adyuvantes que pueden potenciar adicionalmente la eficacia de la composición, que pueden incluir, pero no se limitan a, tensioactivos no iónicos tales como alquil polisacáridos, etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de etilendiamina y etoxilatos de alquilfenol o también puede estar presente un adyuvante que pertenece a la clase de la betaína de química. Otros aditivos que pueden usarse en aplicaciones agrícolas incluyen cargas y portadores tales como silicatos naturales y sintéticos y minerales de silicato, óxidos minerales e hidróxidos y también materiales orgánicos derivados de manera sintética y naturales. Tales materiales pueden añadirse como portadores porosos o simplemente para llenar una formulación hasta un peso conveniente. Los ejemplos de tales cargas pueden incluir silicatos naturales tales como tierra de diatomeas, sílices precipitadas sintéticas, arcillas tales como caolín, atapulgitas y bentonitas, zeolitas, dióxido de titanio, óxidos e hidróxidos de hierro, óxidos e hidróxidos de aluminio o materiales orgánicos tales como bagazo, carbón o polímeros orgánicos sintéticos.

Además, las composiciones de la presente invención pueden incluir otros aditivos tales como tampones, por ejemplo, hidrogenofosfato de disodio y ácido cítrico, un emético, un hedor, un producto protector y agentes antiespumantes tales como antiespumante, colorantes y/o pigmentos de silicio.

En una realización, puede usarse otro aditivo en combinación con los dispersantes de la composición reivindicada, tal como un agente humectante; por ejemplo, un etoxilato o alcoxilato de alquilfenol, un sulfato de alquilo, sulfonato de alquilo o sulfato de alquil éter, etoxilato o alcoxilato de alcohol graso, un éster de fosfato de alquil éter, un éster de sorbitano etoxilado, una sal de dialquilsulfosuccinato, un sulfonato de naftaleno y alcoxilatos de alcohol de alto peso molecular. Un experto en la técnica, con el beneficio de esta divulgación, reconocerá otros aditivos apropiados para usar dependiendo del uso y la aplicación de la composición.

Las realizaciones de la presente invención pueden presentar propiedades de adyuvancia que potencien la eficiencia de al menos uno de los principios activos. Es deseable que herbicidas tales como por ejemplo glifosato y sus sales, glufosinato y sus sales, 2,4-D y sus sales y paraquat y sus sales incluyan un adyuvante para mejorar la deposición y captación de la molécula en un sitio activo dentro de una planta. La adyuvancia del herbicida se mide en general mediante pruebas de campo para especies latifoliadas y malas hierbas y se ha encontrado que los derivados de poliaminoamida descritos funcionan bien en comparación con los patrones de la industria actuales, que incluyen herbicida ROUNDUP® CT broadacre (que contiene glifosato) que está disponible comercialmente de Monsanto Company de St. Louis, Missouri (referirse a la tabla 3 para los resultados de bioeficacia). Pueden usarse resinas de poliaminoamida o derivados de poliaminoamida como adyuvantes a de aproximadamente el 5% en peso por volumen (p/v) a aproximadamente el 20% p/v, más normalmente a de aproximadamente el 8% p/v a aproximadamente el 12% p/v y opcionalmente en comparación con los patrones de la industria a de aproximadamente el 8% p/v a aproximadamente el 10% p/v. Las resinas de poliaminoamida o poliaminoamida también pueden usarse en combinación con otro adyuvante, por ejemplo, el 5% p/v de resina de poliaminoamida y el

5% p/v de etoxilato de amina de sebo, reduciéndose así la necesidad de adyuvantes adicionales.

En otra realización, las resinas de poliaminoamida y sus derivados también pueden usarse como dispersantes en formulaciones de dispersiones de aceite (OD, por sus siglas en inglés). Los dispersantes convencionales usados como dispersantes en formulaciones de OD se limitan a dispersantes poliméricos a base de disolventes. La revisión inicial de las resinas de poliaminoamida modificadas y no modificadas muestra una dispersión eficaz de principios activos finamente divididos en sistemas a base de aceite.

La presente invención describe además un método para elaborar la composición. El método incluye la etapa de poner en contacto una disolución electrolítica que comprende un principio activo soluble en agua con un principio activo sólido insoluble en agua y el dispersante.

Por ejemplo, el método puede alcanzarse usando técnicas tradicionales para preparar los SC que implica; (i) mezclar el principio activo sólido insoluble en agua con la disolución electrolítica que contiene el dispersante, (ii) someter a molienda húmeda la mezcla con un homogeneizador y (iii) someter a molienda de perlas la mezcla posterior para reducir el tamaño de partícula del principio activo sólido insoluble en agua.

Según un segundo ejemplo, la composición reivindicada se obtiene añadiendo la disolución electrolítica que incluye el dispersante al SC molido.

Según un tercer ejemplo, la composición puede elaborarse; (i) sometiendo a molienda con aire el principio activo sólido insoluble en agua, (ii) mezclando el componente molido previamente con la disolución electrolítica que incluye el dispersante, y (iii) homogeneizando la mezcla.

Según un cuarto ejemplo, la composición se obtiene: (i) formulando un WP o WG del principio activo sólido insoluble en agua, y (ii) añadiendo el WP o WG formulado a la disolución electrolítica que contiene el dispersante. Los cuatro ejemplos pretenden ser ejemplos no limitativos para ilustrar las realizaciones de la presente invención.

Las realizaciones de la presente divulgación pueden ser útiles como una composición agrícola o veterinaria y pueden encontrar aplicación en formulaciones de principios biológicamente activos. Un "principio biológicamente activo" tal como se usa en el presente documento tiene la finalidad de incluir, sin limitación: herbicidas, insecticidas, así como fungicidas. Otros principios activos agrícolamente activos contemplados en el presente documento incluyen biocidas, molusquicidas, algicidas, reguladores del crecimiento de las plantas, antihelmínticos, rodenticidas, nematocidas, acaricidas, amebicidas y protozoocidas. Tales componentes se denominan de manera genérica como pesticidas. También se contemplan en el presente documento productos protectores de cultivos, repelentes contra insectos, fertilizantes, polvos micronutrientes y adyuvantes. La utilidad en formulaciones de tales principios activos puede ejemplificarse mejor mediante el uso de uno o más principios biológicamente activos tales como una triazina en medio con alto contenido electrolítico que se compone de disolución de sal de glifosato. En particular, a menudo es deseable que determinados pesticidas, que están en forma de una suspensión sólida o denominados formulaciones de SC, pueden aplicarse o formularse conjuntamente en una disolución de un electrolito. Tales electrolitos pueden incluir principios biológicamente activos solubles en agua que también son pesticidas, modificadores del crecimiento de las plantas o de los insectos o fertilizantes. La cantidad precisa del principio activo contenido en el concentrado de pesticida dependerá de la aplicación específica del uso final, por ejemplo, el sustrato objetivo que va a tratarse o el área que va a tratarse.

Las realizaciones de la presente invención también dan a conocer un método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto las composiciones agrícolas de la presente invención con vegetación o suelo. Las composiciones de herbicidas y fertilizantes de la presente invención pueden aplicarse a plantas y suelos.

La presente divulgación también comprende un método de tratamiento de animales que comprende la etapa de poner en contacto la composición reivindicada con animales.

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

Las realizaciones de la presente invención se ilustrarán adicionalmente teniendo en cuenta los siguientes ejemplos, que se pretenden que sean a modo de ejemplo de la invención.

### Ejemplos

a. Preparación de derivados de poliaminoamida.

El procedimiento típico: se cargó la resina de poliaminoamida en el reactor con el 0,35% en peso de una disolución

## ES 2 764 485 T3

acuosa de hidróxido de potasio al 50% en peso. Se deshidrató la mezcla hasta un nivel de agua de <0,1% p/p a 115-120°C con burbujeo de nitrógeno durante 90-120 minutos. Se cargó el reactor con óxido de polioxialquileno.

5 Ejemplo 1: se mezcló poliaminoamida VERSAMID® 125 (108 g, 1,08 equivalentes de amina) con propilenglicol (143 g), hidróxido de potasio acuoso al 50% en peso (0,88 g, 0,008 equivalentes) y agua (11 g). Se calentó la mezcla hasta 110°C y se agitó durante 30 minutos. Se aplicó vacío para eliminar el agua. Después de completarse la deshidratación (suave), se añadió óxido de etileno (113 g, 2,57 mol) a lo largo de 45 minutos antes de dejar reaccionar durante 60 minutos. Se diluyó la mezcla caliente al 50% de activos con agua (véase la tabla 1).

10 Ejemplos 2 - 26: se usó el "procedimiento típico" tal como se explicó de manera resumida anteriormente para generar los ejemplos 2 - 26. Las condiciones de reacción para preparar estos derivados de poliaminoamida se resumen en la tabla 1.

15 Ejemplo 27: a una disolución que contiene poliaminoamida VERSAMID® 125 (21,3 g, 0,20 equivalentes de amina) y propilenglicol (50 g) se le añadió glicidol (19,5 g, 0,25 equivalentes) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se calentó la disolución durante 1 hora a 120°C antes de la adición de agua (93,2 g) a la mezcla de reacción para dar el 21% de activos.

20 Ejemplo 28: a una disolución de poliaminoamida VERSAMID® 125 (103 g), se le añadió lentamente carbonato de glicerina (111 g) bajo un flujo de nitrógeno a 90°C a lo largo 40 minutos. Se agitó la mezcla de reacción a 90°C durante 45 minutos adicionales. Se añadió propilenglicol (200 g) a la mezcla caliente para dar el 52% de activos.

25 b. Preparación de formulaciones que comprenden poliaminoamida y derivados de poliaminoamida (ejemplos 1 - 28) en sistemas con alto contenido electrolítico.

(i). Procedimiento típico para preparar una dispersión de principios activos insolubles en agua en un sistema con alto contenido electrolítico: se combinaron la disolución electrolítica (sal) y el dispersante que puede ser o bien la resina de poliaminoamida no modificada o bien el derivado de poliaminoamida explicados resumidamente en los ejemplos 1 - 28 o un dispersante disponible comercialmente. Se añadió en porciones principio activo sólido molido con aire previamente a la mezcla bajo alta cizalladura. Se añadió agua como el componente de equilibrio antes de que la dispersión estuviera completamente homogeneizada bajo alta cizalladura una vez más.

30 (ii). Preparación de formulaciones completamente cargadas. Se combinaron la disolución electrolítica (sal) y el dispersante que puede ser o bien la resina de poliaminoamida no modificada o bien el derivado de poliaminoamida explicados resumidamente en los ejemplos 1 - 28 o el dispersante, humectante, agente estructurante, antiespumante de silicio y adyuvante comercial. Se añadió en porciones principio activo sólido insoluble en agua molido con aire previamente a la mezcla con alto contenido electrolítico bajo alta cizalladura. Se añadió agua como el componente de equilibrio antes de que la dispersión estuviera completamente homogeneizada bajo alta cizalladura una vez más.

35 (iii). Preparación de formulaciones de OD. Se pesaron el aceite y el dispersante que puede ser o bien la resina de poliaminoamida no modificada o bien el derivado de poliaminoamida explicados resumidamente en los ejemplos 1 - 28 y el/los emulsionante(s) en un vaso de precipitados y se agitaron. Se añadió en porciones principio activo sólido molido con aire previamente a la mezcla bajo alta cizalladura.

40 Tabla 1: Derivados de poliaminoamida <sup>a</sup> Valor de amina total promedio (TAV, por sus siglas en inglés) notificado. <sup>b</sup> Peso igual de poliaminoamida VERSAMID® y propilenglicol usado. <sup>c</sup> Poliaminoamida VERSAMID® 100 es una sustancia muy viscosa que es insoluble en propilenglicol. Se usó DPG (dipropilenglicol) en vez de una razón en peso de 1: 2. La etoxilación de la mezcla proporcionó un producto que se separó en dos fases.

Ejemplo	Composición del material de partida (SM, por sus siglas en inglés) [Disolvente] (V n.º = VERSAMID® n.º poliaminoamida)	Razón nominal de moles de óxido de polioxialquileno con respecto a "hidrógenos activos"	Relación en peso de poliaminoamida VERSAMID®: óxido de polioxialquileno	Conc. de catalizador (KOH) (ppm) en el SM	Temperatura/tiempo de reacción (°C/h:min)	TAV (mg de KOH/g) <sup>a</sup>
1	V 125 [propilenglicol] <sup>b</sup>	2,4 de óxido de etileno	1:1	1700	115/0:35	74,3
2	V 125 polviaminoamida [pura]	2,4 de óxido de etileno	1:1	4200	115/1:10	162,0
3	Ejemplo 2	4,8 de óxido de etileno	1:2,1	1960	125/0:45	118,2
4	Ejemplo 3	9,0 de óxido de etileno	1:4,1	1960	125/3:43	76,8

ES 2 764 485 T3

5	Ejemplo 4	20 de óxido de etileno	1:10	2700	142/6:50	40,3
6	V 125 pura	2,4 de óxido de propileno	298:341	4200	135/6:45	148,3
7	Ejemplo 6	2,4 de óxido de propileno + 2,4 de óxido de etileno	518:247	1960	152/~10:00	105,8
8	Ejemplo 1	2,4 de óxido de etileno + 2,4 de óxido de propileno	375:252	7000	~135/0:27	68,3
9	V 115 [puro]	2,4 de óxido de etileno	330:240	6500	140-150/~9:00	144,3
10	V 115 [propilenglicol] <sup>b</sup>	2,4 de óxido de etileno	248:177	5200	125/1:20	90,9
11	Ejemplo 10	4,8 de óxido de etileno	276:147	4300	125/0:45	74,7
12	Ejemplo 11	10 de óxido de etileno	200:272	3400	125/1:13	53,0
13	Ejemplo 12	15 de óxido de etileno	376:235	2300	125/0:30	39,0
14	V 150 [propilenglicol] <sup>b</sup>	2,4 de óxido de etileno	257:303	5500	115-120/1:10	118,1
15	Ejemplo 14	4,8 de óxido de etileno	447:260	4730	120/0:47	89,1
16	Ejemplo 15	10 de óxido de etileno	810:430	4040	115/0:40	57,0
17	Ejemplo 16	15 de óxido de etileno	900:336	2930	110/0:50	44,2
18	V 140 [propilenglicol] <sup>b</sup>	2,4 de óxido de etileno	226:203	4450	115/2:00	123,8
19	Ejemplo 18	4,8 de óxido de etileno	524:163	3080	110/0:30	90,1
20	Ejemplo 19	10 de óxido de etileno	343:203	2350	112/0:40	61,1
21	Ejemplo 20	15 de óxido de etileno	416:151	1400	106/2:30	46,6
22	V 100 [dipropilenglicol]	2,4 de óxido de etileno	112:31,5	3600	111/irrelevante	33,6 <sup>C</sup>
23	Ejemplo 22	4,8 de óxido de etileno	315:30,6	3450	112/irrelevante	36,2
24	Ejemplo 23	10 de óxido de etileno	296:56	3150	111/irrelevante	37,8
25	Ejemplo 24	15 de óxido de etileno	278:38	2650	110/irrelevante	36,3
26	Ejemplo 25	20 de óxido de etileno	240:58	2180	105/irrelevante	26,4
27	V 125 [propilenglicol]	1,25 de glicerol	-	-	120/1	-
28	V 125	1,25 de carbamato	-	-	90/0:45	-

Ejemplo 29: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 35,0% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 3,9% en peso del dispersante del ejemplo 1 y el 19,4% en peso de terbutilazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo de control 30: se preparó una composición de control de comparación combinando el 35,0% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 3,9% en peso de un dispersante disponible comercialmente (dispersante TERSPERSE® 2500 disponible de Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas) y el 19,4% en peso de terbutilazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo 31: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 37,3% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 2,0% en peso del dispersante de poliaminoamida VERSAMID® 125 y el 15,5% en peso de terbutilazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo 32: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 36,0% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de potasio, el 5,0% en peso del dispersante del ejemplo 1 y el 15,9% en peso de terbutilazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo 33: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 29,5% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de potasio, el 3,4% en peso del dispersante del ejemplo 1, el 14,6% en peso de terbutilazina, el 8,2% en peso de tensioactivo TERWET® 3780 (disponible comercialmente de Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas), el 4,9% en peso de monoetilenglicol, el 0,3% de emulsión DOW CORNING® ANTIFOAM C (disponible comercialmente de Dow Corning Corporation) y el 0,4% de VEEGUM® sulfato de aluminio y magnesio (disponible comercialmente de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, Connecticut) según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (ii) anterior.

Ejemplo 34: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 24,2% en peso de glufosinato-amonio (concentrado acuoso al 50%), el 5,9% en peso del dispersante del ejemplo 27, el 18,6% en peso de terbutilazina, el 9,7% en peso de tensioactivo EMPIMIN® KESM 70/AU (disponible comercialmente de la Huntsman Corporation de The Woodlands, Texas), el 0,5% de Antifoam C y el 0,6% de sílice pirogénica AEROSIL® 200 según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (ii) anterior.

Ejemplo 35: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 20,0% en peso de terbutilazina, el 5,0% en peso del dispersante del ejemplo 1, el 10,0% en peso de emulsionante TERMUL® 3000, el 5% en peso de aditivo reológico BENTONE GEL® IPM V (disponible comercialmente de Elementis Specialties, Inc. de Hightstown, New Jersey) y el resto de aceite de parafina 70SN (disponible comercialmente de Kesri Oil Private Limited de Dehli, India) según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (iii) anterior.

Ejemplo 36: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 33,7% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 4,0% en peso del dispersante del ejemplo 28 y el 18,6% en peso de terbutilazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo 37: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 36,6% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 2,0% en peso del dispersante del ejemplo 27 poliaminoamida y el 20,0% en peso de simazina según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

Ejemplo 38: se preparó una composición según las enseñanzas de la presente invención combinando el 31,8% en peso de ácido de glifosato presente como la sal de isopropilamina, el 7,0% en peso del dispersante del ejemplo 28 y el 23,7% en peso de azufre según el procedimiento típico explicado resumidamente en la sección b (i) anterior.

c. Estudios reológicos. Estudiando las características reológicas de una composición líquida que contiene una fase dispersa sólida, se pueden investigar posibles interacciones partícula-partícula en la composición y estimar si la composición será propensa a floculación o puede ser estable en las condiciones dadas.

Las mediciones de flujos de composiciones preparadas en el ejemplo 29 y el ejemplo de control 30 se realizaron usando un reómetro AR 2000 (de TA Instruments, Inc. de New Castle, Delaware). Se cargaron las composiciones en el reómetro y se dejaron equilibrar durante 2 minutos a 20°C antes de empezar la medición. Se midió el flujo controlando la velocidad de cizalladura desde 0 hasta 100 s<sup>-1</sup>, se aumenta en 2 minutos a 20°C, una etapa de mantenimiento del máximo a 100 s<sup>-1</sup> durante 1 minuto y se disminuye desde 100 hasta 0 s<sup>-1</sup> en 1 minuto.

Comportamiento reológico de la composición: ejemplo 29 frente al ejemplo de control 30. Ejemplo 29, cuando se comparó con el ejemplo de control 30, demostró propiedades reológicas superiores. En particular, el ejemplo 29 proporcionó una disolución de fase estable que presentó una viscosidad menor en comparación con el ejemplo de control 30. El ejemplo de control 30 mostró un fuerte comportamiento de adelgazamiento por cizalladura y un límite de elasticidad significativo, que es indicativo de floculación en una preparación que no contiene adyuvante estructurante, mientras que el perfil de viscosidad de la composición reivindicada ha cambiado poco sobre la velocidad de cizalladura aplicada y mostró sólo un límite de elasticidad menor (véase la figura 1).

Las mediciones son indicativas de una buena dispersión en el caso del ejemplo 29 (una realización de la presente invención), mientras que se observa evidencia de floculación para el ejemplo de control 30. La distribución de tamaño de partícula de las formulaciones finalizadas (véase la figura 2 y la tabla 2) proporciona una evidencia adicional para el principio activo sólido en la disolución electrolítica (sal) que va a dispersarse de manera eficaz en la composición que contiene el derivado de poliaminoamida.

Tabla 2: distribución del tamaño de partícula de las composiciones del ejemplo 29 y el ejemplo de control 30

Composición	Media ( $\mu\text{m}$ )	D10 ( $\mu\text{m}$ )	D50 ( $\mu\text{m}$ )	D90 ( $\mu\text{m}$ )
Ejemplo 29	2,33	0,757	2,52	6,56
Ejemplo de control 30	2,76	0,688	2,7	10,4

La medición del flujo de la composición preparada en el ejemplo 36 (figura 3) se realizó usando un reómetro AR 2000 (de TA Instruments, Inc. de New Castle, Delaware). Se cargaron las composiciones en el reómetro y se dejaron equilibrar durante 2 minutos a 20°C antes de empezar la medición. Se midió el flujo controlando la velocidad de cizalladura desde 0 hasta 100  $\text{s}^{-1}$ , se aumenta en 2 minutos a 20°C, una etapa de mantenimiento del máximo a 100  $\text{s}^{-1}$  durante 1 minuto y se disminuye desde 100 hasta 0  $\text{s}^{-1}$  en 1 minuto.

El ejemplo 36 (una realización de la presente invención) ha demostrado una viscosidad baja y prácticamente constante en el intervalo de velocidades de cizalladura elegido, que es indicativo de un sistema bien dispersado.

La medición del flujo de la composición preparada en el ejemplo 37 (figura 4) se realizó usando un reómetro AR 2000 (de TA Instruments, Inc. de New Castle, Delaware). Se cargaron las composiciones en el reómetro y se dejaron equilibrar durante 2 minutos a 20°C antes de empezar la medición. Se midió el flujo controlando la velocidad de cizalladura desde 0 hasta 50  $\text{s}^{-1}$ , se aumenta en 2 minutos a 20°C, una etapa de mantenimiento del máximo a 50  $\text{s}^{-1}$  durante 1 minuto y se disminuye desde 50 hasta 0  $\text{s}^{-1}$  en 1 minuto.

El ejemplo 37 (una realización de la presente invención) ha demostrado una viscosidad baja y sólo un comportamiento menor de adelgazamiento por cizalladura en el intervalo de velocidades de cizalladura elegido, que es indicativo de un sistema bien dispersado.

La medición del flujo de la composición preparada en el ejemplo 38 (figura 5) se realizó usando un reómetro AR 2000 (de TA Instruments, Inc. de New Castle, Delaware). Se cargaron las composiciones en el reómetro y se dejaron equilibrar durante 2 minutos a 20°C antes de empezar la medición. Se midió el flujo controlando la velocidad de cizalladura desde 0 hasta 100  $\text{s}^{-1}$ , se aumenta en 2 minutos a 20°C, una etapa de mantenimiento del máximo a 100  $\text{s}^{-1}$  durante 1 minuto y se disminuye desde 100 hasta 0  $\text{s}^{-1}$ .

El ejemplo 38 (una realización de la presente invención) ha demostrado una viscosidad baja y sólo un comportamiento menor de adelgazamiento por cizalladura en el intervalo de velocidades de cizalladura elegido, que es indicativo de un sistema bien dispersado.

#### d. Rendimiento de bioeficacia.

Preparación de la muestra. Se prepararon disoluciones de dos muestras según las enseñanzas de la presente invención disolviendo o bien el ejemplo 1 o bien el ejemplo 27 (100% de equivalentes de activos) en 450 gramos de equivalente ácido por litro (gae/l) de glifosato presente como la sal de potasio. No se trató una muestra de control y una segunda muestra de "control comercial" usó un herbicida disponible comercialmente (herbicida ROUNDUP® CT broadacre).

Propagación de plantas. Se sembraron semillas de avena a 3 cm de profundidad y se sembró cardo mariano a una profundidad de 1 cm en macetas de 10 cm de diámetro llenas con sustrato para macetas (según la norma australiana Standard AS 3743 (2002)). Una semana después de la brotación del plantón, se sometieron a aclareo los plantones para uniformar el tamaño a un plantón por maceta. Se hizo crecer avena en un invernadero de temperatura controlada (14°C - 25°C) durante 8 días, luego al aire libre durante 13 días antes de la aplicación del pulverizador, para simular más exactamente las condiciones del campo. Se hizo crecer cardo mariano en un invernadero de temperatura controlada (14°C - 25°C) durante 14 días, luego al aire libre durante 23 días antes de la aplicación del pulverizador. Después de la aplicación de herbicidas, se devuelven las macetas al invernadero hasta que se cosecharon para determinar el peso fresco.

Aplicación del herbicida. Se aplicaron formulaciones de herbicida usando un pulverizador de oruga de laboratorio cerrado equipado con tres boquillas de ventilador plano de 110° (Teejet XR11001-VS disponible con el nombre comercial de partes de pulverizador JOHN DEERE® de Deere y Company de Moline, Illinois) espaciadas a intervalos de 50 cm a lo largo del brazo. El brazo se mueve junto con una oruga fija a 6 kilómetros hora<sup>-1</sup>, se pulveriza a un volumen de agua de 64 litros hectarea<sup>-1</sup> con una presión de 200 kilopascales.

Evaluación. Se registraron las observaciones visuales del % de control 10 días después del tratamiento (DAT, por sus siglas en inglés) o 12 DAT. Se cosecharon los plantones cortando el follaje en la base inmediatamente antes de pesarlos en una balanza electrónica Sartorius Basic (intervalo de 0-4100 gramos, disponible comercialmente de Sartorius AG de Goettingen, Alemania) 14 DAT.

5 Análisis estadístico. Se analizaron los datos usando un diseño factorial de dos factores, formulación y tasa. Se calculó el 5% menos de diferencias significativas (LSD, por sus siglas en inglés) para la media de cada tratamiento. El mayor efecto herbicida se denota con un código alfa "a" cuando es significativamente diferente a otros tratamientos, que se codifican "b", "c", "d" etc. con el efecto decreciente.

10

Tabla 3: efecto del tratamiento con glifosato en especies de hierba de cardo mariano y avena

Muestra	Media de formulación de peso fresco	
	Cardo mariano	Avena
Control no tratado	18,30	4,28
Control comercial	6,66 b-e	1,69 ab
Ejemplo 1	7,03 cde	2,99 f
Ejemplo 27	6,76 b - e	3,05 f

15 La tabla 3 muestra que los ejemplos 1 y 27 tienen una bioeficacia comparable con el control comercial cardo mariano. Los ejemplos 1 y 27 muestran de manera adicional algunos efectos de adyuvancia en las especies de avena cuando se comparan con el control no tratado. En esta tabla, un valor bajo es indicativo de alta eficacia en comparación con el control no tratado.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición agrícola que comprende:
- 5 una disolución electrolítica que comprende un principio activo soluble en agua;
- un principio activo sólido insoluble en agua que tiene una solubilidad del 1,0% en peso o menos a 20°C; y
- 10 un dispersante seleccionado del grupo que consiste en: una resina de poliaminoamida, un derivado de polioxialquileno de la misma, un derivado de poliglicerol de la misma, un derivado de policarbamato de la misma y una combinación de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que la concentración del principio activo soluble en agua es mayor del 3% en peso de la composición.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1, en la que la resina de poliaminoamida se obtiene mediante condensación térmica de un ácido graso polifuncional con una amina polifuncional y en la que un ácido de partida para el ácido graso polifuncional es un ácido graso de C<sub>2</sub> a C<sub>60</sub>.
- 20 4. Composición según la reivindicación 3, en la que la amina polifuncional se selecciona del grupo que consiste en: una alquilendiamina de C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub>, una diamina dímera, una polioxialquilenamina, una etilenamina y una combinación de las mismas.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, en la que la etilenamina se selecciona del grupo que consiste en: una etilendiamina, una dietilentriamina, una trietilentetramina, una tetraetilenpentamina y una combinación de los mismos.
- 30 6. Método para preparar una composición agrícola según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la etapa de: poner en contacto la disolución electrolítica que comprende el principio activo soluble en agua con el principio activo sólido insoluble en agua y el dispersante seleccionado del grupo que consiste en: una resina de poliaminoamida, un derivado de polioxialquileno de la misma, un derivado de poliglicerol de la misma, un derivado de policarbamato de la misma y una combinación de los mismos.
- 35 7. Método de tratamiento de vegetación que comprende la etapa de poner en contacto la composición tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, con vegetación o suelo.