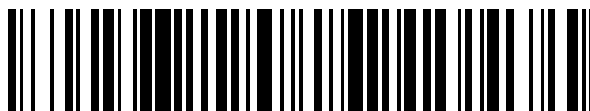


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 083**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 43/70 (2006.01)

A01N 47/22 (2006.01)

A01N 47/38 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

B01F 17/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2010 PCT/US2010/033708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.11.2010 WO10129662**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2010 E 10718795 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 2427049**

54 Título: **Tensioactivos en formulaciones agroquímicas**

30 Prioridad:

08.05.2009 US 213126 P

18.12.2009 US 282125 P

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

20.10.2020

73 Titular/es:

CRODA, INC. (50.0%)

300 Columbus Circle

Edison, NJ 08837, US y

CRODA INTERNATIONAL PLC (50.0%)

72 Inventor/es:

BLEASE, TREVOR, GRAHAM;

LINDNER, GREGORY, JAMES y

RICHARDS, LEE, DAVID

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 788 083 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

Tensioactivos en formulaciones agroquímicas

5 Esta invención se refiere a tensioactivos nuevos, en particular a derivados alcoxilados que contienen grupos amino de ácidos grasos polimerizados o aralquil fenoles y su uso, particularmente en formulaciones agroquímicas como dispersantes y/o adyuvantes, especialmente en sistemas acuosos, a formulaciones acuosas, particularmente dispersiones preparadas mediante el uso de los dispersantes y formulaciones agroquímicas, particularmente a formulaciones de dispersión agroquímica que incluyen dichos dispersantes y formulaciones que contienen los adyuvantes, y al tratamiento de cultivos que usan dichas formulaciones agrícolas.

10 Los tensioactivos se usan ampliamente en composiciones y formulaciones agroquímicas por diversos motivos que incluyen su uso como adyuvantes, dispersantes, agentes humectantes, emulsionantes o solubilizantes (y pueden cumplir más de una de esas funciones). Los adyuvantes actúan para aumentar la actividad o eficacia (mediante una variedad de posibles mecanismos) de un agroquímico en una formulación; los dispersantes se usan para mejorar la estabilidad y la uniformidad de las dispersiones de componentes sólidos en medios líquidos; los agentes humectantes mejoran la humectación de los aerosoles agroquímicos en el sustrato objetivo, generalmente las hojas de las plantas;

15 los emulsionantes se usan para emulsionar agroquímicos líquidos en medios acuosos, para emulsionar aceites usados como disolventes o diluyentes para agroquímicos y/o para emulsionar aceites usados como aditivos de formulación (para proporcionar propiedades mejoradas); y los solubilizantes se usan para mejorar la solubilidad o compatibilidad de los componentes de formulación insolubles/incompatibles. El beneficio de incluir tensioactivos en formulaciones agroquímicas es ampliamente reconocido y es una práctica muy extendida.

20 La solicitud de patente publicada WO 00/35863 describe un tensioactivo para uso en las composiciones agrícolas, que comprende ácido tristirilfenol alcoxilado y alquilamina alcoxilada.

La solicitud de patente WO 2004/112478 describe compuestos tensioactivos que son derivados alcoxilados de polihidroxihidrocarbilo, particularmente un sacárido, un residuo de amina, un residuo hidrófobo y un grupo de enlace, que incluye particularmente un grupo glicidilo.

25 La solicitud de patente WO 01/05224 describe compuestos tensioactivos similares a los de la solicitud de patente WO 2004/112478.

La solicitud de patente WO 03/106010 describe ésteres de polietilenglicol y amidas de ácidos grasos polimerizados como agentes dispersantes para sólidos, que incluyen agroquímicos, entre otros.

30 La solicitud de patente WO 03/067983 describe tensioactivos que incluyen funcionalidad amino y polioxialquilenos, un residuo hidrófobo y un grupo de enlace de glicidilo.

Las dispersiones agroquímicas que incluyen dispersantes pueden formularse como concentrados de dispersión, que son una forma de formulación de concentrado agroquímico en la que un agroquímico insoluble en agua se dispersa como partículas sólidas en una fase acuosa continua. Este tipo de formulación incluye formulaciones de suspoemulsión que incluyen componentes tanto en una fase sólida dispersa como en una fase líquida dispersa (emulsión). Por lo general, es necesario incluir un dispersante en el concentrado para mantener el agroquímico disperso sólido (y cualquier otro sólido disperso) en suspensión. Dichos concentrados se diluyen normalmente para dar una formulación pulverizable (diluida). Los requisitos para dichos dispersantes son desafiantes ya que generalmente es deseable tener una alta proporción de sólidos suspendidos en el concentrado y los agroquímicos insolubles en agua son frecuentemente hidrófobos y el dispersante puede necesitar actuar efectivamente en presencia

35 de otros materiales tensioactivos. Con frecuencia será necesario usar dispersantes con hidrófobos y materiales adecuados como Atlox 4913 (ex Croda), un copolímero de éster acrílico/ácido acrílico que incluye cadenas laterales de éster de PEG y Soprophor FLK y 4D-384 (ex Rhodia), respectivamente, los ésteres de fosfato y sulfato de un etoxilato de tristirilfenol, se usan para proporcionar la dispersión específica requerida. El documento de patente EP 0633057 A de Rhone-Poulenc describe el uso de dispersantes de tipo etoxilato de tristirilfenol. Los expertos en la técnica reconocerán que el compuesto tristirilfenol puede describirse más sistemáticamente como tris[1-(fenil)etil]fenol o 2,4,6-tris[1-(fenil)etil]fenol y, en consecuencia, el grupo tristirilfenilo (tristirilfenol menos el grupo OH fenólico). Sin embargo, "tristirilfenol" y "tristirilfenilo" son convenientes y concisos y se usan generalmente en la presente memoria.

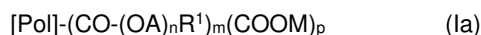
Incluso estos dispersantes de alto rendimiento no son perfectos, y una característica que les falta es la estabilidad de la dispersión en medios de alta fuerza iónica, en particular cuando otro componente de la formulación es un electrolito soluble en agua, por ejemplo, en formulaciones combinadas que incluyen herbicidas electrolíticos solubles en agua tales como herbicidas bipyridílicos o glifosato.

50

La presente invención se basa en el descubrimiento de los autores de la invención de que los compuestos que tienen un hidrófilo de polialquilenglicol terminado en amina y un compuesto relativamente grande, típicamente C₂₂ a C₆₀, principalmente hidrocarbilo, particularmente hidrocarbilo material compuesto, que típicamente incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos, los hidrófobos pueden ser adyuvantes eficaces y/o dispersantes muy eficaces para agroquímicos insolubles en agua en dispersiones acuosas, particularmente dichas dispersiones que también incluyen concentraciones sustanciales de electrolitos.

55

Por consiguiente, la presente invención proporciona uno o más compuestos que incluyen al menos un compuesto de la fórmula (Ia):



donde

5 Pol es principalmente un residuo hidrófobo de hidrocarbilo C₂₂ a C₆₀ de un dímero o trímero de ácido graso polimerizado aparte de los grupos de ácido carboxílico;

OA es un residuo de oxialquileo, particularmente un residuo de oxietileno u oxipropileno, y puede variar a lo largo de la cadena;

n es de 5 a 50, más usualmente de 8 a 25, particularmente de 10 a 15;

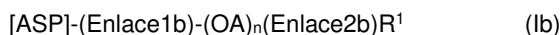
10 R¹ es un grupo -NR²R³ donde R² y R³ cada uno representa independientemente hidrógeno, grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; un grupo -(R⁴)(R⁵)N→O; un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁶; o un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁷.COO⁻, donde R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; R⁶ es grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₆; y R⁷ es grupo alquileo, particularmente alquileo C₁ a C₅, más particularmente un grupo -CH₂-;

20 m es 1 (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o 1, o 2, y deseablemente 1, (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso);

p es 1 (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o 1, o 2, y deseablemente 2, (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso); y

M es un átomo de hidrógeno, una especie de formación de sal catiónica, particularmente un átomo de metal alcalino o una amina (que incluye la amina cuaternaria) o un grupo amonio;

25 y/o (Ib):



donde

ASP es un grupo aralquilfenilo, particularmente un grupo di- o tri-aralquilfenilo;

30 Enlace1b es un enlace directo, un grupo ácido oxicarboxílico -OR⁸C(O)- donde R⁸ es un grupo alquileo C₁ a C₄, un grupo derivado de ácido dicarboxílico -OC(O)R⁹C(O)- donde R⁹ es alquileo C₂ a C₄, o un grupo carbonato -OC(O)-;

Enlace 2b es un enlace directo, un grupo -OCH₂CH(CH₃)-, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-, un grupo derivado de ácido dicarboxílico -OC(O)R⁹C(O)(X¹)(CH₂)_{n1}- donde R⁹ es un grupo alquileo C₂ a C₄, n₁ es de 2 a 6 y donde X¹ es -O- o -NH-, un grupo -CH₂C(O)(X²)(CH₂)_{n2}-, donde X² es -O- o -NH- y n₂ es de 2 a 6;

35 OA es un residuo de oxialquileo, particularmente un residuo de oxietileno u oxipropileno, y puede variar a lo largo de la cadena;

n es de 5 a 50, más usualmente de 8 a 25, particularmente de 10 a 15;

40 R¹ es un grupo -NR²R³ donde R² y R³ cada uno representa independientemente hidrógeno, grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; un grupo -(R⁴)(R⁵)N→O; un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁶; o un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁷.COO⁻, donde R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; R⁶ es grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₆; y R⁷ es grupo alquileo, particularmente alquileo C₁ a C₅, más particularmente un grupo -CH₂-.

50 Los compuestos de, y utilizados en, esta invención se describen como "terminados en amina", en referencia a los compuestos que tienen un grupo amino en un extremo de la cadena de oxialquileo hidrófilo en la molécula (posiblemente con un grupo de enlace, véase más abajo, entre la función amino y la cadena de oxialquileo del hidrófilo). El grupo amino puede ser un grupo amino primario, secundario, terciario o cuaternario o un grupo N-óxido de amina terciaria, pero es particularmente amina terciaria o un grupo N-óxido de amina terciaria o un grupo amino

cuaternario, que incluye betaína.

Los compuestos de la invención tienen una utilidad particular como dispersantes y/o adyuvantes en formulaciones agroquímicas. La invención por consiguiente incluye:

- 5 i) una dispersión agroquímica, en forma de un concentrado agroquímico o una formulación de pulverización agroquímica diluida, particularmente un concentrado de dispersión, de un sólido, particularmente un componente agroquímico sólido activo, en un líquido acuoso, particularmente un concentrado acuoso que incluye también electrolito disuelto, que incluye como agente dispersante, uno o más compuestos de la invención que tiene un hidrocarburo hidrófobo hidrocarbilo material compuesto, más particularmente un hidrófobo que incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos;
- 10 ii) una dispersión agroquímica, en forma de un concentrado agroquímico o una formulación de pulverización agroquímica diluida, particularmente un concentrado de dispersión, que incluye electrolito soluble en agua, particularmente componente agroquímico activo electrolítico soluble en agua, que incluye como agente dispersante, uno o más compuestos de la invención que tiene un hidrófobo hidrocarbilo material compuesto, más particularmente un hidrófobo que incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos;
- 15 iii) el uso de un compuesto de la invención como dispersante en una formulación en dispersión agroquímica, particularmente un concentrado agroquímico o una formulación de pulverización agroquímica diluida, comprendiendo dicha formulación un componente agroquímico activo, particularmente dicha formulación incluye electrolito disuelto;
- 20 iv) una formulación agroquímica, en forma de un concentrado agroquímico o una formulación de pulverización agroquímica diluida, que comprende un componente agroquímico activo, particularmente al menos un regulador del crecimiento de las plantas, al menos un pesticida y/o al menos un herbicida, que incluye, como un adyuvante, un compuesto de la invención que tiene un hidrófobo hidrocarbilo material compuesto, más particularmente un hidrófobo que incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos;
- 25 v) el uso de un compuesto de la invención como adyuvante agroquímico, particularmente en una formulación agroquímica, particularmente un concentrado agroquímico o una formulación de pulverización agroquímica diluida, formulación que comprende un componente agroquímico activo, particularmente un pesticida o herbicida soluble en agua;
- 30 vi) una formulación agroquímica, en forma de un concentrado de dispersión en aceite que comprende una fase líquida de un líquido inmiscible en agua, deseablemente un aceite, un componente agroquímico activo insoluble en agua presente como partículas sólidas finamente divididas y dispersas e incluyendo uno o más compuestos de la invención que tiene un hidrófobo hidrocarbilo material compuesto, más particularmente un hidrófobo que incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos;
- 35 vii) el uso de un compuesto de la invención en formulaciones agroquímicas de concentrado de dispersión en aceite;
- viii) una formulación de pulverización agroquímica que es un concentrado de cualquiera de los aspectos i), ii), iv) o vi) o un concentrado como se usa en el uso iii), v) o vii) anteriormente mencionado, diluido con 100 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua;
- ix) un método para tratar la vegetación aplicando a las plantas y/o al suelo, particularmente al suelo adyacente a las plantas, una formulación diluida como se describe en viii) anteriormente mencionado.

40 En uso, los concentrados de la invención se diluirán típicamente con agua antes de la aplicación a los cultivos o al suelo que rodea las plantas de cultivo, típicamente mediante pulverización. En consecuencia, la invención incluye además una formulación diluida que comprende un concentrado de la invención, particularmente un concentrado que contiene un adyuvante de la invención o un concentrado en dispersión de la invención, y especialmente un concentrado de la invención que incluye además electrolito soluble en agua, diluido con de 10 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua.

45 Los concentrados de la invención se usan típicamente para tratar cultivos, por lo que la invención incluye además un método para tratar la vegetación aplicando a las plantas y/o al suelo una formulación diluida de la invención, particularmente una formulación diluida que incluye electrolito soluble en agua, especialmente un concentrado adyuvante diluido de la invención o un concentrado en dispersión diluido de la invención.

50 Otra forma en la que se pueden usar las formulaciones, particularmente las formulaciones en dispersión, de la invención es tratar semillas y la invención por consiguiente incluye un método de tratamiento de semillas que comprende aplicar a las semillas una formulación, particularmente una formulación en dispersión, de la invención.

Deseablemente, el hidrófobo es material compuesto porque está formado por unidades más pequeñas, y generalmente incluye grupos o componentes ramificados y/o cíclicos. Se puede construir un hidrófobo material compuesto a partir de unidades más pequeñas mediante polimerización, o mediante una síntesis que sustituya a un fragmento central de la molécula del producto. Los ejemplos de grupos hidrófobos materiales compuestos

polimerizados son los residuos de ácidos grasos polimerizados que están disponibles comercialmente como dímeros, trímeros o (generalmente) mezclas de dímeros con trímeros, siendo particularmente útiles las mezclas ricas en trímero. Los ejemplos de grupos hidrófobos que se sintetizan por sustitución en un fragmento de núcleo incluyen grupos fenilo sustituidos con aralquilo (generalmente como residuos del fenol correspondiente), en particular grupos fenilo sustituidos con di y tri-(aralquilo). Los hidrófobos resultantes son grupos fenilo sustituidos con di- y/o tri-(aralquilo), particularmente grupos fenilo sustituidos con di- y/o tri-estirilo o di- y/o tri-cumilo. Los residuos de ácidos grasos polimerizados son grupos hidrocarbilo aparte de los grupos carboxilo unidos (generalmente 1 o 2 por molécula aparte del grupo carboxilo que proporciona o forma parte del enlace a la cadena de oxialquileno hidrófilo). Como se observa a continuación, la reacción de polimerización da una mezcla de compuestos, que tienen principalmente cadenas altamente ramificadas y que generalmente incluyen compuestos que tienen anillos carbocíclicos y a veces aromáticos. Los grupos fenilo sustituidos con di y tri-(aralquilo) son grupos hidrocarbilo (el átomo de oxígeno del fenol original que forma parte de la cadena de oxialquileno) que incluyen múltiples anillos carbocíclicos aromáticos y están, de hecho, ramificados (en virtud de la sustitución de anillos aromáticos generalmente múltiples).

Por consiguiente, la invención incluye formulaciones, particularmente una formulación que contiene adyuvante o una formulación en dispersión de la invención, ya sea como un concentrado y/o como una formulación diluida, que incluye particularmente electrolito soluble en agua, especialmente componentes activos agroquímicos electrolíticos solubles en agua, por ejemplo, glifosato y/o Paraquat, y para el tratamiento, particularmente mediante pulverización de cultivos usando formulaciones especialmente diluidas, donde el(los) adyuvante(s) y/o dispersante(s) de la invención, según corresponda, tienen un hidrófobo derivado de ácido graso polimerizado o fenol sustituido con aralquilo.

Estas dos clases de hidrófobos generalmente utilizarán diferentes grupos de enlace y, en consecuencia, la invención incluye los compuestos correspondientes.

Los grupos Enlace (1a) y Enlace (1b) unen el hidrófobo y la cadena de polialcoxilato y la cadena de polialcoxilato y el grupo amino terminal, respectivamente. En general, es deseable que sean enlaces directos o que sean tan pequeños como sea práctico, por ejemplo, donde los grupos de enlace nominales forman parte de la molécula precursora, por ejemplo, como en los precursores hidrófobos de ácidos grasos polimerizados. Sin embargo, la naturaleza de los materiales de partida y/o la disponibilidad y/o conveniencia de rutas sintéticas adecuadas pueden imponer el uso de grupos químicos más extendidos como enlaces.

En la Fórmula (1a), el grupo de enlace es -CO- derivado del precursor (nominal) de ácido graso polimerizado (junto con el átomo de oxígeno oxialquileno que forma una función de éster carboxílico de enlace); y generalmente es un enlace directo (aunque nocionalmente el grupo oxialquileno, generalmente oxietileno, más cercano al grupo amino terminal podría considerarse como un grupo de enlace). En la Fórmula (1b), el Enlace 1b es un enlace directo (el átomo de oxígeno de oxialquileno que forma un enlace de éter) un grupo ácido oxicarboxílico -OR⁸C(O)- donde R⁸ es alquileno C₁ a C₄, un grupo dicarboxílico -OC(O)R⁸C(O)-, o un grupo carbonato -OC(O)O-; y el Enlace 2' es un enlace directo, un grupo -OCH₂CH(CH₃)-, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-, un grupo dicarboxílico -OC(O)R⁹C(O)(X¹)(CH₂)_{n1}-, o un grupo -CH₂C(O)(X²)(CH₂)_{n2}- donde R⁸, R⁹, X¹ y X² son como se definen para las fórmulas (1a) o (1b) anteriores. En cualquier caso particular, los grupos de enlace particulares usados dependerán de la ruta sintética usada para preparar el compuesto de la invención (véase más adelante en síntesis). En consecuencia, el grupo hidrófobo es (COOM)_p[Pol] en la fórmula (1a) y [ASP] en la Fórmula (1b) (dejando de lado los grupos de enlace).

La parte hidrófila de la molécula es la cadena de polialcoxilato terminada con un grupo amino representado por el grupo R¹.

El grupo R¹ es un grupo amino y puede ser un grupo amino deseablemente terciario -NR²R³; un grupo óxido de amina de amino terciario -(R⁴)(R⁵)N→O; un grupo amino cuaternario -(R⁴)(R⁵)N⁺(R⁶); o un grupo de betaína cuaternaria -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁷.COO⁻. En estas posibilidades los grupos R², R³, R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, más particularmente alquilo C₁ a C₆; alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, más particularmente alquenilo C₂ a C₆; o junto con el átomo de nitrógeno que los porta forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales, tales como N-tetrahidropirrolilo, N-piperidinilo, N-morfolinilo y N-piperazinilo, comúnmente con un alquilo inferior, por ejemplo, C₁ a C₄, sustituyente en el otro átomo de nitrógeno como en N-(4,N-metil-)piperazinilo; R² y R³ cada uno también puede ser hidrógeno, aunque esto no es particularmente preferido; R⁶ es alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₆; y R⁷ es alquileno C₁ a C₅, particularmente -CH₂-.

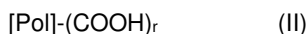
El grupo oxialquileno OA es particularmente residuos de oxietileno u oxipropileno. En general, es deseable por compatibilidad en sistemas acuosos, particularmente en disolución o dispersión acuosa, que la cadena de óxido de polioxialquileno, -(OA)_n- sea una cadena de polioxietileno homopolimérico. Sin embargo, se pueden usar cadenas copoliméricas que incluyen residuos de oxipropileno si se desea, por ejemplo, en compuestos de la Fórmula (1a) como grupos de protección adyacentes al grupo carboxilo para mejorar la estabilidad hidrolítica de los productos de éster, o en compuestos de la Fórmula (1b) el uso de un grupo oxipropileno como el Enlace 2 podría considerarse que incluye un grupo oxipropileno al final de la cadena de polioxialquileno. Cuando está presente, la proporción de residuos de oxipropileno será típicamente inferior al 50% en moles, generalmente inferior al 25% en moles y más generalmente inferior al 15% en moles. Cuando están presentes mezclas de unidades de oxietileno y oxipropileno, las cadenas copoliméricas pueden ser cadenas de copolímeros al azar (estocásticas) o de bloque (incluido el bloque cónico), así

como las posibilidades de extremo de cadena mencionadas anteriormente.

5 En los ésteres usados en la invención, el número, n, de residuos de oxialquileo en la cadena, dentro del amplio intervalo de 5 a 50, será usualmente de al menos 7,5 y deseablemente de al menos 10. Es poco probable que las cadenas que sean mucho más largas de aproximadamente 25 ofrezcan cualquier beneficio sustancial en la estabilización de las dispersiones o en la provisión de adyuvancia, por lo que deseablemente n no es superior a 20 y generalmente no será superior a 15. Como los expertos en la técnica apreciarán fácilmente el índice n, que es un promedio, puede ser no integral.

10 El grupo "Enlace" une el hidrófobo y el hidrófilo en los compuestos de, y utilizados en, la invención. El tipo de enlace utilizado generalmente dependerá de la naturaleza del hidrófobo y, por lo tanto, de las rutas sintéticas más apropiadas para preparar el compuesto deseado. En particular, cuando el hidrófobo es un hidrófobo de ácido graso polimerizado, el Enlace es generalmente una de las funciones de carboxilo de ácido graso, es decir, un grupo -C(O)- esterificado a la cadena de polialcoxilato a través del átomo de oxígeno terminal del intermedio de amina normalmente hidroxilado (véase más adelante en síntesis) y donde el hidrófobo es un grupo aralquilfenilo, el Enlace es generalmente un enlace directo que forma un enlace de éter a la cadena de polialcoxilato.

15 Cuando el hidrófobo se deriva de ácidos grasos polimerizados, particularmente dímero de ácido graso o más particularmente trímero, los compuestos correspondientes utilizados en esta invención son derivados de ácido graso polimerizado y el ácido graso polimerizado correspondiente será, en forma de ácido libre, de la Fórmula (II):



20 donde Pol es como se definió anteriormente y r es 2 (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o 3 (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso).

Deseablemente, los compuestos de la invención incluyen un solo grupo $-(\text{OA})_n\text{R}^1$ es decir, $m = 1$, con, correspondientemente, $p = 1$ (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o $p = 2$ (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso) por molécula. Por consiguiente, los compuestos particularmente útiles son de las fórmulas (IIa) o (IIb):



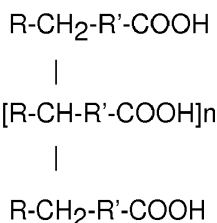
y/o



30 donde: cada OA, R^1 , M y n son independientemente como se definió anteriormente, Pol^d es el residuo de un dímero de ácido graso aparte de los grupos carboxilo y Pol^t es el residuo de un trímero de ácido graso aparte de los grupos carboxilo. Los compuestos de Fórmula (IIb), basados en ácidos trímeros, son particularmente útiles y eficaces como adyuvantes y/o dispersantes de acuerdo con la invención.

35 Los compuestos de, y utilizados en, la invención que se basan en dímeros y/o trímeros de ácidos grasos incluyen tanto la funcionalidad de amina como de carboxilo. En disolución acuosa, es probable que estos compuestos, tengan o no carga en un grupo cuaternario formal, existan como iones híbridos (zwitteriones) al menos a valores de pH moderados. Aunque las fórmulas anteriores pueden no establecer explícitamente esto, las formas de ion híbrido están incluidas en la invención. De hecho, los autores de la presente invención creen que los iones híbridos o la capacidad de formarlos pueden contribuir al rendimiento beneficioso que han observado en los compuestos de la invención, particularmente como dispersantes.

40 Los precursores sintéticos de ácidos grasos polimerizados de los compuestos de la invención basados en ácidos grasos polimerizados, particularmente de la Fórmula (IIa) son dímeros o trímeros de ácidos grasos, o una mezcla que contiene tanto dímero como trímero. Los ácidos grasos polimerizados son materiales bien conocidos que generalmente se fabrican mediante polimerización térmica de ácidos grasos, particularmente ácidos grasos insaturados tales como los ácidos oleico y/o linoleico, que típicamente usan un catalizador ácido. Las reacciones son complejas, que incluyen reordenamientos del esqueleto de carbono, para proporcionar productos que incluyen ácidos grasos ramificados y oligómeros, particularmente dímeros y trímeros de los ácidos grasos. Los ácidos polimerizados a menudo se describen como si fueran principalmente de la fórmula:



donde cada R es típicamente un grupo alquilo o alqueno C₃ a C₁₂, por lo general aproximadamente C₅ a C₁₀; cada R' es típicamente un grupo alqueno o alqueno C₅ a C₁₅, por lo general aproximadamente C₇ a C₁₀; y n es 0 o 1. Sin embargo, esta fórmula es, en el mejor de los casos, solo una guía aproximada, ya que durante la polimerización son posibles muchas reacciones, que incluyen reordenamientos que complican las estructuras de los diversos grupos y pueden dar lugar a grupos cíclicos y grupos de enlace entre cadenas de ácido carboxílico en lugar de enlaces sencillos ilustrados. Típicamente, dichos ácidos grasos polimerizados se fabrican industrialmente como mezclas de dímeros y trímeros que contienen comúnmente de 99 a 10% en peso de dímero y, en consecuencia, de 1 a 90% de trímero. Los productos de dímero y trímero nominales se pueden separar por destilación. En productos producidos comercialmente, para un dímero nominal las proporciones serán generalmente del 99 al 60%, particularmente del 98 al 70%, de dímero y del 1 al 40%, particularmente del 2 al 30%, de trímero y para un trímero nominal del 70 al 85%, particularmente 75 a 80%, de trímero y 30 a 15%, particularmente 25 a 20%, de dímero. Se pueden preparar otras mezclas mezclando productos de dímero y trímero nominales.

En principio, los ácidos grasos utilizados para fabricar el dímero y/o trímero pueden ser cualquier ácido graso insaturado, pero generalmente serán al menos principalmente ácidos grasos C₁₀ a C₂₂, y generalmente al menos principalmente ácidos grasos C₁₈, comúnmente ácido oleico o mezclas de ácidos oleico y linoleico.

El residuo ácido polimerizado puede ser insaturado o saturado. Como se fabrica normalmente, tanto los ácidos dímeros como los ácidos trímeros generalmente incluyen al menos algo de insaturación y, si se desea, esto puede hidrogenarse para producir los materiales saturados correspondientes. Generalmente, los materiales completamente saturados son más estables, en particular térmicamente y oxidativamente más estables que los materiales insaturados. De los ácidos grasos polimerizados basados en materias primas de C₁₈, los ácidos dímeros generalmente tienen un promedio de 36 átomos de carbono y los ácidos trímeros un promedio de 54 átomos de carbono. El uso de otras materias primas dará lugar a los ácidos dímero y trímeros de peso molecular correspondiente.

Los hidrófobos de grupos fenilo sustituidos con aralquilo en los compuestos de, y utilizados en, esta invención son particularmente grupos fenilo sustituidos con di- y/o tri-(aralquilo). En dichos grupos, los grupos sustituyentes aralquilo son típicamente grupos fenilo sustituidos de C₂ a C₆, más usualmente de C₂ a C₄ y especialmente etilo o propilo, particularmente grupos 2-propilo, alquilo. Los ejemplos de dichos grupos aralquilo incluyen grupos estirilfenil(1-fenet-1-ilo), particularmente grupos di- y/o tri-estirilfenilo, o grupos di-y/o tri-cumilfenil(2-fenilprop-2-ilo). En estos grupos, los grupos sustituyentes aralquilo están usualmente en las posiciones 2, 4 y/o 6 en el grupo fenilo. De éstos, los grupos tristirilfenilo contienen 30, los grupos distirilfenilo 22, los grupos dicumilfenilo 24 y los grupos tricumilfenilo 33, átomos de carbono, respectivamente.

Los grupos aralquilfenilo pueden proporcionarse a los compuestos y usarse en la invención usando los fenoles correspondientes como materiales de partida. Los fenoles sustituidos con aralquilo se pueden preparar por reacción de un reactivo de aralquilo adecuado, tal como un haloalquilbenceno o un fenilalqueno con fenol o un halofenol, según corresponda, usando catalizadores o coreactivos adecuados, tales como haluros de hidrógeno (por ejemplo, como se describe en el documento de patente US 2247402) Los productos crudos sustituidos con aralquilo a menudo serán mezclas de compuestos que tienen un número variable de, y ubicación variable de anillo de, los sustituyentes. El impedimento estérico puede dificultar la fabricación de tri-aralquil fenoles puros y los productos pueden necesitar ser purificados, por ejemplo, mediante destilación, después de la fabricación. En la práctica, se pueden usar productos mixtos para preparar compuestos de, y usados en, la invención al permitir los materiales con propiedades intermedias (en comparación con los materiales puros).

Los compuestos de, y utilizados en, la presente invención pueden prepararse mediante métodos generalmente conocidos para preparar compuestos con estructuras similares.

Para compuestos basados en hidrófobos de ácidos grasos polimerizados, particularmente los de la Fórmula (Ia) anteriormente mencionada, una reacción particularmente conveniente es la reacción del ácido polimerizado con una amina polialcoxilada (terminada en hidroxilo), si se desea en presencia de un catalizador de esterificación, tal como una base. La amina polialcoxilada intermedia puede prepararse mediante la reacción entre una amina, generalmente una amina secundaria (porque las aminas primarias tienen dos sitios de reacción de alcoxilación que generalmente dan dos cadenas de polialcoxilato) o una amina terciaria sustituida con hidroxilo (generalmente en sí misma preparada mediante alcoxilación de una amina secundaria), y el correspondiente óxido de alqueno, según sea apropiado en presencia de un catalizador de alcoxilación, generalmente un catalizador básico, por ejemplo, alcóxido, por ejemplo, metóxido, o NaOH o KOH, formando alcóxido *in situ* en la eliminación de agua. La polialcoxilación puede llevarse a cabo en más de una etapa para permitir la acumulación de masa del producto con un peso molecular creciente.

El ácido restante, por ejemplo, los grupos COOH (que no reaccionaron para formar ésteres) pueden neutralizarse con una base o álcali, particularmente metal alcalino, amonio, amina o amina cuaternaria alcalina, ya sea total o parcialmente, para formar una sal adecuada.

Para los compuestos basados en hidrófobos de aralquilfenilo, particularmente los de la Fórmula (Ib) anteriormente mencionada, los compuestos pueden prepararse mediante una variedad de rutas. En general, éstas comprenderán, o bien hacer reaccionar un polialcoxilato de aralquilfenilo preformado, que puede basarse en el fenol, en sí mismo, un éster de ácido hidroxicarboxílico del fenol (que puede prepararse haciendo reaccionar el fenol con un ácido

- 5 hidroxicarboxílico o un derivado reactivo tal como una lactona - cuando esté disponible), o un éster de carbonato del fenol (que se puede preparar haciendo reaccionar el fenol con un reactivo de éster de carbonato tal como un carbonato de dialquilo o un carbonato de glicol cíclico) particularmente un polietoxilato, para añadir la funcionalidad de amina terminal deseada, o bien hacer reaccionar un polialcoxilato terminado en amina, generalmente un polietoxilato con un derivado reactivo del precursor aralquilfenol. Las rutas de reacción que comienzan con polialcoxilatos de aralquilfenol, particularmente polietoxilatos, incluyen:
- 10 i si es necesario, proteger terminalmente el polialcoxilato con óxido de propileno y luego aminar directamente el grupo hidroxilo secundario terminal. La aminación se puede llevar a cabo utilizando amoníaco o una amina primaria o secundaria en condiciones reductoras típicamente sobre un níquel, por ejemplo, catalizador de tipo Níquel de Raney, generalmente a presión relativamente alta, por ejemplo, de aproximadamente 200 bares, y temperatura, por ejemplo, de aproximadamente 250°C. Cuando el producto inmediato es una amina primaria o secundaria, ésta puede alquilarse adicionalmente de manera convencional.
- 15 ii hacer reaccionar el polialcoxilato con un ácido halocarboxílico, particularmente un ácido halocarboxílico tal como el ácido cloroacético (o una sal tal como una sal de metal alcalino, por ejemplo, sal de Na o K), y hacer reaccionar el compuesto intermedio terminado en carboxilo con una amina (terciaria) terminada en hidroxilo o amina;
- 20 iii oxidar el grupo (etoxilato) terminal de la cadena de polialcoxilato para convertirlo en un grupo carboxilato y luego hacer reaccionar el compuesto intermedio terminado en carboxilo con una amina (terciaria) terminada en hidroxilo o amina;
- iv hacer reaccionar el polialcoxilato con un reactivo de ácido dicarboxílico, por ejemplo, un anhídrido, tal como anhídrido succínico, y luego hacer reaccionar el compuesto intermedio terminado en carboxilo con una amina (terciaria) terminada en hidroxilo o amina;
- 25 v hacer reaccionar el polialcoxilato con *epi*-halohidrina (especialmente *epi*-clorhidrina en condiciones de alcoxilación seguido por desplazamiento nucleofílico del átomo (cloro) de halógeno terminal con una amina, particularmente una amina secundaria.
- 30 Los alcoxilatos de aralquilfenol pueden prepararse mediante alcoxilación convencional del precursor aralquilfenol correspondiente. Cuando se usan ésteres de carbonato, estos se pueden hacer haciendo reaccionar el precursor fenol con un éster de carbonato tal como un carbonato de dialquilo (dando lugar a un éster de carbonato de alcohol fenólico mixto que se puede hacer reaccionar con un compuesto intermedio de amina alcoxilada preformada), o un carbonato de glicol cíclico (dando lugar a un carbonato de fenolglicol mixto que puede alcoxilarse y hacerse reaccionar adicionalmente como se describe anteriormente). Al igual que con las alcoxilaciones, en la preparación de productos hidrófobos de ácidos grasos polimerizados, la polialcoxilación se puede llevar a cabo en más de una etapa para permitir la acumulación de masa del producto con un peso molecular creciente.
- 35 Los grupos amino cuaternario, betaína y N-óxido pueden formarse mediante reacciones convencionales a partir de los productos terminados en amina terciaria. Por lo tanto, las aminas cuaternarias pueden prepararse haciendo reaccionar el producto terminado en amina terciaria con agentes alquilantes convencionales tales como dialquilo, particularmente dimetilo, sulfato de alquilo, particularmente metilo, haluro, particularmente cloruro. Las betaínas pueden prepararse haciendo reaccionar el producto terminado en amina terciaria con un ácido halocarboxílico, particularmente un haloácido tal como ácido cloroacético (o una sal tal como de un metal alcalino, por ejemplo, sal de Na o K), o por oxidación de un residuo de óxido de etileno terminal. Los N-óxidos pueden prepararse haciendo reaccionar el producto
- 40 terminado en amina terciaria con un equivalente en moles de peróxido de hidrógeno acuoso.
- Como se usa, generalmente es conveniente que el compuesto tensioactivo sea neutro o casi neutro, por ejemplo, que tenga un pH acuoso de 4 a 9. Generalmente, se evitarán los extremos de pH, ya sea altamente ácido o altamente alcalino, para reducir la probabilidad de destruir el compuesto tensioactivo, particularmente las formas éster de dispersante, mediante hidrólisis.
- 45 Los compuestos pueden usarse para preparar dispersiones que encuentran un uso particular en la dispersión de agroquímicos, generalmente de sólidos en partículas, generalmente sólidos en partículas finamente divididos, particularmente un activo agroquímico, en un medio acuoso, generalmente agua, que puede contener otros componentes de una formulación. De acuerdo con esto, la presente invención proporciona una dispersión de un sólido, particularmente un componente activo agroquímico, en una fase líquida, particularmente en una fase líquida acuosa
- 50 que incluye como agente dispersante uno o más compuestos que incluyen uno o más hidrófilos de polialquilenglicol terminados en amina unidos a un hidrófobo hidrocarbilo principalmente de C₂₂ a C₆₀, particularmente uno que es un hidrófobo hidrocarbilo material compuesto, más particularmente un hidrófobo que incluye grupos o constituyentes ramificados y/o cíclicos, en particular cuando el hidrófobo del agente dispersante se deriva de un ácido graso polimerizado, particularmente un dímero de ácido graso y/o trímero y/o un fenol sustituido con aralquilo.
- 55 Los dispersantes se pueden usar en diversas formas de dispersión en aplicaciones agroquímicas y, en consecuencia, la invención incluye una dispersión agroquímica, en la que se incluye como dispersante al menos un dispersante de la invención de una de las fórmulas (Ia) o (Ib). Dentro de esto, más particularmente la invención incluye:

i una dispersión agroquímica en la que un componente sólido, particularmente un componente activo agroquímico, se dispersa en una fase líquida, particularmente en una fase acuosa; o

5 ii una suspoemulsión agroquímica que incluye un material agroquímicamente activo que se dispersa en un primer componente líquido, particularmente en un componente acuoso, emulsionándose un segundo componente líquido en el primer componente líquido.

El o los materiales agroquímicamente activos incluidos en las emulsiones y/o dispersiones en este aspecto de la invención pueden incluir uno o más reguladores del crecimiento de las plantas, herbicidas y/o pesticidas, por ejemplo, insecticidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, miticidas, rodenticidas, bactericidas, molusquicidas y repelentes de aves. Los ejemplos de clases de componentes activos incluyen:

10 Herbicidas: que incluyen herbicidas solubles en agua, particularmente no selectivos (utilizados con componentes dispersables en agua en esta invención), particularmente herbicidas de *N*-fosfonometilglicina, p. ej., Glifosato y Sulfosato, el glufosinato, bipiridilo, p. ej., Paraquat, tipos de herbicidas no selectivos, fenoxi e imidazolidinonilo, triazinas, ureas sustituidas, sulfonilureas, ácidos piridincarboxílicos, ácidos ariloxialcanoicos, ácidos 2-(4-ariloxifenoxi) propiónicos, biscarbamatos;

15 Fungicidas: que incluyen tiocarbamatos, particularmente alquilenbis(ditiocarbamato)s, estrobilurinas, dicarboximidias, bencimidazoles, azoles, fungicidas inorgánicos, p. ej., fosfito de potasio;

Insecticidas: que incluyen benzoilureas, y

Acaricidas: que incluyen las tetrazinas.

Las aplicaciones particulares del dispersante de, y utilizado en, la invención en agroquímicos incluyen:

20 Dispersiones acuosas de componentes sólidos que pueden ser componentes activos insolubles, particularmente fungicidas o herbicidas, aunque pueden ser componentes sólidos insolubles no agroquímicamente activos. La proporción del agente dispersante será típicamente del 2 al 8%, más usualmente del 2 al 5%, en peso de la dispersión. Dichas dispersiones pueden incorporarse en suspoemulsiones (véase más adelante).

25 Las suspoemulsiones que incluyen al menos un líquido y al menos una fase dispersa sólida en una fase acuosa continua son particularmente adecuadas para formulaciones agroquímicas que incluyen un componente activo soluble en aceite y un componente activo sólido insoluble en agua (generalmente también insoluble en aceite), estando presente el componente activo soluble en aceite como una emulsión y el componente activo sólido insoluble en agua como partículas dispersas. La proporción de dispersante de ácido graso polimerizado es típicamente del 0,1 al 10%, más generalmente del 0,5 al 1,5% en peso de la emulsión. Las suspoemulsiones comúnmente también incluirán un tensioactivo relativamente hidrófilo, por ejemplo, uno que tiene un valor HLB de 10 o más, tal como alcoxilato de alcohol hidrófilo y/o tensioactivos aniónicos, particularmente tensioactivos aniónicos de éter fosfato y/o sulfato, y/o tensioactivos aniónicos de taurato y/o sarcosinato, y/o amina grasa de 2 a 10 etoxilatos y/o tensioactivos anfóteros. Dichos tensioactivos se usan típicamente en una cantidad de 1 a 10%, más usualmente de 3 a 5%, en peso de la suspoemulsión, para ayudar a la emulsificación de la fase de dispersión de aceite en la fase continua (generalmente) acuosa.

35 Las formulaciones de concentrados dispersables en aceite (OD) son formulaciones que incluyen un componente activo disperso en un aceite. Con el fin de inhibir o evitar que el componente activo sólido se precipite como una capa separada en el concentrado de OD antes de la dilución para la pulverización, éste contiene típicamente un tensioactivo dispersante en fase oleosa y comúnmente también un estructurante o espesante en fase oleosa.

40 En dilución con agua para formar una mezcla de pulverización, por ejemplo, como cuando se forma una mezcla de depósito para pulverizar, el aceite forma una emulsión de aceite en agua y el componente activo dispersado, que tiene típicamente un tamaño de partícula similar al de las gotitas de emulsión de aceite, forma una dispersión en la fase acuosa de agua de dilución. Para proporcionar un nivel adecuado de estabilidad después de la dilución, la formulación de OD típicamente incluirá además un emulsionante de aceite en agua y un dispersante de fase acuosa para el componente activo sólido (es posible que ambas funciones puedan ser proporcionadas por un solo material). Además, los adyuvantes, que comúnmente son tensioactivos, pueden incluirse en formulaciones de DO.

45 Los autores de la presente invención han descubierto que los tensioactivos de la presente invención se pueden usar como dispersantes acuosos (hidrófilos) en formulaciones de concentrado de DO. Éstos parecen no interferir significativamente con la estabilidad del concentrado de OD y se vuelven disponibles y eficaces como dispersantes para el componente activo insoluble en agua en dilución para formar una mezcla de pulverización. Los concentrados de dispersión de aceite generalmente no incluyen electrolitos disueltos ya que generalmente son insolubles en aceites, aunque el material electrolítico puede incluirse como partículas sólidas dispersas. Obviamente, las formulaciones de pulverización diluidas pueden incluir electrolitos (generalmente añadidos por separado) y la ventaja de estabilidad de los dispersantes de la presente invención puede beneficiar dichas formulaciones diluidas. El aceite en dichas formulaciones de concentrado de OD puede ser un aceite portador convencional, un aceite de cultivo o un líquido activo adecuado, por ejemplo, 2,4-D.

En estas aplicaciones agroquímicas, las dispersiones pueden incluir otros componentes, particularmente tensioactivos, como adyuvantes o agentes humectantes. Los ejemplos incluyen: tensioactivos aniónicos, por ejemplo, sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de hidrocarburos sulfonados tales como sulfonatos de alquilbenceno, particularmente sulfonato de dodecilbenceno de Ca, típicamente incluidos en una concentración de 0,1 a 10%, más usualmente de 2 a 3% en peso de la emulsión; y/o alcoxilatos de alcohol tales como los basados en alcoholes C₈ a C₂₂, particularmente en alcoholes C₁₂ a C₁₈, que pueden tener cadenas lineales o ramificadas, generalmente cadenas alquílicas, y que están alcoxiladas con óxido de etileno, óxido de propileno o cadenas copoliméricas que incluyen residuos tanto de óxido de etileno como de óxido de propileno, que pueden ser cadenas copoliméricas de bloques o aleatorias (estadísticas), incluyendo los ejemplos disponibles comercialmente Synperonic A11/A20 (Croda), típicamente incluido en una concentración de 0,1 a 10%, más usualmente de 2 a 3%, en peso de la emulsión; y/o polietoxilatos de aminas grasas tales como Atlas G3780A (Croda) y/o poliglucósidos de alquilo, particularmente poliglucósidos de alquilo C₈ a C₁₂.

En composiciones agroquímicas, los dispersantes de la invención pueden usarse solos o en combinación con otros dispersantes, aunque deseablemente, la proporción de dispersante de la invención es de al menos 50%, más usualmente de al menos 75%, en peso del dispersante total usado en la composición

Cuando se incluye electrolito en las dispersiones de la invención, es típicamente un fertilizante, particularmente un fertilizante inorgánico soluble en agua, y/o un pesticida iónico soluble en agua (pesticida electrolítico), generalmente un herbicida, y lo más comúnmente un herbicida foliar aplicado (postgerminación). Típicamente, la concentración de electrolito en la composición de concentrado es del 1 al 50%, más usualmente del 5 al 40%, particularmente del 10 al 30% en peso de la composición total.

Entre los fertilizantes solubles en agua que forman disoluciones de electrolitos en agua se encuentran los fertilizantes inorgánicos solubles en agua comunes que proporcionan nutrientes tales como nitrógeno, fósforo, potasio o azufre. Los ejemplos de dichos fertilizantes incluyen:

para el nitrógeno como nutriente:

25 nitratos y/o sales de amonio tal como el nitrato de amonio, que se incluye en combinación con urea, por ejemplo, como materiales de tipo Uram, nitrato de amonio y calcio, nitrato de sulfato de amonio, fosfatos de amonio, en particular fosfato de monoamonio, fosfato de di-amonio y polifosfato de amonio, sulfato de amonio y los fertilizantes comúnmente menos utilizados tales como nitrato de calcio, nitrato de sodio, nitrato de potasio y cloruro de amonio;

para el potasio como nutriente:

30 cloruro de potasio, sulfato, por ejemplo, como sulfato mezclado con magnesio, fosfatos, particularmente dihidrógeno fosfato de potasio y polifosfato de potasio y, con menos frecuencia, nitrato de potasio;

para el fósforo como nutriente:

35 formas ácidas de fósforo tales como ácido fosfórico, pirofosfórico o polifosfórico, pero más habitualmente formas de sales tales como fosfatos de amonio, particularmente fosfato monoamónico, fosfato diamónico y polifosfato de amonio, fosfatos de potasio, particularmente fosfato de dihidrógeno de potasio y polifosfato de potasio;

para el azufre como nutriente:

sulfato de amonio y sulfato de potasio, por ejemplo, el sulfato mezclado con el magnesio.

Los fertilizantes pueden incluirse en formulaciones diluidas a concentraciones realmente bajas o como disoluciones más concentradas, que a niveles muy altos pueden incluir fertilizantes sólidos, así como disoluciones.

40 Cuando se desean altas concentraciones de electrolito, particularmente de fertilizante, un concentrado de dispersión de la invención, que puede ser con base de agua o de aceite, puede diluirse en la disolución de electrolito acuosa, que incluye opcionalmente electrolito adicional, particularmente fertilizante, como sólido. Este enfoque es útil cuando el medio acuoso es una disolución de electrolito, como por ejemplo un componente activo agroquímico electrolítico soluble en agua, tal como glifosato y/o, especialmente, fertilizante de electrolito inorgánico, particularmente fertilizante con base de nitrógeno, tal como sulfato de amonio, nitrato de amonio, por ejemplo, como en Uram (urea y nitrato de amonio), y materiales similares. El fertilizante puede estar lo suficientemente concentrado como para estar parcialmente presente como una dispersión sólida en el componente de agua. Dichos sistemas se usan particularmente en la quema de malezas previa a la germinación en cultivos tales como el maíz, especialmente en regímenes de cultivo de baja o ninguna labranza, donde la combinación de la aplicación de concentrado de fertilizantes y la quema de malezas puede ser de gran valor.

También se pueden incluir otros compuestos que contienen nutrientes solubles en agua (comúnmente identificados como "micronutrientes"), por ejemplo, para proporcionar nutrientes en cantidades menores o trazas a la formulación. De manera similar, los agentes amortiguadores y quelantes solubles en agua, tales como los citratos de amonio y de metales alcalinos, gluconatos, lactatos, y poliácridatos, pueden incluirse como parte o todo el componente electrolítico

de la formulación.

Cuando está presente, la proporción de fertilizante anhidro en la formulación total de concentrado es típicamente de 5 a 40, más usualmente, de 10 a 35, particularmente de 15 a 30% en peso basado en el concentrado.

5 Los pesticidas iónicos solubles en agua incluyen particularmente herbicidas no selectivos solubles en agua tales como los tipos de glifosato, glufosinato y paraquat y diquat. Los herbicidas de glifosato son generalmente sales agroquímicamente aceptables solubles en agua, comúnmente metales alcalinos, por ejemplo, sodio o potasio, amina, por ejemplo, isopropilamina, o trimesio, sales de N-fosfonometilglicina. Los herbicidas de tipo glufosinato son los aminoácidos fosfinilo tales como el glufosinato [ácido 2-amino-4-(hidroximetil-fosfinil)butanoico], particularmente como la sal de amonio. Los tipos de herbicidas paraquat y diquat son compuestos de bipyridinio, particularmente Paraquat
10 [1,1'-dimetil-4,4'-bipyridinio] y Diquat [1,1'-dimetil-2,2'-bipyridinio].

Típicamente, las formulaciones de concentrado de dispersión agroquímica o suspoemulsión de la invención incluirán del 0,25 al 8%, más habitualmente del 0,5 al 4% de dispersante y del 0,5 al 50%, más habitualmente del 1 al 20% de uno o más componentes dispersos agroquímicamente activos. Cuando está presente, el electrolito soluble en agua, que, como se señaló anteriormente, también puede ser agroquímicamente activo, típicamente estará presente en una
15 concentración de 1 a 30%, más usualmente de 2,5 a 25%. Otros componentes opcionales incluyen adyuvantes típicamente presentes en concentraciones de 1 a 30%, más usualmente de 2 a 20%; agente(s) humectante(s) en concentraciones de hasta el 3%; agente(s) anticongelante(s) en concentraciones de hasta el 10%; agente(s) antisedimentante(s) en concentraciones de hasta el 10%; agente(s) antiespumante(s) en concentraciones de hasta el 1%. Generalmente el resto de la formulación será agua. Todos estos porcentajes son en peso, en función del peso
20 total de la formulación de concentrado.

Los compuestos de la invención, particularmente los derivados dí/trímeros de ácidos grasos, especialmente de la fórmula (Ia), también se pueden usar como adyuvantes, particularmente para agroquímicos reguladores del crecimiento de plantas, pesticidas o herbicidas, especialmente pesticidas y herbicidas solubles en agua, tales como los herbicidas de tipo glifosato, glufosinato y paraquat/diquat. Otros activos que pueden usarse incluyen los indicados
25 anteriormente (en relación con dispersiones agroquímicas) o como se describe en los documentos de patente WO96/16930 A, o WO 01/05224 A.

Cuando se usan como adyuvantes, los compuestos de la invención se incluirán típicamente en una formulación agroquímica en una cantidad del 0,2 al 10%, más típicamente del 0,3 al 7% y particularmente del 0,75 al 5%, en peso de la formulación (concentrado). En dilución para producir una formulación de pulverización, la cantidad de compuestos en este uso será típicamente del 0,002 al 0,25%, particularmente del 0,005 al 0,2%, especialmente del 0,01 al 0,15%, en peso de la formulación de pulverización diluida.

Cuando se usan como adyuvantes, los compuestos de la invención, en particular, se pueden usar con agroquímicos activos que se formulan en disolución acuosa, como con los herbicidas solubles en agua mencionados anteriormente. Sin embargo, se pueden usar otros tipos de formulación convenientes, tales como disolución en aceite, dispersión acuosa, dispersión en aceite o tipos de formulación combinada, tales como suspoemulsiones y formulaciones de dispersión y disolución combinadas, es decir, que incluyen activos tanto disueltos como dispersos. Formuladas como concentrados, dichas formulaciones incluyen, por lo tanto, concentrados en disolución acuosa y basados en aceite, concentrados en dispersión acuosa y basados en aceite, concentrados en dispersión y en disolución acuosa y concentrados en suspoemulsión. Como se describió anteriormente junto con los concentrados en dispersión, todos estos tipos de concentrados se diluyen típicamente con 10 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua antes de la pulverización. Obviamente, cuando se usan como dispersantes para agroquímicos sólidos (sustancialmente insolubles en agua) en formulaciones, particularmente cuando las formulaciones incluyen otros, por ejemplo, agroquímicos solubles en agua, los compuestos de la invención pueden actuar tanto como dispersantes como adyuvantes.

45 Otros componentes opcionales incluyen adyuvantes adicionales típicamente presentes en una cantidad de 1 a 30%, más usualmente de 2 a 20%; agente(s) humectante(s) en una cantidad de hasta el 3%; agente(s) anticongelante(s) en una cantidad de hasta el 10%; agente(s) antisedimentantes(s) en una cantidad de hasta el 10%; agente(s) antiespumante(s) en una cantidad de hasta el 1%. Generalmente, el resto de la formulación será agua. Todos estos porcentajes son en peso, en función del peso total de la formulación de concentrado.

50 Como se mencionó anteriormente, las formulaciones de concentrado generalmente se diluirán (típicamente con de 10 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua) para producir una formulación de pulverización para la aplicación por pulverización al cultivo o lugar deseado. Se pueden añadir componentes adicionales en, o después de, la dilución como componentes de la formulación de pulverización, comúnmente conocidos como aditivos o componentes de "mezcla de depósito". Un tipo común de aditivo de mezcla de depósito son los adyuvantes, especialmente los aceites adyuvantes, los tensioactivos, los agentes acondicionadores de agua y los agentes de reducción de deriva.

La formulación diluida puede incluir componentes adicionales, por ejemplo, añadidos a la mezcla de depósito de pulverización, que incluyen los concentrados de aceite de cultivo, agentes antiespumantes u otros aditivos típicos de mezcla de depósito.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

Materiales

ácidos grasos polimerizados

- 5 TA1 ácido trímero - que contiene 75% (min) de ácido trímero y (hasta) 25% de ácido dímero- (AV 186,1 mg(KOH) g⁻¹) Pripol 1040 ex Croda

tristiril fenol etoxilatos

TSPE tristiril fenol 16-etoxilato, Soprophor BSU (ex Rhodia)

alcoxilatos de amina

- 10 AA1 dietiletanolamina 12.4-etoxilato
 AA2 dietiletanolamina 17.8-etoxilato
 AA3 dietiletanolamina 22.7-etoxilato
 AA4 dietiletanolamina 10-etoxilato

15 Estos alcoxilatos de amina se prepararon mediante alcoxilación del precursor dialquilanolamina, producido por reacción del óxido de etileno con la dialquilamina correspondiente, según corresponda en una o más etapas usando catálisis alcalina.

Métodos de ensayo

20 Índice de acidez - se determinó de acuerdo con la American Oil Chemists Society, (AOCS) 1989 métodos Ca 5a-40 y Cd 3b-76 y Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, (IUPAC) 1979 método 2.201 y los resultados se dan como AV en (mg(KOH).g⁻¹).

Índice de hidroxilo - se determinó acetilando grupos hidroxilo libres en una muestra de peso conocido con un exceso conocido de anhídrido acético (determinado por valoración en blanco), añadiendo agua para hidrolizar el anhídrido sin reaccionar, y valorando en blanco el ácido acético liberado con una disolución estándar de NaOH utilizando indicador de fenolftaleína. Los resultados dados como OHV en mg(KOH).g⁻¹.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo de síntesis SE1

30 Se añadieron TA1 (427,5 g; 0.5 mol) y AA1 (332,4 g; 0.5 mol) a un matraz con bridas agitado de 700 ml provisto de una atmósfera de nitrógeno, termómetro y condensador (para eliminar el agua de reacción) y se calentó a 190°C bajo nitrógeno. El calentamiento continuó hasta que se alcanzó un índice de acidez constante (después de aproximadamente 6 horas). La mezcla de reacción se dejó enfriar y se descargó para obtener 750 g del producto deseado. El índice de acidez final (64,1 mg(KOH).g⁻¹) ratifica el producto como monoéster (valor teórico 65,6 mg(KOH).g⁻¹).

Ejemplos de síntesis SE2 a SE4

35 Estos productos se elaboraron mediante el método general descrito en el Ejemplo de síntesis SE1, pero usando alcoxilatos de amina AA2, AA3 y AA4 como materiales de partida para dar los compuestos SE2, SE3 y SE4.

Ejemplo de síntesis SE5 [derivados de betaína]

40 Se añadieron SE1 (346,4 g; 0,231 mol) y cloroacetato de sodio (26,9 g; 0,231 mol) a un matraz agitado de 500 ml provisto de una atmósfera de nitrógeno, termómetro y condensador y se calentó a 150°C bajo nitrógeno durante al menos 6 horas (o hasta que la mezcla se volvió homogénea) y la mezcla de reacción se dejó enfriar para dar 373 g del compuesto del título con un AV de 63,1 mg(KOH).g⁻¹.

Ejemplos de síntesis SE6 y SE7

Estos productos se elaboraron mediante el método general descrito en el Ejemplo de síntesis SE5, pero usando compuestos monoéster de SE2 y SE3 como materiales de partida para dar los compuestos SE6 y SE7.

Ejemplo de síntesis SE8 [Derivados de N-óxido]

45 Se añadió SE1 (40,58 g; 0,027 mol) a un matraz agitado de 100 ml provisto de una atmósfera de nitrógeno, termómetro

y condensador y se calentó a 60°C. Se añadió peróxido de hidrógeno (1,82 g; 0,027 mol) gota a gota durante un período de aproximadamente 10 minutos y la mezcla se agitó bajo nitrógeno a 60°C durante 2 horas más y luego se dejó enfriar para dar 40 g del producto deseado con un AV de 62,6 mg(KOH).g⁻¹.

Ejemplos de síntesis SE9 y SE10

- 5 Estos productos se elaboraron mediante el método general descrito en el Ejemplo de síntesis SE8, pero usando compuestos monoéster de SE2 y SE3 como materiales de partida para dar los compuestos SE9 y SE10.

Ejemplo de síntesis SE11

- 10 Se cargó TSPE (211,2 g; 0,19 mol) en un matraz de fondo redondo de 500 ml provisto de agitador, atmósfera de nitrógeno, condensador y manta calefactora. El contenido se calentó a 40°C y se añadió anhídrido succínico (19,4 g; 0,19 mol) a través de un embudo de goteo durante 10 minutos y luego la mezcla se calentó a 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora antes de enfriar a temperatura ambiente. El producto tenía OHV de 0,8 mg(KOH).g⁻¹ y AV de 46,7 mg(KOH).g⁻¹ (AV teórico = 47,2 mg(KOH).g⁻¹).

- 15 Se añadió dietiletanolamina (40 g; 0,34 mol) al matraz y el condensador se reconfiguró para el arranque. Los contenidos se calentaron a 180°C y se mantuvieron a esta temperatura hasta que no se observó más destilado. La reacción se controló mediante mediciones de los índices de hidroxilo y de acidez. [Se usó un exceso de dietiletanolamina porque el punto de ebullición de la dietiletanolamina está cerca de la temperatura de esterificación.] El producto se obtuvo como un líquido amarillo pálido ligeramente turbio y se usó sin purificación adicional. Según el AV medido, el producto representó aproximadamente 91% de conversión de compuesto intermedio de éster.

Los detalles de todos los compuestos sintetizados se dan en las Tablas SE1a a SE1d, a continuación.

- 20 Tabla SE1a

Nº de SE	Ácido	Alcoxilatos de amina	Relación en moles ⁽¹⁾	Tiempo (h)	AV
SE1	TA1	AA1	1	9	61
SE2	TA1	AA2	1	6	54.8
SE3	TA1	AA3	1	11	47
SE4	TA1	AA4	1	6	69.1

(1) relación en moles de amina etoxilada : ácido

Tabla SE1b (betainas)

Nº de SE	Material de partida	Tiempo (h)	AV
SE5	SE1	6	63.1
SE6	SE3	3	48.4
SE7	SE4	4	

Tabla SE1c (N-óxidos)

Nº de SE	Material de partida	Tiempo (h)	AV
SE8	SE1	2	62,6
SE9	SE2	2	54,2

- 25

Tabla SE1c (derivado de tristirilfenol)

Nº de SE	AV	OHV
SE11	3.9	0

Ejemplos de aplicación: dispersiones

Materiales

Dispersantes

Los números SExx identifican los tensioactivos dispersantes preparados en el ejemplo de síntesis correspondiente.

5 Comp1 copolímero acrílico con cadenas laterales de PEG, Atlox 4913 ex Croda

Comp2 éster fosfato de etoxilato de tristirilfenol, Soprophor FLK ex Rhodia

Sólidos dispersos (DS)

Act1 insecticida neonicotinoide, Imidacloprid (SG 1.54)

Act2 fungicida de triazol, Tebuconazol (SG 1.25)

10 Act3 insecticida de carbamato, Carbaryl (SG 1.2)

Act4 herbicida de triazina, Atrazina (SG 1.19)

Act5 fungicida de imidazol, Iprodione (SG 1.43)

TiO₂ pigmento de dióxido de titanio (TR28 ex-Tióxido): no es un agroquímico activo, pero se usa en los ensayos como más denso (SG aprox. 2.5) que los agroquímicos sólidos insolubles en agua típicos.

15 **Agentes humectantes**

Humectante tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado, Synperonic 10 /6 ex Croda

Electrólito

Gly disolución acuosa al 50% en peso de sal de potasio glifosato

AMS sulfato de amonio

20 **Otros materiales**

NSC condensado de sulfonato de naftaleno como sal de sodio, Morwet D-425 ex Akzo

TAE adyuvante etoxilato de amina de sebo, Atlox G-3780A ex Croda

Métodos de ensayo

25 Las dispersiones se prepararon añadiendo la cantidad deseada de dispersante a una dispersión acuosa del sólido a dispersar si se desea que incluía una cantidad apropiada de un agente humectante. La combinación se mezcló en un mezclador de alto cizallamiento (típicamente un mezclador UltraTurrax), por ejemplo, a 10.000 rpm (aprox. 167 Hz) durante un minuto, y luego se molió (típicamente en un molino coloidal mini-molino de Eiger), por ejemplo, durante 15 minutos, se rodó durante varias horas y se dejó durante la noche para equilibrar.

30 Las muestras de las dispersiones se sometieron a ensayo añadiendo diversos materiales para evaluar la capacidad de los dispersantes para formularse y usarse en situaciones prácticas.

35 Tolerancia electrolítica - se evaluó añadiendo Gly como electrolito a muestras de dispersiones (preparadas como se describe anteriormente) para dar un nivel predeterminado de electrolito en la formulación general. Por ejemplo, para proporcionar un nivel de 5% de glifosato, se añadieron 2 g de Gly a 18 g de dispersión en una botella pequeña que luego se tapó y rodó durante 2 a 3 horas y luego se evaluó visualmente. La reología (particularmente la viscosidad a cizallamiento cero) de las que parecían homogéneas se evaluó usando un instrumento Bohlin CVO.

Suspensibilidad - se evaluó añadiendo 5% de dispersión en un cilindro de medición que contenía, o bien 1.000 ppm de CaCO₃ en agua (W1), 1.000 ppm CaCO₃ en agua con 5% de sulfato de amonio (W2) o 5% de sulfato de amonio (W3). Luego se invirtió el cilindro de medición (10 o 20 veces) y se evaluó la sedimentación después de 30 minutos (30 min), 2 horas (2 h) o 24 h (24 h) como la profundidad en mm de la capa de sedimento en el fondo del cilindro.

40 Tamaño de partícula - se midió en muestras de dispersión usando un medidor de tamaño de partículas Malvern (2000). Las muestras envejecidas se indican mediante el tiempo de envejecimiento en meses, por ejemplo, 1m, y la temperatura de envejecimiento como temperatura ambiente (Amb) o en °C (xx°C).

Ejemplo de aplicación AED1

Se prepararon dispersiones de una variedad de sólidos mediante dispersantes de la invención y dispersantes comparativos usando las siguientes proporciones de materiales:

material	cantidad (% en peso)
Dispersante	0.5 o 1.25 (dependiendo del sólido)
Act4	50
Humectante	0.375
Sal de K difosato	del 0 al 20%
Aqua	hasta 100

5 Las dispersiones se mezclaron en un mezclador UltraTurrax, y se molieron en un mini molino Eiger, se rodaron durante varias horas y se dejaron durante la noche para equilibrar. Para las dispersiones de TiO₂, se utilizó 0,5% de dispersante activo (1% de disolución dispersante) y para los ingredientes activos agroquímicos, se utilizó 1,25% de dispersante activo (2,5% de disolución dispersante). Los resultados de los ensayos de estas dispersiones se muestran en la(s) Tabla(s) AED1a a AED1c, a continuación.

10 Tabla AED1a (viscosidad a cizallamiento cero)

Nº de AE	Dispersante	Ingrediente activo	Viscosidad (mPa)				
			Glifosato añadido (% en peso)				
			0	5	10	15	20
AE1C1a	Comp1	Act1	0.12	4.2	147	(1)	(1)
AE1C2a	Comp2		(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
AE1.1	SE1		0.2	0.045	0.018	0.016	0.11
AE1.2	SE5		0.03	0.03	0.02	0.02	7.63
AE1C1b	Comp1	Act2	0.046	3.99	2.400	(1)	(1)
AE1C2b	Comp2		0.37	11.7	416	2.954	(1)
AE1.3	SE1		0.23	0.14	0.053	1.41	21.99
AE1.4	SE11		0.04	11.6	80.1	740	2.123
AE1C1c	Comp1	Act4	0.059	184	aprox. 6.000	(1)	(1)
AE1C2c	Comp2		0.40	210.4	(1)	(1)	(1)
AE1.5	SE1		6.61	0.19	0.05	0.05	0.33
AE1.6	SE5		2.04	0.42	0.05	0.65	155
AE1.7	SE11	80	(1)	(1)	(1)	(1)	
AE1C1d	Comp1	Act5	0.01	2.55	933	(1)	(1)
AE1.8	SE1		0.91	0.10	0.04	0.93	0.95
AE1.9	SE5		0.05	0.21	0.05	0.8	93.8

(1) dispersión muy espesa - reología no evaluada

Tabla AED1b (tamaño de partícula)

Nº de ej.	Dispersante	Ingrediente activo	Tamaño de partícula D [4,3] (m)				
			Glifosato (% en peso)				
			0	5	10	15	20
AE2C1	Comp 1	Act4	4,8	8,5	35,3	162,4	69,4
AE2a	SE1		5,1	5,1	5,1	5,4	5,5
AE2C2	Comp 2	TiO ₂	0,13	-	-	-	3,5
AE2b	SE1		0,24	-	-	-	0,24

Tabla AED1c (Suspensibilidad -10 inversiones)

SD	Dispersante	Sedimentación (mm)			
		W1		W2	
		30 min	2 horas	30 min	2 horas
Act1	Comp1	1	2	2	7
	Comp2	11	13	13	18
	SE1	2	2	2	5
Act2	Comp1	1	3	2	(2)
	Comp2	1	3	18	10
	SE1	1	3	1	7

(2) No se pudo medir: no se pudo ver la parte superior del sedimento porque la dispersión era demasiado opaca.

Ejemplo de aplicación AED2

5 Se formuló un modelo de formulación de herbicida - usando activos de Atrazina (Act4) y Glifosato (sal de isopropilamina) usando las siguientes proporciones de materiales:

Componente	% en p/p
Act4	30
Dispersante	2,25
NSC	0,75
Glifosato-sal de IPA (40% activo)	57
TAE	9,12
Agua	0,88

El glifosato está presente ya que su sal de isopropilamina en el espacio de formulación de nivel máximo permite un 23% en peso de ingrediente activo (57% en peso de 40% en peso de disolución activa).

10 Los ingredientes se mezclaron con alto cizallamiento, se molieron durante 15 minutos a 5.000 rpm y se evaluó el tamaño de partícula, la estabilidad de almacenamiento y la suspensibilidad. Los resultados de estos ensayos se muestran en las tablas AED2a y AED2b, a continuación.

Tabla AED2a - Tamaño de partícula

Nº de ej.	Disp.	Tamaño de partícula					
		Inicial		2 m (Temp. amb.)		1 m (54°C)	
		D [3,2] (m)	D [4,3] (m)	D [3,2] (m)	D [4,3] (m)	D [3,2] (m)	D [4,3] (m)
AED2.1	SE1	3,5	5,5	3,76	5,21	5,23	13,96
AED2.C.1	Comp1	4,6	24,1	4,5	13,48	7,1	20,93

15 Estos resultados muestran que ninguna de las dispersiones mostró un cambio significativo en el tamaño de partícula después de 2 meses de almacenamiento a temperatura ambiente, el dispersante de la invención dio una dispersión más fina con un intervalo de tamaño de partícula más estrecho y que la dispersión estabilizada con el dispersante de la invención permaneció estable después del almacenamiento durante un mes a 54 °C con solo un pequeño aumento en el tamaño de partícula, pero el tamaño de partícula de la dispersión estabilizada con el dispersante comparativo aumentó significativamente en estas condiciones. Además, se observó una ventaja de rendimiento de almacenamiento similar para los dispersantes de la invención en condiciones de almacenamiento de congelación/descongelación y baja temperatura.

20

Tabla AED1b (Suspensibilidad - 20 inversiones)

Activo	Dispersante	Sedimentación (mm) @ 24 h		
		W1	W2	W3
Act4 + Glifosato	SE1	1	2	2
	Comp1	1	2	2

Ejemplos de aplicación: adyuvancia

Materiales

- 5 SE_{xx} los números identifican los tensioactivos adyuvantes preparados en el ejemplo de síntesis correspondiente
- FAE polietoxilato de amina grasa (C₁₈), Atlas G3780A ex Croda
- Gly herbicida de glifosato como sal de isopropilamina ex Aldrich

Método

10 Se realizó un ensayo en invernadero para evaluar la eficacia de los tensioactivos de la invención como adyuvantes para el glifosato en el control del crecimiento de plantas de colza de semillas oleaginosas (*Brassica napus*) (no son Round-up Ready). En el ensayo se utilizó tensioactivo de la invención (SE1) y adyuvante de control (FAE) a 3 velocidades, con 3 velocidades de aplicación de glifosato, y controles que incluían 3 velocidades de glifosato sin tensioactivo, todos cultivados en bloques aleatorios. Se utilizaron 10 réplicas para cada aplicación, con 1 maceta (7 x 7 x 8 cm) por parcela y al menos 4 plantas por maceta, en sustrato Levington M2. Se registraron las condiciones de temperatura y humedad del invernadero y el riego se realizó mediante estera capilar. Se proporcionó iluminación adicional sobre la luz natural del día. Los tratamientos con glifosato se llevaron a cabo utilizando un pulverizador de gabinete de invernadero Mardrive precalibrado a una velocidad de volumen de aproximadamente 200 l.ha⁻¹. Se evaluaron visualmente las plantas para determinar el daño foliar (calificado como % de daño) y otros síntomas a los 7, 15 y 21 días después de la aplicación y se midió el peso nuevo sobre el suelo a los 21 días después de la aplicación y se calculó el % de control del crecimiento (en comparación con los controles no tratados - el peso promedio fue de 23,3 g).

20 El tipo y la velocidad de aplicación (velocidad en g.ha⁻¹) de nominalmente 100% de adyuvante, la velocidad de aplicación (velocidad en g.ha⁻¹ activo) de glifosato, la relación en peso de glifosato a adyuvante (G : A) aplicada a las plantas de ensayo y la evaluación visual (%), y el % de control se muestran en la Tabla AEA1, a continuación.

25 Tabla AEA1

Nº de ej.	Advuvante		Glifosato	G:A	% de daño			% de control
	Tipo	Velocidad	Velocidad		15d	21d	28d	28d
AEA.1a	SE1	62.5	125	2:1	0.5	0	0	-9.3
AEA.1b		125	250		9	36	24	33.1
AEA.1c		250	500		18	61	86	81.9
AEA.1d		31.25	125	4:1	0.5	4	7	19.9
AEA.1e		62.5	250		9	24	17	2.1
AEA.1f		125	500		19	61	82	80.5
AEA.1g		15.625	125	8:1	0	2	9	20.8
AEA.1h		31.25	250		2.5	17	17	30.4
AEA.1i		62.5	500		14	54	74	67.5
AEA.C1a	FAE	62.5	125	2:1	0	2	0	-14.5
AEA.C1b		125	250		5.5	21	0	5.2
AEA.C1c		250	500		20	69	85	83.0
AEA.C1d		31.25	125	4:1	0	3	0	-6.4
AEA.C1e		62.5	250		4.5	4	0	-1.9
AEA.C1f		125	500		13	49	62	60.3
AEA.C1g		15.625	125		1	2	0	-10.2

Nº de ej.	Advuvante		Glifosato	G:A	% de daño			% de control
	Tipo	Velocidad	Velocidad		15d	21d	28d	28d
AEA.C1 h		31.25	250	8:1	2.5	5	7	-2.4
AEA.C1i		62.5	500		14	46	58	59.4
AEA.C2a	Ninguna	0	125	-	0	5	0	0.2
AEA.C2b		0	250	-	1.5	5	0	-6.4
AEA.C2c		0	500	-	11	33	52	49.5

Ejemplos de aplicación: concentrados dispersables en aceite

Materiales

SExx los números identifican los tensioactivos adyuvantes preparados en el ejemplo de síntesis correspondiente

5 **Aceites**

Aceite1 disolvente hidrocarbonado parcialmente aromático, Solvesso 200ND ex Exxon Mobil

Aceite2 oleato de metilo

Estructurantes

Arcilla1 arcilla de bentonita 'autoactivada', Bentone 1000 ex Elementis

10 Arcilla2 arcilla de bentonita inactivada *, Bentone 38V ex Elementis

* para su uso Arcilla2 se activó al incluir 33% en peso sobre el carbonato de propileno de arcilla en la formulación.

Tensioactivos

Tens1 emulsionante de aceite en agua, hexaoleato de sorbitol 40-EO, Atlas G1086 ex Croda

Tens2 dispersante de fase oleosa, ácido polihidroxiesteárico, Hypermer LP1 ex Croda

15 **Métodos de ensayo**

Reología: se evaluó utilizando un reómetro Bohlin y se indicó el límite elástico (YS in) y la viscosidad a cizallamiento cero (Visc en mPa.s)

20 Estabilidad: las dispersiones de aceite se sometieron a ensayo almacenando muestras de dispersión a temperatura ambiente (Amb) o temperatura elevada (54°C), con evaluación del % de separación de aceite después de 1 día (1d), 1 semana (1s) y 1 mes (1m). Un "superado" en este ensayo es menos del 10% de separación de aceite.

Dispersibilidad: las formulaciones de OD se evaluaron diluyendo las OD 20 veces con 342 ppm de Ca⁺⁺ en agua, mezclando las diluciones y dejándolas reposar durante 24 horas y midiendo el % de crema (Cr) y/o sedimentación (Set) después de 30 minutos (30 minutos) y 24 horas (24 horas).

Ejemplo de aplicación AEOD1

25 Se realizó un ensayo de detección para ver si el dispersante acuoso afectaba negativamente la estabilización proporcionada por los estructurantes en las fases oleosas. Los estructurantes se usaron al 5% en aceite, un estructurante más alto de lo normal para una formulación de OD pero se utilizó para resaltar cualquier efecto adverso de la inclusión del dispersante. El aceite, el dispersante y el estructurante utilizados en las formulaciones de ensayo junto con los resultados de viscosidad se muestran en la Tabla AEOD1, a continuación.

30

Tabla AEOD1

Nº de ej.	Disp.	Aceite	Arcilla1		Arcilla2	
			YS	Visc	YS	Visc
AEOD1.C1	Ninguno	Aceite1	5,2	800	5,2	850
AEOD1.1	SE1	Aceite1	3,9	630	0,8*	95
AEOD1.C2	Ninguno	Aceite2	3,9	1100	1,9	300
AEOD1.2	Se1	Aceite2	1,9	870	0,7	200

* El límite elástico no se identificó claramente

5 La inclusión de dispersante da como resultado una modesta reducción en el límite elástico y la viscosidad cuando se usa con los estructurantes de arcilla. Estos cambios son igual de similares a los dados en la inclusión de tensioactivos emulsionantes no iónicos adecuados e indican que los compuestos de la invención son compatibles con estos estructurantes para formulaciones de OD.

Ejemplo de aplicación AEOD2

Una formulación de OD que contiene activo agroquímico se preparó de la siguiente manera:

Material	% en peso
Act4	20
Arcilla1	3,5
Tens1	17
Tens2	0,5
SE1	0,8
Aceite1	a 100

10 La formulación de OD se sometió a ensayo para determinar la estabilidad de almacenamiento y la dispersibilidad como se describió anteriormente y los resultados, que indican que el dispersante SE1 no afectó negativamente la estabilidad de la dispersión de aceite y retuvo su capacidad de dispersar el sólido activo en agua, se muestran en la Tabla AEOD2, a continuación.

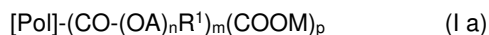
Tabla AEOD2

Nº de ej.	Estabilidad OD						Dispersibilidad			
	Temp. amb.			54°C			Crema		Sedimentación	
	1 d	1 s	1 m	1 d	1 s	1 m	30min	24horas	30min	24horas
AEOD2.1	0	tr *	<5%	0	50	80	ninguna	ninguna	ninguna	4**

* tr = rastro de separación de aceite
 ** fácilmente redispersado

REIVINDICACIONES

1. Uno o más compuestos que incluyen al menos un compuesto de fórmula (Ia):



donde

5 Pol es un residuo de hidrófobo de hidrocarbilo principalmente C₂₂ a C₆₀ de un dímero o trímero de ácido graso polimerizado aparte de los grupos ácido carboxílico;

OA es un residuo de oxialquileno, particularmente un residuo de oxietileno u oxipropileno, y puede variar a lo largo de la cadena;

n es de 5 a 50, más usualmente de 8 a 25, particularmente de 10 a 15;

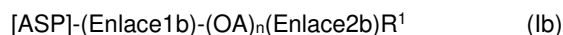
10 R¹ es un grupo -NR²R³ donde R² y R³ cada uno representa independientemente hidrógeno, grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; un grupo -(R⁴)(R⁵)N→O; un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁶; o un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁷.COO⁻, donde R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; R⁶ es grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₆; y R⁷ es grupo alquileno, particularmente alquileno C₁ a C₅, más particularmente un grupo -CH₂-;

20 m es 1 (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o 1 o 2, y deseablemente 1, (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso);

p es 1 (donde Pol es el residuo de un dímero de ácido graso) o 1, o 2, y deseablemente 2, (donde Pol es el residuo de un trímero de ácido graso); y

M es un átomo de hidrógeno, una especie de formación de sal catiónica, particularmente un átomo de metal alcalino o una amina (que incluye la amina cuaternaria) o un grupo amonio;

25 y/o (Ib):



dónde

ASP es un grupo aralquilfenilo, particularmente un grupo di- o tri-aralquilfenilo;

30 Enlaceb es un enlace directo, un grupo ácido oxicarboxílico -OR⁸C(O)- donde R⁸ es un grupo alquileno C₁ a C₄, un grupo derivado de ácido dicarboxílico -OC(O)R⁹C(O)- donde R⁹ es un grupo alquileno C₂ a C₄, o un grupo carbonato -OC(O)-;

Enlace2b es un enlace directo, un grupo -OCH₂CH(CH₃)-, un grupo -CH₂CH(OH)CH₂-, un grupo derivado de ácido dicarboxílico -OC(O)R⁹C(O)(X¹)(CH₂)_{n1}- donde R⁹ es un grupo alquileno C₂ a C₄, n₁ es de 2 a 6 y donde X¹ es -O- o -NH-, un grupo -CH₂C(O)(X²)(CH₂)_{n2}-, donde X² es -O- o -NH- y n₂ es de 2 a 6;

35 OA es un residuo de oxialquileno, particularmente un residuo de oxietileno u oxipropileno, y puede variar a lo largo de la cadena;

n es de 5 a 50, más usualmente de 8 a 25, particularmente de 10 a 15;

40 R¹ es un grupo -NR²R³ donde R² y R³ cada uno representa independientemente hidrógeno, grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; un grupo -(R⁴)(R⁵)N→O; un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁶; o un grupo -(R⁴)(R⁵)N⁺-R⁷.COO⁻, donde R⁴ y R⁵ cada uno representa independientemente grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₈, grupo alquenilo, particularmente alquenilo C₂ a C₈, o junto con el átomo de nitrógeno que los porta, forman un anillo heterocíclico, particularmente un anillo de 5 a 7 miembros, que puede incluir uno o más átomos heterocíclicos adicionales; R⁶ es grupo alquilo, particularmente alquilo C₁ a C₆; y R⁷ es grupo alquileno, particularmente alquileno C₁ a C₅, más particularmente un grupo -CH₂-.

45

2. Un compuesto según la reivindicación 1, de una de las fórmulas:



y/o



donde:

cada OA, R¹, M y n son independientemente como se define para la Fórmula (I) en la reivindicación 1;

- 5 Pol^d es el residuo de un dímero de ácido graso aparte de los grupos carboxilo, y
Pol^t es el residuo de un trímero de ácido graso aparte de los grupos carboxilo.
3. Un compuesto según la reivindicación 1, en donde el grupo ASP es un grupo distirilo, un grupo tristirilo, un grupo dicumilo o una mezcla que incluye dos o más de dichos grupos.
- 10 4. Una dispersión de un sólido, particularmente un agroquímico activo sólido, en un líquido acuoso que incluye como agente dispersante, al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Una dispersión según la reivindicación 4, que está en forma de un concentrado de dispersión.
6. Una dispersión según la reivindicación 4, que también incluye electrolito disuelto.
7. Una dispersión según la reivindicación 6, en la que el electrolito disuelto es un componente activo agroquímico.
- 15 8. Una dispersión según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en forma de una suspoemulsión agroquímica, un componente líquido adicional que se emulsiona en la fase acuosa continua de la dispersión.
9. Una formulación diluida que comprende una dispersión en forma de un concentrado según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, diluida con 10 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua.
10. Un método para tratar la vegetación aplicando a las plantas y/o al suelo una formulación diluida como se describe según la reivindicación 9.
- 20 11. Una formulación agroquímica que incluye un componente agroquímico activo y como adyuvante para el componente agroquímico activo, un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
12. Una formulación como se describe según la reivindicación 11, que está en forma de un concentrado en disolución acuosa o basada en aceite, un concentrado en dispersión acuosa o basada en aceite, un concentrado en dispersión y en disolución acuosa o un concentrado de suspoemulsión.
- 25 13. Una formulación agroquímica como se describe según la reivindicación 12, en forma de un concentrado en dispersión de aceite que comprende una dispersión de un componente agroquímico activo sólido insoluble en agua en un líquido no acuoso no miscible en agua, que incluye al menos un compuesto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 30 14. Una formulación diluida que comprende una formulación en forma de concentrado como se describe según cualquiera de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, diluida con 10 a 10.000 veces el peso del concentrado de agua.
15. Un método para tratar la vegetación aplicando a las plantas y/o al suelo una formulación diluida como se describe según la reivindicación 13.