



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 269 409**

(51) Int. Cl.:

A01N 57/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01937648 .2**

(86) Fecha de presentación : **21.05.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1343375**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2003**

(54) Título: **Formulaciones pesticidas acuosas y nuevos tensioactivos.**

(30) Prioridad: **19.05.2000 US 205524 P
24.05.2000 US 206628 P
02.03.2001 US 273234 P
08.03.2001 US 274368 P**

(73) Titular/es: **Monsanto Technology L.L.C.
800 North Lindbergh Boulevard
St. Louis, Missouri 63137, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(72) Inventor/es: **Lennon, Patrick, J.;
Chen, Xiangyang;
Arhancet, Garcila, B.;
Glaenzer, Jeanette, L.;
Gillespie, Jane, L.;
Graham, Jeffrey, A.;
Becher, David, Z.;
Wright, Daniel, L.;
Agbaje, Henry, E.;
Xu, Xiaodong, C.;
Abraham, William;
Brinker, Ronald, J.;
Pallas, Norman, R.;
Wideman, Al, S.;
Mahoney, Martin, D. y
Henke, Susan, L.**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

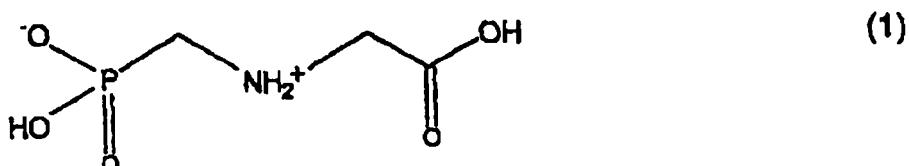
Formulaciones pesticidas acuosas y nuevos tensioactivos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a formulaciones acuosas plaguicidas que contienen concentraciones altas de un herbicida, tal como la sal de potasio de glifosato, junto con tensioactivos u otros adyuvantes, incluyendo formulaciones que forman agregados anisotrópicos (AA) o cristales líquidos (CL) sobre o en el follaje de una planta. Más específicamente, la presente invención se refiere a formulaciones herbicidas que contienen glifosato que contienen uno o más tensioactivos que forman agregados anisotrópicos y/o cristales líquidos que facilitan la introducción, absorción y translocación del glifosato por toda la planta. También se describen procedimientos para matar o controlar la vegetación no deseada usando dichas formulaciones. La invención también se refiere a nuevos tensioactivos y composiciones plaguicidas que contienen dichos tensioactivos.

15 Antecedentes de la invención

El glifosato es muy conocido en la técnica como un herbicida de aplicación foliar después de brotación. En su forma ácida el glifosato tiene una estructura representada por la fórmula (1):

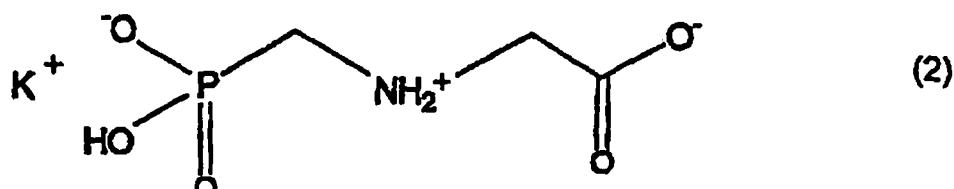


20 y es relativamente insoluble en agua (1,16% en peso a 25°C). Por esta razón típicamente se formula en forma de una sal soluble en agua.

25 Se pueden hacer sales de glifosato monobásicas, dibásicas o tribásicas. Sin embargo, en general se prefiere formular el glifosato y aplicar el glifosato a las plantas en forma de una sal monobásica. La sal de glifosato más ampliamente usada es la de mono(isopropilamonio), a menudo abreviada como sal de IPA. Los herbicidas de la empresa Monsanto que tienen la sal de IPA de glifosato como principio activo incluyen los herbicidas Roundup®, Roundup® Ultra, Roundup® Xtra y Rodeo®. Todos estos son formulaciones concentradas de solución acuosa (SL) y en general se diluyen en agua antes de aplicarlos al follaje de la planta. Otras sales de glifosato que se han formulado comercialmente como formulaciones SL incluyen la sal de trimetilfosfonio, a menudo abreviada como TMS, usada, por ejemplo, en el herbicida Touchdown® de Zeneca (Syngenta).

30 40 Se describen diferentes sales de glifosato, procedimientos para preparar las sales de glifosato, formulaciones de glifosato o sus sales y procedimientos de uso del glifosato o sus sales para matar y controlar malas hierbas y otras plantas, en la patente de EE.UU. nº 4.507.250 de Bakel, patente de EE.UU. nº 4.481.026 de Prisbylla, patente de EE.UU. nº 4.405.531 de Franz, patente de EE.UU. nº 4.315.765 de Large, patente de EE.UU. nº 4.140.513 de Prill, 45 patente de EE.UU. nº 3.977.860 de Franz, patente de EE.UU. nº 3.853.530 de Franz, y patente de EE.UU. nº 3.799.758 de Franz. Las patentes mencionadas se incorporan en el presente documento en su totalidad por referencia.

50 Entre las sales de glifosato solubles en agua conocidas en la bibliografía, pero que no se han usado nunca comercialmente antes de la fecha de presentación del presente documento, está la sal de potasio, que tiene una estructura representada por la fórmula (2):



55 60 65 presente de predominantemente en forma iónica en solución acuosa a un pH de aproximadamente 4. La sal de glifosato potásico tiene un peso molecular de 207. Esta sal es descrita, por ejemplo, por Franz en la patente de EE.UU. nº 4.405.531 citada antes, como una de las sales de "metal alcalino" del glifosato útil como herbicida, describiéndose específicamente el potasio como uno de los metales alcalinos, junto con el litio, sodio, cesio y rubidio. El ejemplo C describe la preparación de la sal de monopotasio haciendo reaccionar las cantidades especificadas del ácido glifosato y carbonato potásico en un medio acuoso.

ES 2 269 409 T3

Se han comercializado muy pocos herbicidas como sus sales de potasio. En *The Pesticide Manual*, 11^a Edición, 1997, se listan como sales de potasio los herbicidas de tipo auxina 2,4-DB (ácido (2,4-diclorofenoxy)butanoico), dicamba (ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico), diclorprop (ácido 2-(2,4-diclorofenoxy)propanoico), MCPA (ácido (4-cloro-2-metilfenoxi)acético), y picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinacarboxílico), el principio activo de algunos productos herbicidas comercializados por Dow Agrosciences con la marca registrada Tordon.

La solubilidad de la sal de glifosato potásico en agua se describe en la solicitud de patente pendiente nº de serie 09/444.766, presentada el 22 de Noviembre, 1999, cuya descripción se incorpora en su totalidad en el presente documento por referencia. Como se describe en la misma, la sal de glifosato potásico tiene una solubilidad en agua pura a 20°C de aproximadamente 54% en peso, que es aproximadamente 44% de equivalente ácido del glifosato (e.a.) en peso. Esto es muy similar a la solubilidad de la sal de IPA. Las concentraciones expresadas como porcentaje en peso en este documento se refieren a partes en peso de la sal o equivalente ácido por 100 partes en peso de solución. Así se puede proporcionar fácilmente un concentrado de solución acuosa simple de sal de glifosato potásico con una concentración, por ejemplo de 44% en peso de e.a., comparable a la que se puede obtener en el comercio con la sal de IPA del glifosato, como en el concentrado de solución acuosa disponible en la empresa Monsanto con el nombre Roundup® D-Pak®. Se pueden obtener concentraciones algo mayores mediante una ligera sobreneutralización, por ejemplo de 5 a 10%, de una solución acuosa de sal de glifosato potásico con hidróxido potásico.

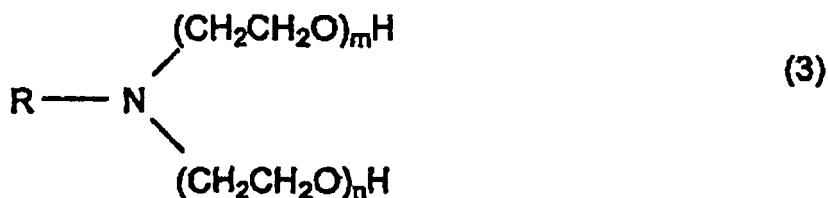
Una ventaja principal de la sal de IPA frente a muchas otras sales del glifosato ha sido la buena compatibilidad en formulaciones de concentrado de solución acuosa de esta sal con una amplia variedad de tensioactivos. Tal como se usa en el presente documento, el término "tensioactivo" se pretende que incluya una amplia variedad de adyuvantes que se pueden añadir a composiciones herbicidas de glifosato para potenciar su eficacia herbicida, comparado con la actividad de la sal de glifosato en ausencia de dicho adyuvante, la estabilidad, capacidad de formulación u otras propiedades beneficiosas de la solución, independientemente de si dichos adyuvantes satisfacen una definición más tradicional de "tensioactivo".

Las sales de glifosato en general requieren la presencia de un tensioactivo adecuado para el mejor rendimiento herbicida. El tensioactivo se puede proporcionar en la formulación concentrada, o lo puede añadir el usuario final en la composición de pulverización diluida. La elección del tensioactivo tiene una influencia importante en el rendimiento herbicida. Por ejemplo, en un amplio estudio descrito en *Weed Science*, 1997, volumen 25, páginas 275-287, Wyrill y Burnside encontraron una amplia variación entre los tensioactivos en su capacidad para potenciar la eficacia herbicida del glifosato, aplicado como la sal de IPA.

Más allá de algunas extensas generalizaciones, la capacidad relativa de los diferentes tensioactivos para potenciar la eficacia herbicida del glifosato es muy impredecible.

Los tensioactivos que tienden a potenciar de forma más útil la eficacia herbicida del glifosato en general, pero no exclusivamente, son tensioactivos catiónicos, incluyendo tensioactivos que forman cationes en solución acuosa o dispersión a niveles de pH alrededor de 4-5, característicos de formulaciones SL de sales monobásicas de glifosato. Los ejemplos son tensioactivos de alquilamina terciaria de cadena larga (típicamente C₁₂ a C₁₈) y tensioactivos de alquiamonio cuaternarios. Un tensioactivo de alquilamina terciaria usado en especial de forma habitual en formulaciones de concentrados de solución acuosa de sal de glifosato de IPA ha sido el tensioactivo muy hidrófilo polioxietilen (15)-sebo-amino, es decir, la sebo-amino que tiene un total de aproximadamente 15 moles de óxido de etileno en dos cadenas de óxido de etileno polimerizadas unidas al grupo amino como se muestra en la fórmula (3):

45



50

55 en la que R es una mezcla de cadenas de alquilo y alquenilo predominantemente C₁₆ y C₁₈ derivadas de sebo y el total de m+n es un número medio de aproximadamente 15.

Para algunas aplicaciones, se ha encontrado conveniente usar un tensioactivo de alquilamina algo menos hidrófilo, tal como uno que tenga menos de aproximadamente 10 moles de óxido de etileno, como se sugiere en la patente de EE.UU. nº 5.668.085 de Forbes y col., por ejemplo, polioxietilen(2)-cocoamina. La patente describe composiciones acuosas ilustrativas que comprenden dicho tensioactivo junto con las sales de IPA, amonio o potasio del glifosato. La concentración más alta de glifosato en las formulaciones de sal de potasio mostrada en la Tabla 3 de la patente 085 es 300 g de e.a. de glifosato/l, con una relación en peso de e.a. de glifosato a tensioactivo de 2:1.

65 Se describe una clase de alquilaminas alcoxiladas en el documento WO 00/59302 para usar en composición herbicidas de pulverización. Se describen en el mismo, soluciones de glifosato potásico, incluyendo diferentes EO/PO-propilaminas o propildiaminas Jeffamine®.

Se ha descrito una amplia variedad de tensioactivos de amonio cuaternario como componentes de formulaciones de concentrado de solución acuosa de sal de glifosato de IPA. Son ejemplos ilustrativos el cloruro de N-metilpolioxietilen(2)-cocoamonio, descrito en la patente europea nº 0274369, cloruro de N-metilpolioxietilen(15)-cocoamonio, descrito en la patente de EE.UU. nº 5.317.003, y diferentes compuestos de amonio cuaternario que tienen la fórmula (4):

5



en la que R¹, R² y R³ son cada uno grupos alquilo C₁₋₃ y n es un número medio de 2 a 20, descrito en la patente de EE.UU. nº 5.464.807.

La publicación PCT nº WO 97/16969 describe composiciones concentradas de solución acuosa de glifosato, en forma de sales de IPA, metilamonio y diamonio, que comprenden un tensioactivo de amonio cuaternario y una sal de ácido de un compuesto de alquilamina primaria, secundaria o terciaria.

15

Otros tensioactivos catiónicos que se ha indicado que son útiles en composiciones concentradas de solución acuosa de sales de glifosato incluyen los descritos en la publicación PCT nº WO 95/33379. Además la publicación PCT nº WO 97/32476 describe que se pueden hacer composiciones acuosas muy concentradas de sales de glifosato con algunos de los mismos tensioactivos catiónicos, con la adición además de un componente definido que potencia la estabilidad de las composiciones. Las sales de glifosato ejemplificadas en el mismo son la sal de IPA y las sales de mono y diamonio.

20

Entre los tensioactivos anfóteros o de ion híbrido descritos como componentes útiles de formulaciones de concentrado de solución acuosa de sal de IPA del glifosato están los óxidos de alquilamina tales como óxido de polioxietilen(10-20)-sebo-amino, descritos en la patente de EE.UU. nº 5.118.444.

25

25

En general se describen los tensioactivos no iónicos como menos eficaces para potenciar la actividad herbicida que los tensioactivos catiónicos o anfóteros cuando se usan como el único componente tensioactivo de las formulaciones SL de la sal de IPA del glifosato; y parece que las excepciones incluyen algunos poliglucósidos alquílicos, como se describe por ejemplo en la patente australiana nº 627503, y éteres alquílicos(C₁₆₋₂₂) de polioxietileno(10-100), como se describe en la publicación PCT nº WO 98/17109. Los tensioactivos aniónicos, excepto combinados con tensioactivos catiónicos como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.389.598 y la patente de EE.UU. nº 5.703.015, en general tienen poco interés en las formulaciones SL de la sal de glifosato de IPA. La patente 5.703.015 describe una mezcla de tensioactivos de una alquilamina dialcoxilada y un compuesto aniónico reductor de la irritación de ojos. Se describe que la mezcla de tensioactivos es adecuada para preparar formulaciones de concentrado de solución acuosa de diferentes sales de glifosato, estando incluida la sal de potasio en la lista de sales mencionadas. Los concentrados de la patente 015 contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, preferiblemente de aproximadamente 35% a aproximadamente 45% de e.a. de glifosato y de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% de tensioactivo. Además, la publicación PCT nº WO 00/08927 describe el uso de determinados ésteres de fosfato polialcoxilados combinados con determinadas amidoaminas polialcoxiladas en formulaciones que contienen glifosato. El glifosato se identifica como una de las varias sales de glifosato que se indica que son "adecuadas".

30

30

Recientemente, se ha descrito que una clase de tensioactivos de alquil-éter-amino, sal de alquil-éter-amonio y óxido de alquil-éter-amino en la patente de EE.UU. nº 5.750.468 es adecuada para preparar formulaciones concentradas de solución acuosa de diferentes sales de glifosato, estando incluida la sal de potasio en la lista de sales mencionada. Se describe en la misma que una ventaja de esos tensioactivos cuando se usan en una composición acuosa con sales de glifosato es que estos tensioactivos permiten aumentar la concentración de glifosato de la composición a niveles muy altos.

35

35

Es probable que se haya detenido la consideración seria de la sal de glifosato potásico como un principio activo herbicida por su relativa dificultad para formular esta sal en forma de un producto SL muy concentrado junto con los tipos de tensioactivos preferidos. Por ejemplo, un tensioactivo ampliamente usado en las composiciones de la sal de IPA del glifosato, en concreto la polioxietilen(15)-sebo-amino de fórmula (3) anterior, es muy incompatible en solución acuosa con la sal de glifosato potásico. Además, la publicación PCT nº WO 00/15037 indica la baja compatibilidad de los tensioactivos de alquilamina alcoxilada en general con concentrados de glifosato de alta concentración. Como se describe en la misma, con el fin de "construir" un nivel eficaz de tensioactivo, se requiere un tensioactivo alquilpoliglucósido combinado con un tensioactivo de alquilamina alcoxilada para obtener concentraciones muy altas que contienen la sal de potasio del glifosato.

40

40

La adición de dichos alquilpoliglucósidos daba como resultado formulaciones con viscosidad mayor (comparado con las formulaciones sin alquilpoliglucósidos). Dicho aumento de la viscosidad de estas formulaciones de alta concentración no es deseable por varias razones. Además de ser más difícil verterlo de forma conveniente del recipiente o lavar los residuos del mismo, los efectos perjudiciales que resultan de las formulaciones de mayor viscosidad se observan de manera más espectacular respecto a los requisitos de bombeo. Los usuarios finales adquieren volúmenes crecientes de productos de glifosato líquidos acuosos en recipientes grandes rellenable conocidos a veces como lanzaderas, que típicamente tienen una bomba o conector integrados para el bombeo externo para permitir la transferencia de líquido. Los productos de glifosato líquidos acuosos también se transportan en depósitos grandes y voluminosos que tienen una capacidad de hasta aproximadamente 100.000 litros. Habitualmente el líquido se transfiere mediante bombeo a un depósito de almacenamiento en unas instalaciones dirigidas por un comerciante al por mayor, mayoris-

ta o cooperativa, del cual se pueden volver a transferir a lanzaderas o recipientes más pequeños para la distribución posterior. Debido a que se adquieren grandes cantidades de formulaciones de glifosato y se transportan al principio de la primavera, las características de bombeo a baja temperatura para dichas formulaciones son extremadamente importantes.

5 Cuando se añaden dichos alquilpoliglucósidos (p. ej., Agrimul® APG-2067 y 2-etil-hexil-glucósido) a un concentrado de glifosato, el producto formulado es de color marrón oscuro. Es conveniente que un producto de glifosato formulado sea de color más claro que los productos que contienen alquilpoliglucósido como se describe en el documento WO 00/15037, que tiene un valor de color de 14 a 18 medido por un colorímetro Gardner. Cuando se añade colorante a un producto de glifosato formulado que tiene un color Gardner mayor que aproximadamente 10, el concentrado sigue siendo de color marrón oscuro. Los concentrados que tienen un valor de color Gardner de 10 son difíciles de teñir a azul o verde, como se desea con frecuencia para distinguir el producto de glifosato de otros productos herbicidas.

10 Sería deseable proporcionar una composición (es decir formulación) de concentrado acuoso estable durante el almacenamiento de la sal de potasio del glifosato, u otras sales de glifosato distintas del glifosato de IPA, que tenga un contenido de tensioactivo útil en agricultura, o esté “completamente cargada” con tensioactivo. Estas formulaciones presentan una menor viscosidad de modo que pueden ser bombeadas con equipos de bombeo voluminosos convencionales a 0°C a velocidades de al menos 28 litros por minuto, normalmente más de 38 litros por minuto y preferiblemente más de 47,3 litros por minuto. Un “contenido de tensioactivo útil en agricultura” significa que contiene uno o más tensioactivos de uno o varios tipos y en una cantidad que el usuario de la composición consigue un beneficio en términos de eficacia herbicida en comparación con una composición por lo demás similar pero que no contiene tensioactivo. Por “completamente cargada” se entiende que tiene una concentración suficiente de un tensioactivo adecuado para proporcionar, tras la dilución convencional en agua y aplicación al follaje, eficacia herbicida en una o más especies de malas hierbas sin necesidad de añadir tensioactivo adicional a la composición diluida.

15 Por “estable durante el almacenamiento” en el contexto de una composición concentrada acuosa de sal de glifosato que además contiene un tensioactivo, se entiende que no presenta separación de fase cuando se expone a temperaturas de hasta aproximadamente 50°C durante 14-28 días, y preferiblemente no forma cristales de glifosato o sal del mismo cuando se expone a una temperatura de aproximadamente 0°C durante un periodo de hasta aproximadamente 7 días (es decir, la composición debe tener un punto de cristalización de 0°C o menor). Para concentrados de solución acuosa la estabilidad durante el almacenamiento a alta temperatura con frecuencia se indica mediante un punto de enturbiamiento de aproximadamente 50°C o más. El punto de enturbiamiento de una composición normalmente se determina calentando la composición hasta que la solución se vuelve turbia, y después dejando que la composición se enfrie con agitación mientras se controla continuamente la temperatura. Una lectura de la temperatura tomada cuando la solución se hace transparente es una media del punto de enturbiamiento. Normalmente se considera aceptable un punto de enturbiamiento de 50°C o más para la mayoría de los propósitos comerciales para una formulación SL de glifosato. De ser posible, el punto de enturbiamiento debería ser 60°C o más, y la composición debería aguantar temperaturas tan bajas como aproximadamente -10°C hasta aproximadamente 7 días sin desarrollo de cristales, incluso en presencia de cristales semilla de la sal de glifosato.

20 Un tensioactivo que se describe en el presente documento como “compatible” con una sal de glifosato con las concentraciones del tensioactivo y de e.a. de glifosato especificadas, es uno que proporcione una concentración acuosa estable durante el almacenamiento como se ha definido inmediatamente antes, que contenga ese tensioactivo y la sal con las concentraciones especificadas.

25 Los usuarios de los productos líquidos herbicidas típicamente miden la dosificación en volumen en lugar de en peso, y normalmente dichos productos se etiquetan con instrucciones para las tasas de uso adecuadas expresadas en volumen por unidad de área, p. ej., litros por hectárea (l/ha) u onzas de líquido por acre (oz/acre). Así pues, la concentración de principio activo herbicida que le importa al usuario no es el porcentaje en peso, si no el peso por unidad de volumen, p. ej., gramos por litro (g/l) o libras por galón (lb/gal). En el caso de las sales de glifosato, la concentración a menudo se expresa en gramos de equivalente ácido por litro (g de e.a./l).

30 Históricamente, los productos de sal de glifosato de IPA que contienen tensioactivo tales como los herbicidas Roundup® y Roundup® Ultra de la empresa Monsanto se han formulado de forma más habitual con una concentración de glifosato de aproximadamente 360 g de e.a./l. El producto de sal de TMS del glifosato que contiene tensioactivo Touchdown® de Zeneca se ha formulado con una concentración de glifosato de aproximadamente 330 g de e.a./l. Los productos con una concentración de e.a. más baja, es decir, más diluidos, también se venden en algunos mercados, pero tienen una penalización de coste por unidad de glifosato que contienen, que refleja principalmente los costes de envasado, transporte y almacenamiento.

35 Se pueden encontrar beneficios adicionales en el ahorro de coste y en conveniencia para el usuario si se puede proporcionar una composición de concentrado acuoso “completamente cargada”, o al menos una que tenga un contenido de tensioactivo útil en agricultura, con una concentración de glifosato de al menos aproximadamente 320 g de e.a./l, 340 g de e.a./l, o significativamente más de 360 g de e.a./l. por ejemplo, al menos aproximadamente 420 g de e.a./l o más, o al menos 440, 450, 460, 470, 380, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550 ó 600 g de e.a./l o más.

Con concentraciones de e.a. de glifosato muy altas como estas, normalmente se produce un problema importante. Es la dificultad para verter y/o bombear el concentrado acuoso debido a la alta viscosidad del concentrado, que se pone especialmente de manifiesto a temperaturas bajas. Por lo tanto sería muy conveniente tener una solución acuosa muy concentrada de sal de glifosato potásico completamente cargada con un tensioactivo útil en agricultura, siendo 5 preferiblemente dicha formulación menos viscosa que las formulaciones de sal de potasio del glifosato que contienen tensioactivos de alquilpoliglucósidos, tales como las descritas en la publicación PCT n° WO 00/15037.

Finalmente, otra técnica anterior considerada importante en el contexto de la invención descrita en lo sucesivo incluye los documentos US 5.863.863 y EP-A-0290416. El documento US 5.863.863 describe una composición líquida herbicida estable basada en una solución de glifosato-isopropilamina, y una composición potenciadora que comprende de un tensioactivo y un oxalato. El documento EP-A-0290416 describe un concentrado de glifosato solubilizado y un tensioactivo de amina alcoxilada. 10

Siguen siendo necesarios tensioactivos que sean compatibles con una formulación plaguicida, tal como un concentrado herbicida de glifosato acuoso. Los tensioactivos incluyen nuevos tensioactivos así como tensioactivos conocidos no usados previamente en formulaciones plaguicidas. Se han identificado los tensioactivos que son compatibles en particular con glifosato de potasio u otras sales de glifosato distintas del glifosato de IPA para formular concentrados que tienen una mejor viscosidad, estabilidad durante el almacenamiento y carga comparados con concentrados de glifosato conocidos. 15

Como quedará claro a partir de la siguiente descripción, se proporcionan estos y otros beneficios mediante la presente invención. 20

Resumen de la invención

La invención se dirige a formulaciones que forman agregados anisotrópicos que comprenden un tensioactivo, sobre la cutícula cérea del follaje de la planta tras la aplicación de la formulación. Otras formulaciones herbicidas de la presente invención forman cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, sobre la cutícula cérea del follaje de la planta tras aplicación de la formulación. Todavía otras formulaciones herbicidas de la presente invención forman cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, sobre la cutícula cérea del follaje y dentro de la planta tras la aplicación de la formulación. Se ha descubierto que la formación de agregados anisotrópicos y cristales líquidos tanto epicuticulares como intracuticulares no depende de la presencia o ausencia de un segundo tensioactivo y potencia significativamente el rendimiento de las formulaciones herbicidas de la presente invención. 30

Más específicamente, la invención proporciona una formulación útil para retrasar el crecimiento de vegetación que comprende una mezcla acuosa que contiene un tensioactivo, sal de glifosato seleccionada de sales de sodio y potasio, sales de amonio, sales de diamonio, sales de etanolamina, sales de alquilsulfonio, y un ácido dicarboxílico, siendo la naturaleza de dicho tensioactivo y la composición de dicha formulación tales que tras la aplicación de la formulación a una planta se forman agregados anisotrópicos que comprenden dicho tensioactivo sobre el follaje de dicha planta. 35

La invención proporciona también un concentrado herbicida estable durante el almacenamiento que se puede diluir con agua para proporcionar una mezcla acuosa de aplicación herbicida para aplicar al follaje de una planta, comprendiendo dicho concentrado glifosato o una sal o éster del mismo en una concentración de aproximadamente 500 g de e.a./l, equivalente ácido de glifosato, y un componente tensioactivo, siendo la naturaleza y concentración de 40 dicho componente tensioactivo en dicho concentrado tal que tras la aplicación de dicha mezcla de aplicación al follaje de una planta, se forman agregados anisotrópicos que comprenden dicho tensioactivo, sobre el follaje de dicha planta. 45

Breve descripción de los dibujos

Las figuras A1 y A2 muestran un patrón de birrefringencia (A1 con luz polarizada con un aumento de 100x; A2 con luz polarizada con un aumento de 200x) de unidades de abanico negativas, que son típicas de cristales líquidos en fase hexagonal. La formulación que produce estos cristales líquidos epicuticulares estaba comprendida por glifosato de potasio y una mezcla de tensioactivos. Específicamente, la formulación comprendía una relación en peso 3:1 de glifosato a tensioactivo con glifosato de potasio y una mezcla de los tensioactivos Tomah 1816 E20PA y Witcamine 405. 50

Las figuras B1 y B2 muestran un patrón de birrefringencia (B1 con luz polarizada con un aumento de 100x; B2 con luz polarizada con un aumento de 200x) de patrones de mosaico fino, que son típicos de cristales líquidos en fase laminar. La formulación que produce estos cristales líquidos epicuticulares estaba comprendida por glifosato de isopropilamina y un tensioactivo. Específicamente, la formulación comprendía una relación en peso 3:1 de glifosato a tensioactivo con glifosato de isopropilamina y tensioactivo Plurafac A38. 60

Descripción detallada de la invención

Las composiciones plaguicidas de la invención incluyen composiciones herbicidas de la sal de potasio del glifosato u otra sal de glifosato distinta del glifosato de IPA y una cantidad potenciadora de la eficacia herbicida de uno o más tensioactivos. Las composiciones de la presente invención son estables durante el almacenamiento en un amplio intervalo de temperaturas. Las composiciones de la presente invención también presentan características de

ES 2 269 409 T3

viscosidad potenciadas y un color significativamente más claro comparadas con las composiciones de sal de glifosato potásico que contienen un tensioactivo de alquilpoliglucósido combinado con un tensioactivo de alquilamina alcoxilada. Dichas formulaciones con "viscosidad potenciada" y "color potenciado" son posibles por la selección de un sistema tensioactivo que no incluye un tensioactivo de alquilpoliglucósido, aunque dichas formulaciones están todavía

- 5 completamente cargadas de modo que tras la dilución en agua no es necesario un tensioactivo adicional antes de la aplicación foliar para alcanzar el nivel de rendimiento comercial. También se ha descubierto que los tensioactivos de alquilpoliglucósidos combinados con tensioactivos distintos de los tensioactivos de alcoxi-alquilamina se pueden usar para proporcionar composiciones de sal de potasio del glifosato útiles, aunque sin algunas de las características de viscosidad potenciada de las composiciones más preferidas de la presente invención que no contienen tensioactivos de alquilpoliglucósidos. Además, controlando la cantidad de alquilpoliglucósidos presente en la composición de sal de glifosato potásico, se puede usar una cantidad suficiente de alquilamina alcoxilada, u otro tensioactivo descrito en el presente documento, para preparar una formulación adecuada. En general, la relación de alquilpoliglucósido a otro tensioactivo debe estar entre aproximadamente 1:5 y 5:1, preferiblemente entre aproximadamente 1:5 y 1:1,1, más preferiblemente entre aproximadamente 1:5 y 1:1,2, y más preferiblemente entre aproximadamente 1:5 y 1:1,5. El color de dichos concentrados es considerablemente menor que el de los concentrados que contienen mayores cantidades de alquilpoliglucósidos, y es menor de 14, preferiblemente menor de aproximadamente 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6 ó 5.
- 10
- 15

Las formulaciones herbicidas de la presente invención pueden contener opcionalmente uno o más tensioactivos adicionales, uno o más herbicidas adicionales, y/o otros adyuvantes o ingredientes tales como, por ejemplo un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico o una sal o éster del mismo. Las formulaciones de la presente invención pueden ser preparadas en el sitio por el usuario final justo antes de la aplicación al follaje de la vegetación o malas hierbas que se van a eliminar o controlar diluyendo las formulaciones herbicidas de concentrado acuoso, o disolviendo o dispersando partículas sólidas que contienen glifosato. Alternativamente, las formulaciones herbicidas de la presente invención se pueden suministrar al consumidor final en una base de "listo para usar".

- 25
- 20
- 25
- La presente invención aprovecha la alta densidad relativa de las soluciones acuosas concentradas de la sal de glifosato de potasio. Por consiguiente, a un porcentaje en peso de concentración dado, una composición de concentrado acuoso de sal de glifosato potásico suministra al usuario un peso significativamente mayor de principio activo por unidad de volumen de la composición que la correspondiente composición de sal de IPA del glifosato.

30

35

En una realización de la invención, se ha descubierto que en una formulación de concentrado acuoso, se puede obtener una concentración en peso/volumen inesperadamente alta de sal de glifosato potásico en presencia de un contenido de tensioactivo útil en agricultura, presentando la composición resultante características de viscosidad y de estabilidad durante el almacenamiento aceptables o en algún caso mejores. Se ha descubierto que la elección de tensioactivo es extremadamente importante para lograr estos resultados.

Por consiguiente, en dicha realización, la presente invención proporciona una composición herbicida que comprende:

40 (1) N-fosfonometilglicina, predominantemente en forma de la sal de potasio de la misma, en solución en agua en una cantidad de más de aproximadamente 360 gramos de equivalente ácido de N-fosfonometilglicina por litro de la composición; y

45 (2) un componente tensioactivo en solución o dispersión estable en el agua, que comprende uno o más tensioactivos presentes en una cantidad útil en agricultura. Se prefiere que el componente tensioactivo se seleccione de modo que la composición tenga una viscosidad no mayor que aproximadamente 100 centipoise a 10°C, un punto de enturbiamiento no inferior de aproximadamente 50°C, y preferiblemente que no presente sustancialmente cristalización de glifosato o sal del mismo cuando se almacena a una temperatura de aproximadamente 0°C durante un periodo de hasta aproximadamente 7 días. Más preferiblemente, la composición tiene una viscosidad no mayor que aproximadamente 500 centipoise a 45 segundos recíprocos a 10°C, prefiriéndose más que no sea mayor que 250, 225, 200, 175, 150, 125 ó 100 centipoise. Sin embargo, en algunos casos pueden ser aceptables viscosidades más altas, tal como por ejemplo, cuando son importantes las consideraciones de bombeo a baja temperatura. El componente tensioactivo, añadido a la composición de concentrado acuoso herbicida está en solución o es una suspensión, emulsión o dispersión estable.

50

55

La palabra "predominantemente" en el contexto anterior significa que al menos aproximadamente 50%, preferiblemente al menos aproximadamente 75% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso de glifosato, expresado en e.a., está presente en forma de la sal de potasio. El resto se puede completar con otras sales y/o ácido glifosato, pero se prefiere que la viscosidad, el punto de enturbiamiento y las propiedades de no cristalización de la composición permanezcan dentro de los límites indicados.

60 Como aspecto adicional de la presente invención, se ha identificado una clase particular de tensioactivos con los que la compatibilidad con concentraciones de la sal de glifosato potásico mayores que 300 g de e.a./l a aproximadamente 600 g de e.a./l es inesperadamente alta. Por consiguiente, una realización de la invención es una composición herbicida que contiene tensioactivo como se ha descrito antes, en la que el componente tensioactivo comprende predominantemente uno o más tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende:

65

(1) un resto hidrófobo que comprende al menos un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido; y

ES 2 269 409 T3

(2) un resto hidrófilo que comprende (i) un grupo amino, amonio u óxido de amina que comprende sustituyentes hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos; y/o (ii) un grupo carbohidrato.

El carbohidrato del resto hidrófilo preferiblemente es un azúcar tal como un monosacárido, disacárido o polisacárido. Los azúcares preferidos incluyen glucósidos tales como alquil-glucósidos, alquil-poliglucósidos y aminoglucósidos. Se prefieren los tensioactivos que contienen como media no más de aproximadamente dos grupos carbohidrato por molécula de tensioactivo.

En dichos tensioactivos, el resto hidrófobo está unido al resto hidrófilo de una de las siguientes formas. El átomo terminal del resto hidrófobo está unido (a) directamente al nitrógeno en un grupo amino, amonio u óxido de amina si están presentes, o (b) directamente al grupo carbohidrato si está presente.

En una realización preferida, el resto hidrófobo del tensioactivo es un grupo hidrocarbilo sustituido que comprende al menos un grupo oxialquíleno en la cadena principal. Dichos grupos hidrocarbilo sustituidos incluyen, por ejemplo, grupos alquioxalquíleno y alquenioxalquíleno que contienen de uno a treinta grupos oxialquíleno RO en los que cada R en cada uno de los grupos RO es de forma independiente alquíleno C₂-C₄.

En una realización de la invención, el componente tensioactivo comprende predominantemente uno o más tensioactivos que tiene cada uno una estructura molecular que comprende:

(1) un resto hidrófobo que tiene una o una pluralidad de grupos hidrocarbilo o hidrocarbildenos C₃₋₁₈ alifáticos, alicíclicos o aromáticos, ramificados o lineales, saturados o insaturados, unidos entre sí por 0 a aproximadamente 7 enlaces seleccionados de forma independiente de enlaces éter, tioéter, sulfóxido, éster, tioéster y amida, teniendo este resto hidrófobo en total un número J de átomos de carbono, donde J es de aproximadamente 8 a aproximadamente 30; y

(2) un resto hidrófilo que comprende:

- (i) un grupo amino que es catiónico o que se puede protonar para convertirse en catiónico, que tiene unido al mismo directamente de 0 a 3 grupos oxietíleno o cadenas de polioxietíleno, comprendiendo dichos grupos oxietíleno y cadenas de polioxietíleno una media de no más de un número E de unidades de oxietíleno por molécula de tensioactivo, de modo que E + J ≤ 50; y/o
- (ii) una unidad derivada de alquil-azúcar, tal como un grupo glucósido, poliglucósido o aminoglucósido que comprende una media de no más de aproximadamente 2 de las unidades derivadas de alquil-azúcar por molécula de tensioactivo.

En dichos tensioactivos el resto hidrófobo está unido al resto hidrófilo de una de las siguientes formas: (a) directamente a un grupo amino, si está presente, (b) por un enlace éter que incorpora un átomo de oxígeno de uno de los grupos oxietíleno, si está presente, o de una unidad de oxietíleno terminal de una de las cadenas de polioxietíleno, si están presentes, o (c) por un enlace éter a una de las unidades derivadas de alquil-azúcar, si están presentes.

En una realización preferida, J es de aproximadamente 8 a aproximadamente 25, y E + J no es más de 45, preferiblemente no más de 40, y más preferiblemente no más de 28. Por ejemplo, el compuesto JJJ en la Tabla 4 incluye un resto hidrófobo que tiene un número total de átomos de carbono de 24 y un resto hidrófilo que incluye 9 unidades de oxietíleno en total, de modo que E + J = 33. El compuesto C incluye 18 átomos de carbono (J) en su resto hidrófobo, y 7 unidades de oxietíleno en total (E) de modo que E + J = 25.

En una realización de la invención, el componente tensioactivo comprende predominantemente uno o más tensioactivos, cada uno con una estructura molecular que comprende:

(1) un resto hidrófobo que tiene uno o una pluralidad de grupos hidrocarbilo o hidrocarbildenos C₃₋₁₈ alifáticos, alicíclicos o aromáticos, ramificados o lineales, saturados o insaturados de forma independiente, unidos entre sí con de 0 a aproximadamente 7 enlaces independientemente seleccionados de enlaces éter, tioéter, sulfóxido, éster, tioéster y amidas, teniendo este resto hidrófobo en total un número J de átomos de carbono, donde J es de aproximadamente 8 a aproximadamente 18; y

(2) un resto hidrófilo que comprende:

- (i) un grupo amino que es catiónico o que se puede protonar para convertirse en catiónico, que tiene unido al mismo directamente de 0 a 3 grupos oxietíleno o cadenas de polioxietíleno, comprendiendo dichos grupos oxietíleno y cadenas de polioxietíleno una media de no más de un número E de unidades de oxietíleno por molécula de tensioactivo, de modo que E + J ≤ 22; y/o
- (ii) una unidad derivada de alquil-azúcar, tal como un grupo glucósido, poliglucósido o aminoglucósido que comprende una media de no más de aproximadamente 2 de las unidades derivadas de alquil-azúcar por molécula de tensioactivo.

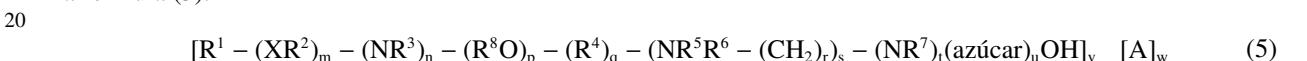
ES 2 269 409 T3

En dichos tensioactivos el resto hidrófobo está unido al resto hidrófilo de una de las siguientes formas: (a) directamente a un grupo amino, si está presente, (b) por un enlace éter que incorpora un átomo de oxígeno de uno de los grupos oxietileno, si está presente, o de una unidad de oxietileno terminal de una de las cadenas de polioxietileno, si están presentes, o (c) por un enlace éter a una de las unidades derivadas de alquil-azúcar, si están presentes.

- 5 En el contexto del contenido de tensioactivo, la expresión “comprende predominantemente” significa que al menos aproximadamente 50%, preferiblemente al menos aproximadamente 75% y más preferiblemente al menos aproximadamente 90% en peso del componente tensioactivo está compuesto de tensioactivos que tienen las características de estructura molecular especificadas. Para el presente propósito, el peso o concentración del componente tensioactivo 10 como se define en el presente documento no incluye compuestos esencialmente no tensioactivos que se introducen a veces con el componente tensioactivo, tales como agua, isopropanol, u otros disolventes, o glicoles (tales como etilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, etc.).

Sin limitar de ninguna forma el alcance de la presente invención, son particularmente útiles en las composiciones 15 de la invención diferentes subclases de tensioactivos, definidos por las siguientes fórmulas (5) y (6).

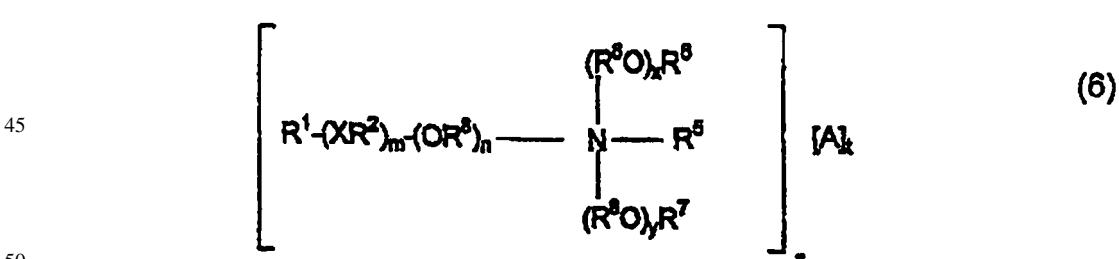
Una realización de la invención es una composición de concentrado herbicida como se ha descrito antes, en la que el componente tensioactivo predominantemente comprende uno o más tensioactivos químicamente estables que tienen la fórmula (5):



en la que R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁₋₁₈, cada X es de forma independiente un enlace éter, tioéter, sulfóxido, 25 éster, tioéster o amida, cada R² es de forma independiente hidrocarbilo C₂₋₆, m es un número medio de 0 a aproximadamente 8, el número total de átomos de carbono en R¹-(XR²)_m es de aproximadamente 8 a aproximadamente 24, n es 0 ó 1, p es un número medio de 0 a aproximadamente 5, R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo C₁₋₄, R⁸ es de forma independiente alquíleno C_{2-C4}, q es 0 ó 1, r es 0 ó 4, s es 0 ó 1, t es 30 0 ó 1, azúcar es (i) una estructura abierta o cíclica derivada de azúcares, tales como, por ejemplo, glucosa o sacarosa (denominado en el presente documento una unidad de azúcar), o (ii) un grupo hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquilo)alquilo, u es un número medio de 1 a aproximadamente 2. A es una entidad aniónica, y v es un número entero de 1 a 3 y w es 0 ó 1, de modo que se mantenga la neutralidad eléctrica. Un ejemplo de un compuesto preferido del tipo definido por la fórmula 5 es una glucosamina en la que R¹ es hidrocarbilo C₈H₁₇, m, p, q, s, t y w son 0, n, u y v son 1, R³ es hidrógeno y azúcar es un derivado de glucosa abierto que tiene la estructura



Otra realización de la invención es una composición de concentrado herbicida como se ha descrito antes en la que el componente tensioactivo comprende predominantemente uno o más tensioactivos que tienen la fórmula (6):



en la que R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo C₁₋₁₈, cada X es de forma independiente un enlace éter, tioéter, sulfóxido, éster, tioéster o amida, cada R² es de forma independiente hidrocarbilo C₂₋₆, cada R⁸ de forma independiente es alquíleno C_{2-C4}; m es un número medio de 0 a aproximadamente 9, el número total J de átomos de carbono en R¹-(XR²)_m es de aproximadamente 8 a aproximadamente 24, n es un número medio de 0 a aproximadamente 5, R⁵ es hidrógeno, alquilo C₁₋₄, bencilo, un grupo óxido aniónico o un grupo aniónico -(CH₂)_uC(O)O en el que u es de 1 a 3, R⁶ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno, alquilo C₁₋₄ o acilo C₂₋₄, x e y son números medios tal que x + y + n no es mayor que el número E como se ha definido antes, A es una entidad aniónica y s es un número entero de 1 a 3, y t es 0 ó 1, de modo que se mantenga la neutralidad eléctrica.

60 Se observará que los tensioactivos de acuerdo con las fórmulas (5) o (6) anteriores incluyen de forma no restrictiva los que se pueden describir como alquilpoliglucósidos, alquilaminoglucósidos, polioxialquilen-alquilaminas, polioxialquilen-alquil-éter-aminas, sales de alquiltrimetilamonio, sales de alquildimetilbencilamonio, sales de polioxialquilen-N-metil-alquilamonio, sales de polioxialquilen-N-metil-alquiléter-amonio, óxidos de alquildimetilamina, óxidos de polioxialquilen-alquilamina, óxidos de polioxialquilen-alquiléter-amina, alquilbetaínas, alquilamidopropilaminas y similares. En una realización de la invención, el número medio de unidades de oxialquíleno, tal como las unidades de oxietileno, si están presentes, por molécula de tensioactivo no es mayor que 22-J donde J es como se ha definido antes, y el número medio de unidades de glucosa, si están presentes, por molécula de tensioactivo no es

ES 2 269 409 T3

mayor que aproximadamente 2. En otra realización de la invención, el número medio de unidades de oxialquíleno, tal como unidades de oxietileno, si están presentes, por molécula de tensioactivo no es mayor que 50-*J* donde *J* es como se ha definido antes, y el número medio de unidades de glucosa, si están presentes, por molécula de tensioactivo no es mayor que aproximadamente 42.

5

Los tipos de tensioactivos ilustrativos que se ha descubierto que son útiles en composiciones de la invención incluyen los siguientes:

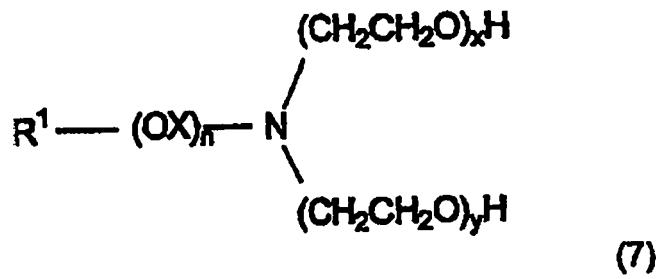
(A) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (5) en la que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, 10 saturada o insaturada, lineal o ramificada, m, n, p, s, t y w son 0, y v es 1. Este grupo incluye varios tensioactivos comerciales conocidos en general en la técnica o denominados en la presente invención "alquilpoliglucósidos" o "APG". Los ejemplos adecuados se venden en Henkel como Agrimul® PG-2069 y Agrimul® PG-2076.

(B) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (6) en la que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, 15 saturada o insaturada, lineal o ramificada y m es 0. En este grupo R¹ solo forma el resto hidrófobo del tensioactivo y está unido directamente a la función amino, como en las alquilaminas, o mediante un enlace éter formado por el átomo de oxígeno de un grupo oxialquíleno o el átomo de oxígeno terminal de una cadena de polioxialquíleno, como en algunas alquil-éter-aminas. Los subtipos ilustrativos que tienen diferentes restos hidrófobos incluyen:

(1) Tensioactivos en los que x e y son 0, R⁵ y R⁶ son de forma independiente alquilo C₁₋₄, R⁷ es hidrógeno y t es 1. Este subtipo incluye (cuando R⁵ y R⁶ son cada uno metilo) varios tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en el presente documento "alquildimetilaminas". Son ejemplos adecuados dodecildimetilamina, disponible por ejemplo en Akzo como Armeen® DM12D, y cocodimetilamina y sebodimetilamina, disponible por ejemplo en Ceca como Noram® DMC D y Noram® DMS D respectivamente. Dichos tensioactivos en general se proporcionan en forma no protonada, no suministrándose el anión A con el tensioactivo. Sin embargo, en una formulación de sal de glifosato de potasio a un pH de aproximadamente 4-5, el tensioactivo estará protonado y se reconocerá que el anión A puede ser glifosato, que es capaz de formar sales dibásicas.

(2) Tensioactivos en los que x e y son 0, R⁵, R⁶ y R⁷ son de forma independiente alquilo C₁₋₄ y t es 1. Este subtipo incluye (cuando R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno metilo y A es un ion cloruro) varios tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en el presente documento "cloruros de alquiltrimetilamonio". Un ejemplo adecuado es cloruro de cocoalquil-trimetilamonio, disponible por ejemplo en Akzo como Arquad® C.

(3) Tensioactivos en los que x + y es 2 o mayor, R⁶ y R⁷ son hidrógeno y t es 1. Este subtipo incluye tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en el presente documento polioxialquilen-alquilaminas" (en los que n es 0 y R⁵ es hidrógeno), algunos "polioxialquilen-alquil-éter-aminas" (en las que n es 1-5 y R⁵ es hidrógeno), "cloruros de polioxialquilen-metil-alquilamonio" (en los que n es 0 y R⁵ es metilo), y algunos "cloruros de polioxialquilen-metil-éter-amonio). Los ejemplos adecuados son polioxietilen(2)-cocoamina, polioxietilen(5)-seboamina y polioxietilen(10)-cocoamina, disponible por ejemplo en Akzo como Ethomeen® C/12, Ethomeen® T/15 y Ethomeen® C/20 respectivamente; cuando su grupo amina no está protonado, un tensioactivo de acuerdo con la fórmula (7):



55

en la que R¹ es alquilo C₁₂₋₁₅, X es etilo, propilo, metil-etilo, y x + y es 5, como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.750.468; y cloruro de polioxietilen(2)-N-metil-cocoamonio y cloruro de polioxietilen(2)-N-metil-estearilamonio, disponible por ejemplo en Akzo como Ethoquad® C/12 y Ethoquad® 18/12, respectivamente. En los casos en los que R⁵ es hidrógeno, es decir, en tensioactivos de amonio terciarios frente a cuaternarios, el anión A típicamente no se suministra con el tensioactivo. Sin embargo, en una formulación de sal de glifosato de potasio a un pH de aproximadamente 4-5, se admitirá que el anión A puede ser glifosato, que es capaz de formas sales dibásicas.

(4) Tensioactivos en los que R⁵ es un grupo óxido aniónico y t es 0. Este subtipo incluye tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en el presente documento "óxidos de alquildimetilamina" (en los que n, x e y son 0, y R⁶ y R⁷ son metilo), algunos "óxidos de alquil-éter-dimetilamina" (en los que n es 1-5, x e y son 0 y R⁶ y R⁷ son metilo), "óxidos de polioxialquilen-alquil-amino" (en los que n es 0, x + y es

ES 2 269 409 T3

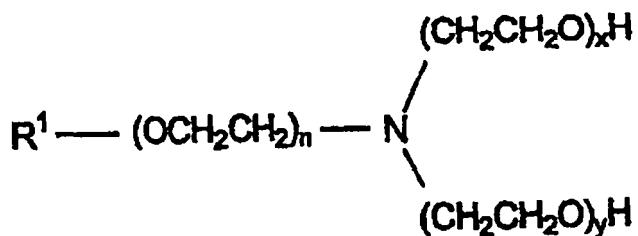
2 o mayor y R⁶ y R⁷ son hidrógeno), y algunos “óxidos de polioxialquilen-alquil-éter-amina” (en los que n es 1-5, x + y es 2 o mayor y R⁶ y R⁷ son hidrógeno). Son ejemplos adecuados el óxido de cocodimetilamina, vendido por Akzo como Aromox® DMC, y óxido de polioxietilen(2)-cocoamina vendido por Akzo como Aromox® C/12.

- 5 (5) Tensioactivos en los que R^5 es un grupo aniónico $-CH_2C(O)O$ (acetato), x e y son 0 y t es 0. Este subtipo incluye tensioactivos comerciales conocidos en la técnica o denominados en el presente documento “alquilbetaínas” (en las que n es 0, R^5 es acetato y R^6 y R^7 son metilo) y algunas “alquil-éter-betaínas” (en las que n es 1-5, R^5 es acetato y R^6 y R^7 son metilo). Un ejemplo adecuado es cocobetaína, vendida por ejemplo por Henkel como Velvetex® AB-45.

10

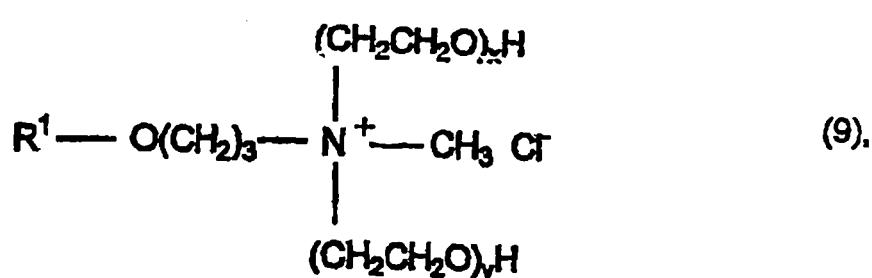
(C) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (6) en la que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, m es 1, X es un enlace éter, R² es n-propileno y n es 0. En este grupo R¹ junto con OR² forman el resto hidrófobo del tensioactivo que está unido directamente por el enlace R² a la función amino.

- 15 en el CR-Tómico el resto hidrófilo del tensioactivo que está unido directamente por el enlace R a la cadena de amino. Estos tensioactivos son una subclase de alquil-éster-aminas como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.750.468. Los subtipos ilustrativos tienen los diferentes restos hidróficos ejemplificados en (B-1) a (B-5) anteriores. Los ejemplos adecuados son un tensioactivo de acuerdo con la fórmula (8), cuando su grupo amino no está protonado:

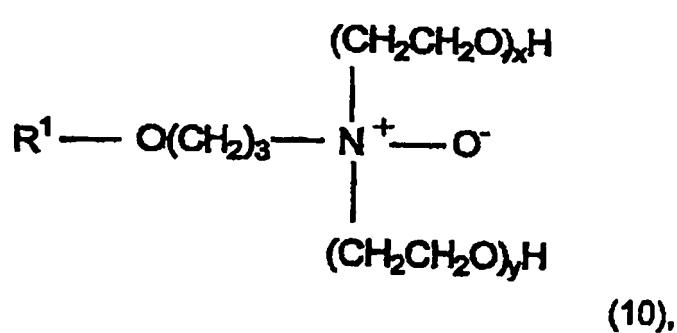


(8),

un tensioactivo de acuerdo con la fórmula (9):

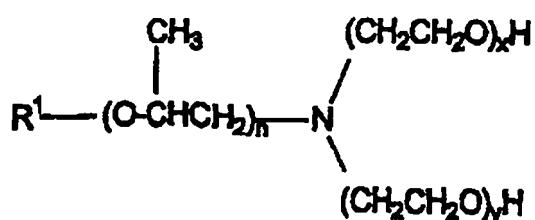


y un tensioactivo de acuerdo con la fórmula (10):



- ⁶⁵ en las que, en cada una de las fórmulas (8), (9) y (10), R^1 es alquilo C_{12-15} y $x + y$ es 5, como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.750.468.

(D) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (6) en la que que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, m es 1-5, cada XR² es un grupo -OCH(CH₃)CH₂- y n es 0. En este grupo R¹ junto con los grupos OCH(CH₃)CH₂- forma el resto hidrófobo del tensioactivo que es



15 unido directamente a la función amino. Estos tensioactivos son una subclase adicional de alquil-éteraminas como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.750.468. Los subtipos ilustrativos tienen los diferentes restos hidrófilos ejemplificados antes en (B-1) a (B-5).

20 (E) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (6) en la que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, m es 1, X es un enlace amida, R² es n-propileno y n es 0. En este grupo R¹ junto con XR² forman el resto hidrófobo del tensioactivo que está unido directamente por el enlace R² a la función amino. En los tensioactivos preferidos de este grupo, x e y son 0, R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁₋₄, R⁶ y R⁷ de forma independiente son alquilo C₁₋₄ y t es 1. Un ejemplo adecuado es propionato de cocoamidopropil-dimetilamina, vendido, por ejemplo, por McIntyre como Mackalene® 117.

25 (F) Tensioactivos correspondientes a la fórmula (6) en la que R¹ es hidrógeno, m es 3-8 y cada XR² es un grupo -OCH(CH₃)CH₂- . En este grupo la cadena de poliéster de los grupos -OCH(CH₃)CH₂- (una cadena de polioxipropileno) forma el resto hidrófobo del tensioactivo que está unido directamente o por una o más unidades de oxietileno a la función amino. En los tensioactivos preferidos de este grupo, x e y son 0, R⁵, R⁶ y R⁷ de forma independiente son alquilo C₁₋₄ y t es 1. Estos tensioactivos son una subclase de los tensioactivos de polioxipropileno-amonio cuaternario descritos en la patente de EE.UU. nº. 5.652.197. En un ejemplo adecuado, m es 7, n es 1, R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno metilo, y A es cloruro.

35 En tensioactivos en los que t es 1, A puede ser cualquier anión aceptable en agricultura pero preferiblemente es cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, etosulfato, fosfato, acetato, propionato, succinato, lactato, citrato o tartrato, o como se ha indicado antes, glifosato.

40 En una realización de la invención, la composición contiene una clase de tensioactivos de alquil-éter-aminas descrita en la patente de EE.UU. nº 5.750.468, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. En una realización adicional, los tensioactivos presentes son distintos de las alquil-éter-aminas como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.750.468, cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia.

En otra realización de la invención, la composición contiene un tensioactivo que tiene la fórmula general (11):



en la que R¹ y R² son de forma independiente una cadena de hidrocarbilo C₄₋₁₈ alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R³ y R⁴ son de forma independiente un alquilo C₁₋₄ o hidrógeno, y n es mayor que 2. Un compuesto de esta descripción preferido en particular es donde R¹ y R² son C₈H₁₇, n es 3, y R³ y R⁴ son hidrógeno.

50 Todavía en otra realización de la invención, la composición contiene un tensioactivo que tiene la fórmula general (12):



en la que R¹ es una cadena de hidrocarbilo C₈₋₁₈ alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R² y R³ son de forma independiente alquilo C₁₋₁₀ preferiblemente C₁₋₄ o hidrógeno, y n es 1 o mayor, preferiblemente de 2 a 15. Se cree que al menos un compuesto de esta fórmula no se ha descrito hasta ahora en la técnica anterior, y por lo tanto es 60 un compuesto nuevo. La estructura de este compuesto es



65 Este compuesto nuevo, así como su uso como un adyuvante plaguicida, y en particular con el glifosato, e incluso más en particular con la sal de glifosato de potasio, está dentro del alcance de esta invención. Adicionalmente, los análogos con hidroxi del compuesto anterior muestran una buena compatibilidad con las formulaciones de sal de glifosato potásico.

ES 2 269 409 T3

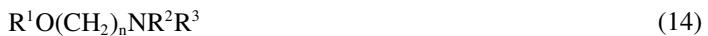
En otras realizaciones de la invención, la composición contiene un tensioactivo que tiene una o más de las siguientes fórmulas:



5

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{8-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente alquilo C_{1-4} o hidrógeno, X es una entidad aniónica, y n es 2 o mayor;

10



15

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 y R^3 son de forma independiente alquilo C_{1-4} o hidrógeno, y n es igual a 2 o mayor;



15

20

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente alquilo C_{1-4} o hidrógeno, y m y n son de forma independiente igual a 2 o mayor;



25

30

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente cadenas de polioxietileno que tienen de forma combinada en total 3 o más moles de óxido de etileno, y m y n son de forma independiente igual a 2 o mayor;



35

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 y R^3 son de forma independiente metilo o hidrógeno, m y p son de forma independiente igual o mayor que aproximadamente 2 e igual o menor que aproximadamente 6, n y q son de forma independiente igual a aproximadamente 1-10;



35

40

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 y R^3 son de forma independiente alquilo C_{1-4} o hidrógeno, X es un enlace amida y n es igual a 2 o mayor;



45

50

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, R^2 y R^3 son de forma independiente alquilo C_{1-4} ;



55

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, y R^2 es un alquilo C_{1-4} o hidrógeno y “carbohidrato” es un carbohidrato, por ejemplo $-CH_2 CH(OH) CH(OH) CH(OH) CH(OH) CH_2 OH$. Además tienen un interés particular otros derivados, tales como por ejemplo, los derivados de alquilo o amida etoxilados o no etoxilados de amino-azúcares (en particular 2-aminoglucosa) en las formulaciones de glifosato u otros herbicidas/plaguicidas. En relación con esto las di-azúcar-aminas también tienen un interés particular.



60

65

en la que R^1 es una cadena de hidrocarbilo C_{4-18} alifática, saturada o insaturada, lineal o ramificada, y R^2 y R^3 son de forma independiente alquilo C_{1-4} o hidrógeno, y n es 2 o mayor, preferiblemente n es 2 ó 3;



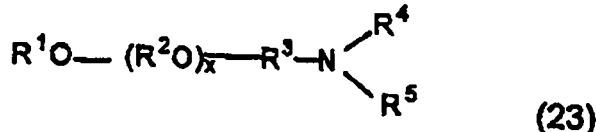
en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente un alquilo C_{1-4} , polioxietileno o hidrógeno, y m y p son de forma independiente 2 o mayor, preferiblemente 2 ó 3, y n es 1 o mayor, preferiblemente 1.

ES 2 269 409 T3

Se han descubierto tensioactivos nuevos que son particularmente adecuados para usar en la formulación de composiciones plaguicidas, tales como herbicidas. Se ha descubierto que los tensioactivos son muy compatibles con diferentes sales de glifosato solubles en agua, en especial el glifosato de potasio, amonio y diamonio. Los tensioactivos catiónicos adecuados para formular formulaciones plaguicidas incluyen:

5

(a) aminas monoalcoxiladas que tienen la fórmula:



10 en la que R^1 es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene al menos 7 átomos de carbono (preferiblemente que contiene de 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono); R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ e y (R^2O) es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 ; R^3 es un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, $-(R^6)_n-(R^2O)_yR^7$ o R^4 y R^5 , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo cíclico o heterocíclico; R^8 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^7 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, n es 0 ó 1, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 60, sin embargo con la condición de que cuando R^2 y R^3 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es etileno, R^1 es distinto de alquilo no sustituido o R^4 es distinto de hidrógeno o alquilo sin sustituido cuando R^5 es hidrógeno o alquilo no sustituido, y cuando R^2 y R^3 son isopropileno y x es 1, R^1 es distinto de alquilo no sustituido o R^4 es distinto de $-(R^2O)_yR^7$. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbilo) R^1 , R^4 , R^5 y R^6 preferidos incluyen grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 , R^3 es un grupo etileno o 2-hidroxipropileno, R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es un grupo etileno o 2-hidroxipropileno, R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno, metilo o tris(hidroximetil)metilo, y x es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es un grupo etileno o 2-hidroxipropileno, R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es un grupo etileno o 2-hidroxipropileno, R^4 y R^5 son metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20.

20

25

30

35

40

45

(b) poli(hidroxialquil)aminas alcoxiladas que tienen la fórmula:



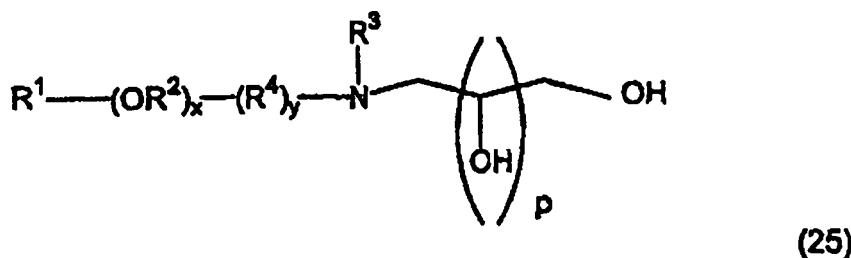
50

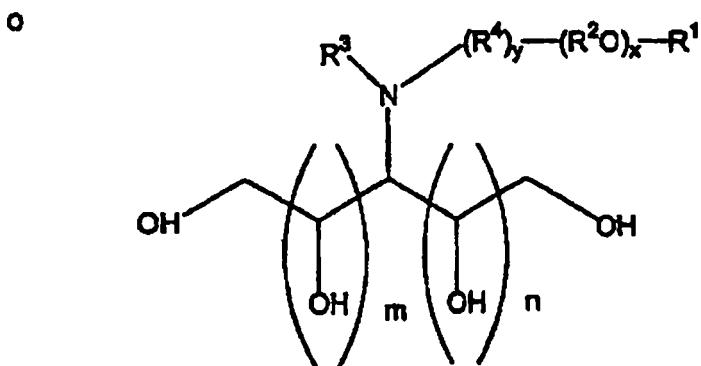
en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos (R^2O) es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 ; R^4 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^5 es hidroxialquilo, polihidroxialquilo, o poli(hidroxialquil)alquilo; x es un número medio de 0 a aproximadamente 30, y es 0 ó 1. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbilo) R^1 , R^3 y R^4 preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Las poli(hidroxialquil)aminas alcoxiladas tienen la fórmula:

55

60

65



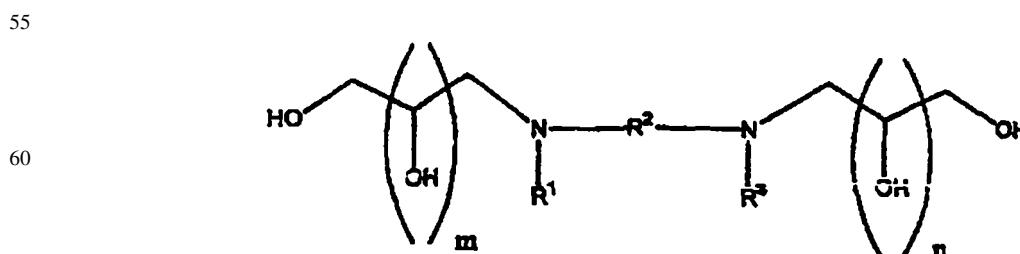


en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 , R^4 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es mayor que aproximadamente 7, p es un número entero de 1 a aproximadamente 8, x es un número medio de 0 a aproximadamente 30, e y es 0 ó 1. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^3 y R^4 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 , R^4 es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es mayor que aproximadamente de 3 a 7, p es un número entero de 1 a aproximadamente 8, x es un número medio de 0 a aproximadamente 30, e y es 0 ó 1. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^4 es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, p es un número entero de 1 a aproximadamente 8, x es un número medio de 0 a aproximadamente 30, e y es 0 ó 1. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno, o metilo; m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, p es un número entero de 1 a aproximadamente 8, x es un número medio de 0 a aproximadamente 30, e y es 0.

40 (c) di-polí(hidroxialquil)aminas que tienen la fórmula:

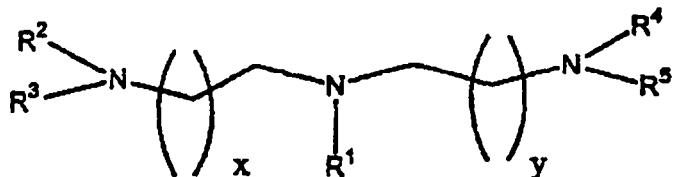


en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^4 y R^5 son de forma independiente hidroxialquilo, polihidroxialquilo, o poli(hidroxialquil)alquilo, sin embargo con la condición de que cuando R^1 y R^3 son metilo, R^2 es distinto de octileno. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Los grupos di-polí(hidroxialquil)aminas preferidos tienen la fórmula:



en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de 1 a aproximadamente 8, sin embargo, con la condición de que cuando R^1 y R^3 son metilo, R^2 es distinto de octileno. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo. En una realización, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado, alquenileno lineal o ramificado, alquinileno lineal o ramificado, arileno y alquilarileno que tiene de 9 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y m y n son como se han definido antes. En otra realización, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado, alquenileno lineal o ramificado, alquinileno lineal o ramificado, arileno y alquilarileno que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, y m y n son como se han definido antes. Preferiblemente, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Más preferiblemente, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 16 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Lo más preferiblemente, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, R^2 es etileno o propileno, y m y n son de forma independiente números enteros de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

(d) triaminas alcoxiladas que tienen la fórmula:



(29)

en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^8)_s(R^7-O)_nR^6$; R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^8 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; n es un número medio de 1 a aproximadamente 10; s es 0 ó 1; y x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4; sin embargo, con la condición de que cuando R^1 es alquilo, R^2 es distinto de hidrógeno, x es 3 ó 4, o R^4 es distinto de $-(R^7-O)_nR^6$. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^8 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). En una realización, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^8)_s(R^7-O)_nR^6$ y el resto de los grupos son como se han descrito antes. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^7-O)_nR^6$; R^6 es hidrógeno, metilo o etilo; R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; n es un número medio de 10 a aproximadamente 10, y x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, o $-(R^7-O)_nR^6$; R^6 es hidrógeno o metilo; R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente etileno o propileno, n es un número medio de 1 a aproximadamente 5, y x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o $-(R^7-O)_nR^6$; R^6 es hidrógeno, R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$

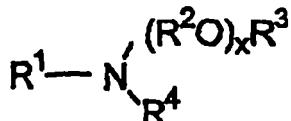
ES 2 269 409 T3

es de forma independiente etileno o propileno; n es un número medio de 1 a aproximadamente 5, y x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4.

(e) aminas monoalcoxiladas que tienen la fórmula:

5

10



(30)

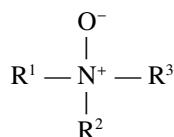
15

en la que R^1 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 es alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^4 es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituidos R^1 preferidos son grupos alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo, o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 es alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno metilo o etilo, R^4 es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 40. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es etileno o propileno, R^3 es hidrógeno metilo o etilo, R^4 es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 20. En una realización, el compuesto tiene la fórmula mostrada en la Tabla 4,C.

30

(f) óxidos de amina que tienen la fórmula:

35



(31)

40

en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$, R^4 en cada uno de los grupos x(R^4O) es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^5 es hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 50. En este contexto, los grupos R^1 y R^5 preferidos son grupos alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$, R^4 en cada uno de los grupos x(R^4O) es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^5 es hidrógeno, o es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; y x es un número medio de 1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$, R^4 en cada uno de los grupos x(R^4O) es de forma independiente etileno o propileno; R^5 es hidrógeno, o es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; y x es un número medio de 1 a aproximadamente 10. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$, R^4 en cada uno de los grupos x(R^4O) es de forma independiente etileno o propileno; R^5 es hidrógeno, o es un grupo alquilo de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono; y x es un número medio de 1 a aproximadamente 5.

45

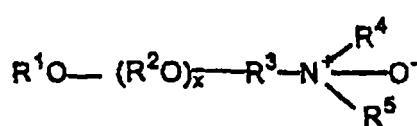
50

55

(g) un óxido de amina alcoxilado que tiene la fórmula:

60

65

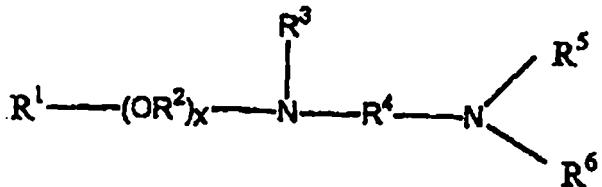


(32)

en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R² en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³ es un hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, -(R⁶)_n(R²O)_yR⁷; R⁶ es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, n es 0 ó 1, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R³, R⁴, R⁵ y R⁸ preferidos incluyen grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³ es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etíleno o propileno, R³ es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno, metilo o tris(hidroximetil)metilo, y x es un número medio de 2 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etíleno o propileno, R³ es un grupo etíleno, propileno o 2-hidroxipropileno, R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 4 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etíleno o propileno, R³ es un grupo etíleno, propileno o 2-hidroxipropileno, R⁴ y R⁵ son metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20.

(h) diaminas alcoxiladas que tienen la fórmula:

30



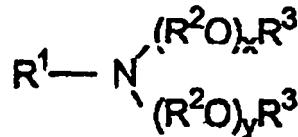
35

(33)

40

en la que R¹ es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³, R⁵ y R⁶ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R²O)_yR⁷; R⁴ es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, -C(=NR¹¹)NR¹²R¹³-, -C(=O)NR¹²R¹³-, -C(=S)NR¹²R¹³-, -C(=NR¹²)-, -C(S)- o -C(O)-; R⁷ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R¹¹, R¹² y R¹³ son hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 30; e y es un número medio de 1 a aproximadamente 50, sin embargo, con la condición de que al menos uno de R³, R⁵ y R⁶ es -(R²O)_yR⁷, al menos uno de R² es distinto de etíleno, R⁴ es distinto de propileno sin sustituir, R¹ es distinto de alquilo no sustituido, o x es de 2 a aproximadamente 30. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y los grupos y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³, R⁵ y R⁶ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono; o -(R²O)_yR⁷, R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenileno lineal o ramificado que tienen de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁷ es hidrógeno, metilo o etilo, x es un número medio de 1 a aproximadamente 20, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y los grupos y(R²O) es de forma independiente etíleno o propileno; R³, R⁵ y R⁶ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; o -(R²O)_yR⁷, R⁴ es etíleno, propileno o 2-hidroxipropileno, R⁷ es hidrógeno o metilo, x es un número medio de 1 a aproximadamente 15, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 10. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y los grupos y(R²O) es de forma independiente etíleno o propileno; R³, R⁵ y R⁶ son de forma independiente hidrógeno, metilo o -(R²O)_yR⁷, R⁴ es etíleno, propileno o 2-hidroxipropileno, R⁷ es hidrógeno, x es un número medio de 1 a aproximadamente 10, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 5.

(i) aminas dialcoxiladas que tienen la fórmula:



5

(34)

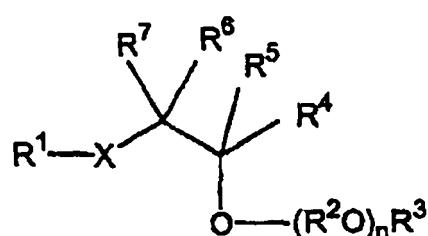
en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R⁴SR⁵, R⁴ y R⁵ en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R⁵ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 40. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R¹ preferidos son grupos alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R¹ es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³ es hidrógeno metilo o etilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) e y(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 5.

30 Los tensioactivos no iónicos para usar en formulaciones plaguicidas incluyen alcoholes dialcoxilados que tienen la fórmula:



en la que R^1 de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ y los $y(R^2O)$ es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 ; R^3 es hidrocárbileno o hidrocárbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocárbileno R^3 preferidos son grupos alquíleno lineal o ramificado, alquenileno lineal o ramificado, alquinileno lineal o ramificado, arileno o aralquíleno. Preferiblemente, R^1 es hidrógeno, metilo o etilo, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ y los $y(R^2O)$ es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 ; R^3 es un grupo alquíleno lineal o ramificado o alquenileno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de aproximadamente 1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R^1 es hidrógeno o metilo, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ y los $y(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es un grupo alquíleno lineal o ramificado o alquenileno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 10. Incluso más preferiblemente, R^1 es hidrógeno, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ y los $y(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 5.

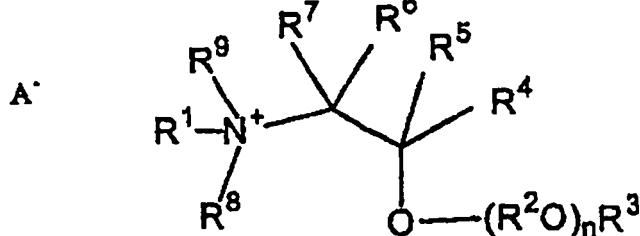
Otros tensioactivos para usar en composiciones plaguicidas incluyen compuestos de fórmula:



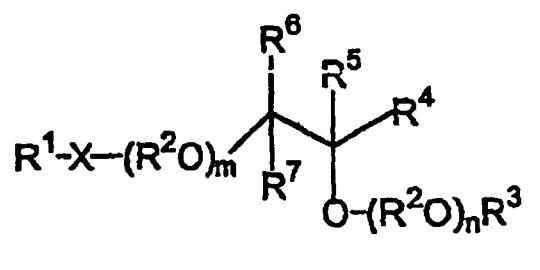
55

(36)

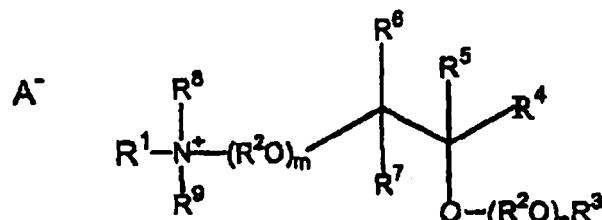
o



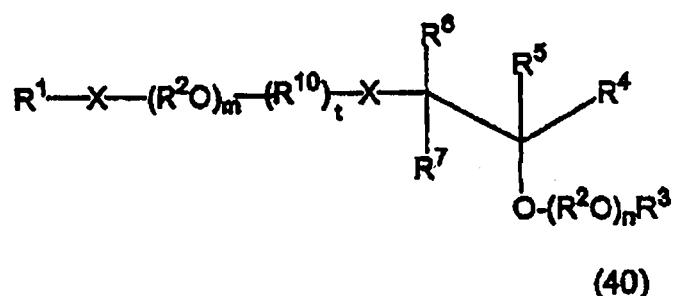
o



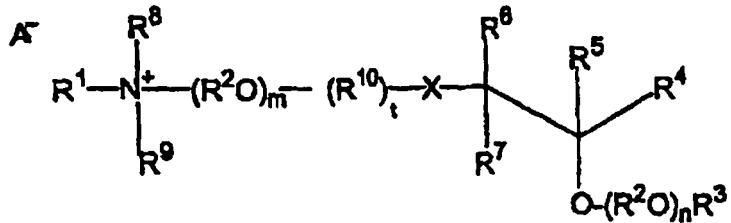
o



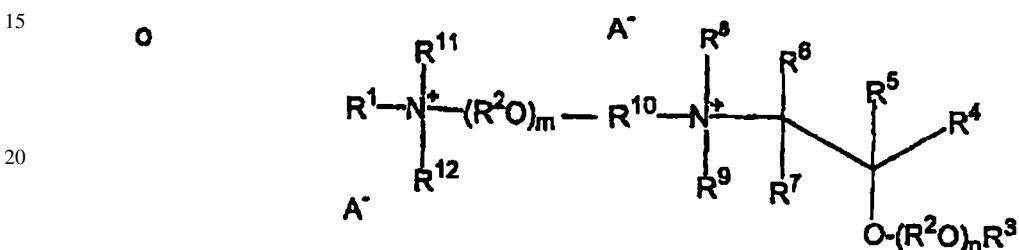
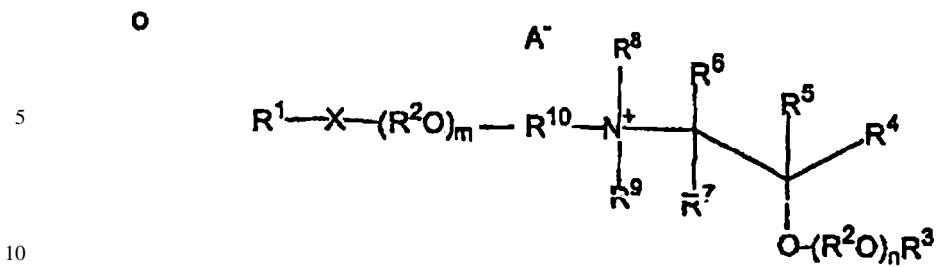
o



o



65



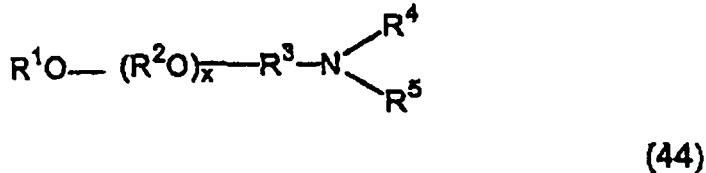
en la que R^1 , R^9 y R^{12} son de forma independiente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$, $n(R^2O)$, $p(R^2O)$ y $q(R^2O)$ es de forma independiente hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^5 , R^6 y R^7 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o R^4 ; R^{10} es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^{14} es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(CH_2)_zO(R^2O)_pR^3$; m , n , p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 50; X es $-O-$, $-N(R^{14})-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-N(R^{15})C(O)-$, $-C(O)N(R^{15})$, $-S-$, $-SO-$ o $-SO_2-$; t es 0 ó 1; $A-$ es un anión aceptable en agricultura, e y z son de forma independiente un número entero de 0 a aproximadamente 30. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^3 y R^5-R^{15} preferidos son grupos alquilo (alquieno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenieno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinieno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquieno). Preferiblemente, R^1 , R^9 y R^{12} son de forma independiente grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$, $n(R^2O)$, $p(R^2O)$ y $q(R^2O)$ es de forma independiente alquieno C_2-C_4 ; R^3 es hidrógeno, metilo o etilo; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^8 , R^{11} , R^{13} y R^{15} son de forma independiente hidrógeno, o grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^5 , R^6 y R^7 son de forma independiente hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o R^4 ; R^{10} es un grupo alquieno o alquenieno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono; R^{14} es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(CH_2)_zO(R^2O)_pR^3$; m , n , p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 30; X es $-O-$, $-N(R^{14})-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-N(R^{15})C(O)-$, $-C(O)N(R^{15})$, $-S-$, $-SO-$ o $-SO_2-$; t es 0 ó 1; $A-$ es un anión aceptable en agricultura, e y z son de forma independiente un número entero de 0 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^9 y R^{12} son de forma independiente grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$, $n(R^2O)$, $p(R^2O)$ y $q(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno o metilo; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^8 , R^{11} y R^{15} son de forma independiente hidrógeno, o grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^5 , R^6 y R^7 son de forma independiente hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o R^4 ; R^{10} es un grupo alquieno o alquenieno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^{13} es hidrógeno o grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^{14} es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(CH_2)_zO(R^2O)_pR^3$; m , n , p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 20; X es $-O-$, $-N(R^{14})-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-N(R^{15})C(O)-$, $-C(O)N(R^{15})$, $-S-$, $-SO-$ o $-SO_2-$; t es 0 ó 1; $A-$ es un anión aceptable en agricultura, e y z son de forma independiente un número entero de 0 a aproximadamente 10. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^9 y R^{12} son de forma independiente grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$, $n(R^2O)$, $p(R^2O)$ y q

(R^2O) es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^8 , R^{11} , R^{15} son de forma independiente hidrógeno, o grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^5 , R^6 y R^7 son de forma independiente hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o R^4 ; R^{10} es un grupo alquileno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^{13} es hidrógeno o grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 22 átomos de carbono; R^{14} es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(CH_2)_zO(R^2O)_pR^3$; m , n , p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 5; X es $-O-$, o $-N(R^{14})-$; t es 0 ó 1; A^- es un anión aceptable en agricultura, e y z son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 3.

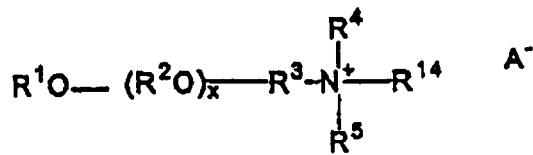
Una composición de tensioactivo de la invención comprende cualquier combinación individual de los tensioactivos nuevos descritos antes. La composición de tensioactivo se prefiere en particular para usar en la formulación de formulaciones de glifosato de potasio, diamonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina y/o trimetilsulfonio, tal como en concentrados acuosos. La composición de tensioactivo se puede incorporar en una formulación que comprenda cualquier combinación de estas sales de glifosato.

Se ha descubierto que diferentes tensioactivos no usados previamente en la formulación de composiciones plaguicidas son eficaces, en particular en la formulación de concentrados acuosos herbicidas que contienen glifosato de potasio o amonio. Los tensioactivos catiónicos eficaces en la formación de formulaciones plaguicidas incluyen:

(a) alcohol aminado alcoxilado que tiene la fórmula:



30



40

(45)

en las que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que contiene al menos 7 átomos de carbono (preferiblemente que contiene de 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono); R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ e $y(R^2O)$ es de forma independiente alquieno C_2-C_4 ; R^3 y R^6 son cada uno de forma independiente hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^4 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrocarbilo sustituido con hidroxi, $-(R^6)_n-(R^2O)_yR^7$, $-C(=NR^{11})NR^{12}R^{13}$, $-C(=O)NR^{12}R^{13}$, $-C(=S)NR^{12}R^{13}$ o junto con R^5 y el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo cíclico o heterocíclico; R^5 es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrocarbilo sustituido con hidroxi, $-(R^6)_n-(R^2O)_yR^7$, $-C(=NR^{11})NR^{12}R^{13}$, $-C(=O)NR^{12}R^{13}$, $-C(=S)NR^{12}R^{13}$ o junto con R^4 y el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo cíclico o heterocíclico; R^7 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono; R^{11} , R^{12} y R^{13} son hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, R^{14} es hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tienen de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, hidrocarbilo sustituido con hidroxi, $-(R^6)_n-(R^2O)_yR^7$, $-C(=NR^{11})NR^{12}R^{13}$, $-C(=O)NR^{12}R^{13}$, $-C(=S)NR^{12}R^{13}$, o $-C(=O)NR^{12}R^{13}$, n es 0 ó 1, x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 60, y A^- es un anión aceptable en agricultura, sin embargo, con la condición de que cuando R^2 y R^3 son isopropileno y x es 1, R^1 es distinto de alquilo o R^4 es distinto de $-(R^2O)_yR^7$. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^{11} , R^{12} y R^{13} preferidos son grupos alquilo (alquieno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). En una realización, R^3 es alquieno lineal, preferiblemente etileno, y R^1 , R^2 , R^4 y R^5 son como se han definido previamente. En otra realización, R^4 es H, alquilo, o $-R^2OR^7$ y R^1 , R^2 , R^3 , R^5 y R^7 son como se han definido previamente. Todavía en otra realización, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquieno C_2-C_4 , R^3 es un grupo alquieno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y x es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente

ES 2 269 409 T3

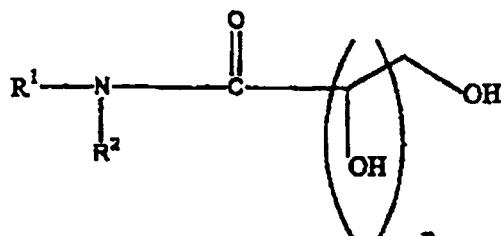
12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno, metilo o tris(hidroximetil)metilo, y x es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es etileno, R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es etileno, R⁴ y R⁵ son metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Los compuestos de fórmula (45) tienen los grupos preferidos descritos antes y R¹⁴ preferiblemente es hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, más preferiblemente alquilo, y lo más preferiblemente metilo. Las aminas monoalcoxiladas preferidas incluyen PEG (13 ó 18)-éter(C₁₄₋₁₅)-propilaminas y PEG(7, 10, 15 ó 20)-éter(C₁₆₋₁₈)-propilaminas (de Tomah) y PEG(13 ó 18)-éter(C₁₄₋₁₅)-dimetilpropilaminas y PEG(10, 15 ó 20 ó 25)-éter(C₁₆₋₁₈)-propilaminas (de Tomah).

15 (b) aminas hidroxiladas que tienen la fórmula:



25 en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R³ es hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R¹ y R² preferidos son grupos alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo. Preferiblemente, las aminas hidroxiladas tienen la fórmula:

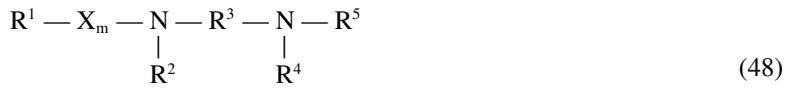
30



(47)

45 en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y n es de 1 a aproximadamente 8. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R¹ y R² preferidos son grupos alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y n es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² es hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y n es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R¹ y R² son de forma independiente grupos alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y n es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, n es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R¹ y R² son de forma independiente grupos alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y n es de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

60 (c) diaminas que tienen la fórmula:



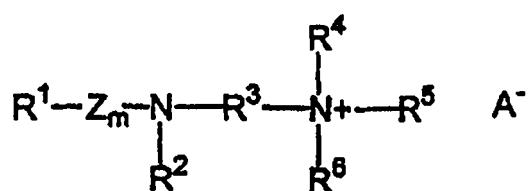
65 en la que R¹, R² y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R⁸(OR⁹)_nOR¹⁰, R³ es hidrocárgeno o hidrocárgeno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R⁸ y R⁹ son de forma individual hidrocarbilo o hidrocarbilo

ES 2 269 409 T3

sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R⁴ y R¹⁰ son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m es 0 ó 1, n es un número medio de 0 a aproximadamente 40, X es -C(O)- o -SO₂-, y A⁻ es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R¹, R³, R⁴ y R⁵ preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹, R², R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R³ es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹, R², R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R³ es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹, R², R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno o metilo, y R³ es etileno o propileno.

(d) sales de mono o diamonio que tienen la fórmula:

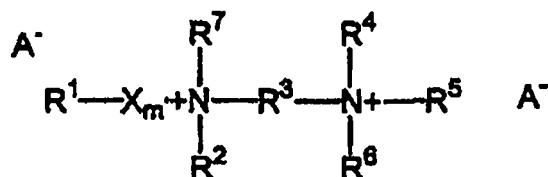
15



20

(49)

25



30

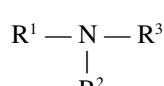
(50)

35 en la que R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R⁸(OR⁹)_nOR¹⁰, R⁹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R³ es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R⁸, R⁹ y R¹¹ son de forma individual hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R¹⁰ es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m es 0 ó 1, n es un número medio de 0 a aproximadamente 40, X es -C(O)- o -SO₂-, Z es -C(O) y A⁻ es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁷ preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m es 0 ó 1, y R³ es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, m es 0 ó 1, y R³ es un alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹, R², R⁴, R⁵ y R⁷ son de forma independiente hidrógeno o metilo, R⁶ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, m es 0 ó 1, y R³ es etileno o propileno.

40

(e) poli(hidroxialquil)aminas que tienen la fórmula:

45



50

(51)

55

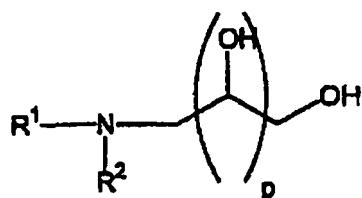
60

en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R⁴OR⁵, R² es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R³ es hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo, R⁴ es hidrocarbileno o

ES 2 269 409 T3

hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y R⁵ es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Preferiblemente, las poli(hidroxialquil)aminas tienen la fórmula:

5

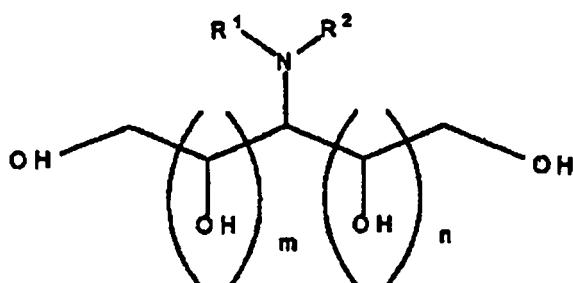


(52)

10

15

O



(53)

20

25

30

en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R³OR⁴, R² es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R³ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R⁴ es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es mayor que aproximadamente 7, y p es un número entero de 1 a aproximadamente 8. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbilo) R¹, R², R³ y R⁴ preferidos son grupos alquilo (alquieno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenieno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinieno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquieno). Preferiblemente, es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -R³OR⁴, R² es hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R³ es un grupo alquieno o alquenieno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁴ es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R¹ y R² son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados o alquenilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o -R³OR⁴, R² es hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R³ es un grupo alquieno o alquenieno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁴ es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R¹ y R² son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados o alquenilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o -R³OR⁴, R² es hidrógeno o metilo, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 4, R³ es un grupo alquieno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, la suma de m y n es aproximadamente 4, y p es un número entero de aproximadamente 4. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o -R³OR⁴, R² es metilo, R³ es etileno, propileno, hidroxietileno o 2-hidroxipropileno, R⁴ es un grupo alquilo

ES 2 269 409 T3

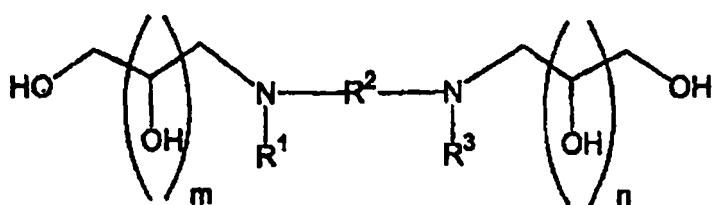
lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 4, la suma de m y n es aproximadamente 4, y p es un número entero de aproximadamente 4. Dichos compuestos están disponibles en el comercio en Aldrich y Clariant.

- 5 (f) di-polí(hidroxialquil)amina que tiene la fórmula:



10

en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocábilo o hidrocábilo sustituido que tiene de 1 a 15 aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es hidrocábileno o hidrocábileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y R^4 y R^5 son de forma independiente hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo. En este contexto, los grupos hidrocábilo (hidrocábileno) R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, la di-polí(hidroxialquil)amina tiene la fórmula:



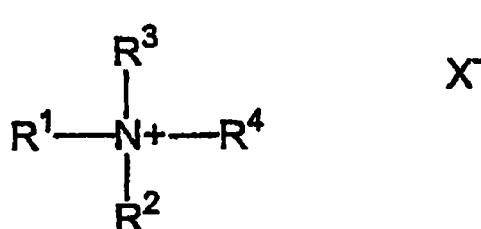
20

25

(55)

en la que R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocábilo o hidrocábilo sustituido que tiene de 1 a 30 aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es hidrocábileno o hidrocábileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de 1 a 35 aproximadamente 8. En este contexto, los grupos hidrocábilo (hidrocábileno) R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o 40 ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 45 aproximadamente 18 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de 1 a 40 aproximadamente 8. Más preferiblemente, R^1 y R^3 son de forma independiente hidrocábilo o un grupo alquilo lineal o 45 ramificado que tiene de 6 a 45 aproximadamente 12 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 50 aproximadamente 6 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de 4 a 45 aproximadamente 8; o R^1 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 50 aproximadamente 4 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquileno lineal o ramificado que tiene de 2 a 50 aproximadamente 12 átomos de carbono, y m y n son de forma independiente números enteros de 4 a 50 aproximadamente 8.

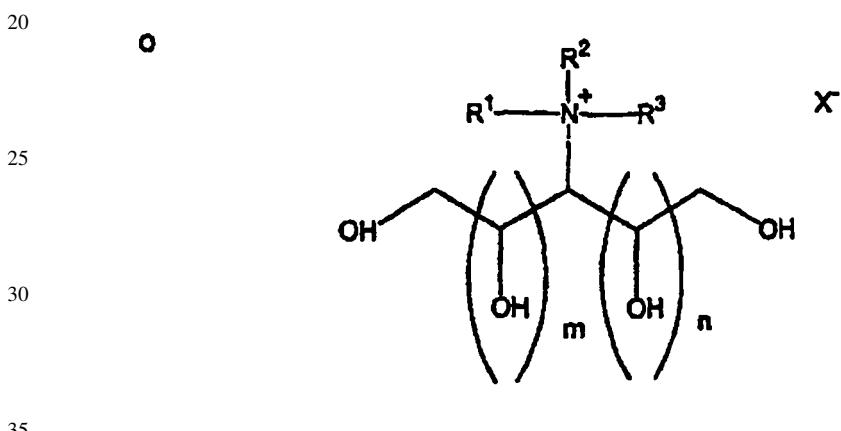
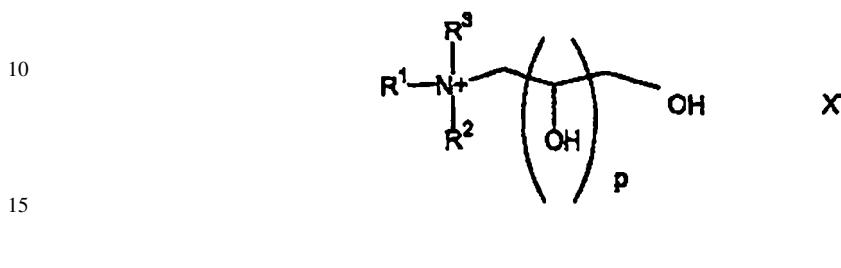
- 55 (g) sales de polí(hidroxialquil)amina cuaternarias que tienen la fórmula:



60

65

en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R^4 es hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^2 y R^3 preferidos son alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo. Preferiblemente, las sales de poli(hidroxialquil)amina cuaternarias tienen la fórmula:

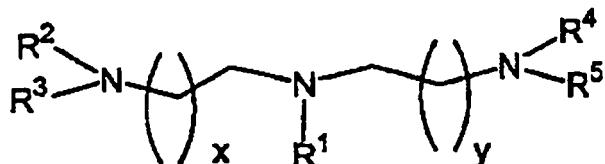


30 en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 40 aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es mayor que aproximadamente 7, y p es un número entero de 1 a aproximadamente 8. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^2 y R^3 preferidos son alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de 45 forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R^1 , R^2 y R^3 son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados o alquenilo lineales o ramificados, que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono, m y n son de forma independiente 50 números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es mayor de aproximadamente 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 55 aproximadamente 6 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8; o R^1 , R^2 y R^3 son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados o alquenilo lineales o ramificados, que tienen de aproximadamente 4 a 60 aproximadamente 8 átomos de carbono, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 7, la suma de m y n no es de aproximadamente 3 a 7, y p es un número entero de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. Incluso más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a 65 aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno o metilo, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 4, la suma de m y n es aproximadamente 4, y p es un número entero de aproximadamente 4. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 y R^3 son metilo, m y n son de forma independiente números enteros de 0 a aproximadamente 4, la suma de m y n es aproximadamente 4, y p es un número entero de aproximadamente 4.

(h) triaminas que tienen la fórmula:

5

10



(59)

15

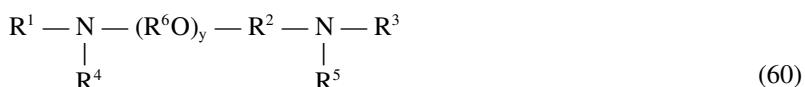
en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^8)_s(R^7O)_nR^6$; R^6 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^8 es hidrocárbileno o hidrocárbileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, n es un número medio de 1 a aproximadamente 10, s es 0 ó 1, x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocárbileno) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^8 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^7O)_nR^6$, R^6 es hidrógeno, metilo o etilo; R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; n es un número medio de 1 a aproximadamente 10, x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, o $-(R^7O)_nR^6$, R^6 es hidrógeno o metilo, R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente etileno o propileno; n es un número medio de 1 a aproximadamente 5, x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, o $-(R^7O)_nR^6$, R^6 es hidrógeno, R^7 en cada uno de los grupos $n(R^7O)$ es de forma independiente etileno o propileno; n es un número medio de 1 a aproximadamente 5, x e y son de forma independiente un número entero de 1 a aproximadamente 4. Las triaminas disponibles en el comercio incluyen Acros y Clariant Genamin 3119.

40

Otro tensioactivo catiónico eficaz en cualquiera de las formulaciones de glifosato es:

(i) diaminas que tienen la fórmula:

45



en la que R^1 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^6O)_xR^7$, R^2 es hidrocárbileno o hidrocárbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $x(R^6O)$ e $y(R^6O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^7 es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, e y es un número medio de 3 a aproximadamente 60, sin embargo con la condición de que cuando R^2 es etileno, cualquier y sea mayor que 4, R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo, que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^6O)_xR^7$, R^6 es distinto de etileno, o no más de uno de R^1 , R^3 , R^4 y R^5 es alquilo o $-(R^6O)_xR^7$. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocárbileno) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o $-(R^6O)_xR^7$, R^2 es un grupo alquenilo o alquinilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $x(R^6O)$ e $y(R^6O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^7 es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 6. Más preferiblemente, R^1 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o $-(R^6O)_xR^7$, R^2 es un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $x(R^6O)$ e $y(R^6O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^7 es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 áto-

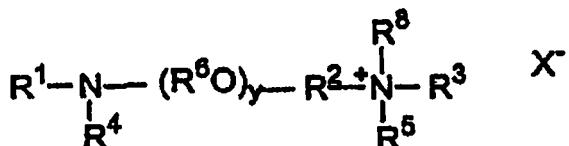
ES 2 269 409 T3

mos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 10, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 60. Lo más preferiblemente, R¹ y R³ son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, R² es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ en cada uno de los grupos x(R⁶O) e y(R⁶O) es de forma independiente etileno o propileno; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 10, e y es un número medio de 10 a aproximadamente 50.

5 (j) sales de mono y diamonio cuaternarias que tienen la fórmula:

10

15

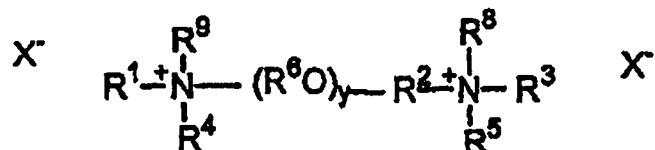


(61)

20

o

25



(62)

30

35

en las que R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁸ y R⁹ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R⁶O)_xR⁷, R² es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R⁶ en cada uno de los grupos x(R⁶O) e y(R⁶O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 30, y es un número medio de aproximadamente 3 a aproximadamente 60, y X⁻ es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbilo) R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸ y R⁹ preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁸ y R⁹ son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o -(R⁶O)_xR⁷, R² es un grupo alquíleno o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ en cada uno de los grupos x(R⁶O) e y(R⁶O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 30, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 60. Más preferiblemente, R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁸ y R⁹ son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, o -(R⁶O)_xR⁷, R² es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ en cada uno de los grupos x(R⁶O) e y(R⁶O) es de forma independiente etileno o propileno; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 10, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 60. Lo más preferiblemente, R¹ y R³ son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, y R⁴, R⁵, R⁸ y R⁹ son de forma independiente hidrógeno o metilo, R² es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁶ en cada uno de los grupos x(R⁶O) e y(R⁶O) es de forma independiente etileno o propileno; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 4, e y es un número medio de 1 a aproximadamente 10, e y es un número medio de 10 a aproximadamente 50.

65 Los tensioactivos eficaces en la formulación de glifosato de potasio, diamonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina y/o trimetilsulfonio, incluyen los tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros descritos a continuación y mezclas de los mismos.

Los tensioactivos catiónicos eficaces en dichas formulaciones de glifosato incluyen:

(a) una amina secundaria o terciaria que tiene la fórmula:

5



10

en la que R^1 y R^2 son hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R^3 es hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, metilo o etilo. En una realización de la amina de fórmula (CC), R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente grupos hidroxialquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

15

en la que R^1 y R^2 son hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R^3 es hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^2 y R^3 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, metilo o etilo. En una realización de la amina de fórmula (CC), R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y R^2 y R^3 son de forma independiente grupos hidroxialquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.

20

En una realización, el tensioactivo tiene la fórmula (48) en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 es un grupo hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo, y R^3 es hidrógeno, hidroxialquilo, polihidroxialquilo o poli(hidroxialquil)alquilo. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. En una realización, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 es un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R^3 es hidrógeno, o un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y R^3 es hidrógeno, o un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 es hidroximetilo o hidroxietilo, y R^3 es hidrógeno, hidroximetilo o hidroxietilo.

30

En una realización, las aminas secundarias y terciarias están incluidas en los concentrados de glifosato distintos del glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

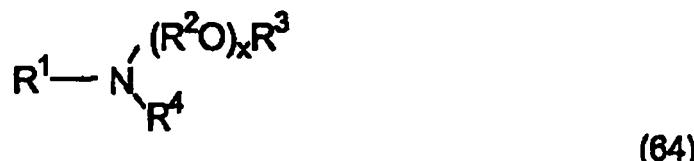
40

En una realización, las aminas secundarias y terciarias están incluidas en los concentrados de glifosato distintos del glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

45

(b) aminas monoalcoxiladas que tienen la fórmula:

50



55

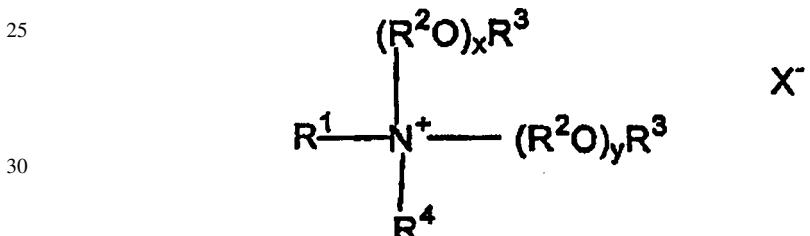
en la que R^1 y R^4 son de forma independiente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-\text{R}^5\text{SR}^6$, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^5 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^6 es un grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 4 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^4 y R^6 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. En una realización, R^1 incluye de aproximadamente 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y el resto de los grupos son como se han descrito antes. Preferiblemente, R^1 y R^4 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 60.

ES 2 269 409 T3

40. Más preferiblemente, R¹ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono y R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 10. Lo más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono y R⁴ es metilo, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es etileno, R³ es hidrógeno, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 5, o R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 átomos de carbono y R⁴ es metilo, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es etileno, R³ es hidrógeno, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.
- 5 y R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 10. Lo más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono y R⁴ es metilo, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es etileno, R³ es hidrógeno, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 5, o R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 átomos de carbono y R⁴ es metilo, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es etileno, R³ es hidrógeno, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.
- 10 rramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 átomos de carbono y R⁴ es metilo, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es etileno, R³ es hidrógeno, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 10.

15 En una realización, se incluyen las aminas monoalcoxiladas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

- 20 (c) sal de amonio cuaternario dialcoxilado que tiene la fórmula:



(65)

35 en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄, R³ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R⁴ es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 40, y X⁻ es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R¹ y R⁴ preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R¹ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄, R³ es hidrógeno, metilo o etilo, y la suma de x e y es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R¹ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y y(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y la suma de x e y es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 20. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono y R⁴ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y y(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, o R¹ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) y y(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 15. Los tensioactivos de amonio cuaternario dialcoxilados preferidos incluyen Ethoquad® C12 (un cloruro de PEG-2-cocometilamonio de Akzo Nobel), cloruro de PEG-5-cocometilamonio, cloruro de PEG-5-sebometilamonio, bromuro de PEG-5-diseboamonio y bromuro de PEG-10-diseboamonio.

40 55 60

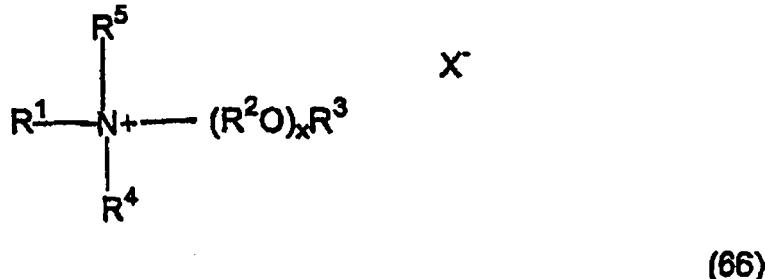
65 En una realización, se incluyen las sales de amonio cuaternarias dialcoxiladas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio

ES 2 269 409 T3

y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

5

(d) sales de amonio cuaternario monoalcoxilado que tienen la fórmula:



10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

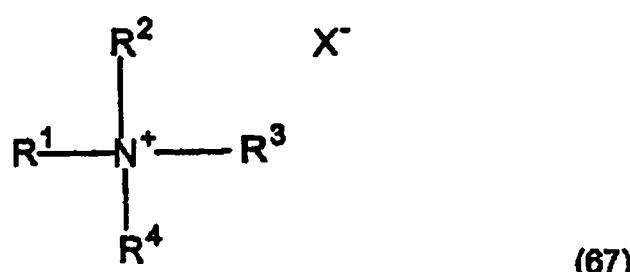
60

65

en la que R^1 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^4 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 60, y X^- es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R^1 , R^4 y R^5 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 , R^4 y R^5 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 40. Más preferiblemente, R^1 , R^4 y R^5 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, R^4 y R^5 son de forma independiente alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 25. Lo más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 16 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, R^4 y R^5 son de forma independiente alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 25. Los tensioactivos de amonio cuaternario monoalcoxilado preferidos incluyen cloruro de PEG-7-(C₁₈)-dimetilamonio y cloruro de PEG-22-(C₁₈)-dimetilamonio.

En una realización, se incluyen las sales de amonio cuaternarias monoalcoxiladas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

(e) sales de amonio cuaternario que tienen la fórmula:

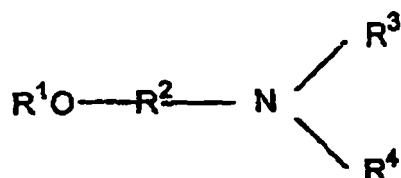


ES 2 269 409 T3

en la que R¹, R³ y R⁴ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R² es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y X⁻ es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo R¹, R², R³ y R⁴ preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R¹, es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y R², R³ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, y R², R³ y R⁴ son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono, y R², R³ y R⁴ son de forma independiente alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 8 a aproximadamente 14 átomos de carbono, y R², R³ y R⁴ son metilo. Los tensioactivos de amonio cuaternario preferidos disponibles en el comercio incluyen Arquad® C-50 (un cloruro de dodeciltrimetilamonio de Akzo Nobel) y Arquad® T-50 (un cloruro de sebo-trimetilamonio de Akzo Nobel).

En una realización, se incluyen las sales de amonio cuaternario en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

25 (f) éter-aminas que tienen la fórmula:

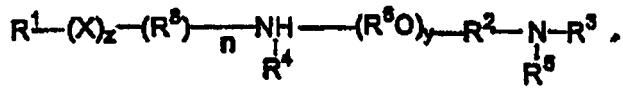


(68)

en la que R¹ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R² es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R³ y R⁴ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R⁵O)_xR⁶, R⁵ en cada uno de los grupos x(R⁵O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄, R⁶ es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 50. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocárbileno) R¹, R², R³ y R⁴ preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquíleno). Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R² es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R³ y R⁴ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R⁵O)_xR⁶, R⁵ en cada uno de los grupos x(R⁵O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄, R⁶ es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R³ y R⁴ son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, o -(R⁵O)_xR⁶, R⁵ en cada uno de los grupos x(R⁵O) es de forma independiente etileno o propileno, R⁶ es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 15. Lo más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² es etileno o propileno, R³ y R⁴ son de forma independiente hidrógeno, metilo, o -(R⁵O)_xR⁶, R⁵ en cada uno de los grupos x(R⁵O) es de forma independiente etileno o propileno, R⁶ es hidrógeno, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 5.

En una realización, se incluyen las éter-aminas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosatos que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

(g) diaminas que tienen la fórmula:



(69)

5

en la que R^1 , R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(\text{R}^6\text{O})_x\text{R}^7$; R^2 y R^8 son de forma independiente hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^6\text{O})$ e $y(\text{R}^6\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^7 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 30, X es $-\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^6)-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$, $-\text{N}(\text{R}^9)\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^9)-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$ o $-\text{SO}_2-$, y es 0 o un número medio de 1 a aproximadamente 30, n y z son de forma independiente 0 ó 1, y R^9 es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (aríleno) o aralquilo (aralquíleno). Preferiblemente, R^1 y R^4 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 y R^8 son de forma independiente grupos alquíleno lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^3 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, $y n$, y y z son 0; R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, $y n$, y y z son 0; o R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno o alquenileno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $y(\text{R}^6\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, y es un número medio de 1 a aproximadamente 20, $y n$ y z son 0; o R^1 y R^3 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 átomos de carbono; y R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, o $-(\text{R}^6\text{O})_x\text{R}^7$, R^6 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^6\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^7 es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 30, $y n$, y y z son 0; o R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, X es $-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{SO}_2-$, m n y z son 0 y z es 1. Más preferiblemente, R^1 y R^4 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado, que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, $y n$ y z son 0; o R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $y(\text{R}^6\text{O})$ es de forma independiente etíleno o propileno, y es un número medio de 1 a aproximadamente 10 y n y z es 0; o R^1 y R^3 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^6 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^6\text{O})$ es de forma independiente etíleno o propileno, R^2 es hidrógeno o metilo, x es un número medio de 1 a aproximadamente 15, $y n$, y y z son 0; o R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R^3 , R^4 y R^5 son cada uno de forma independiente hidrógeno, X es $-\text{C}(\text{O})-$ o $-\text{SO}_2-$, n y z son 0 y z es 1. Las diaminas preferidas incluyen Gemini 14-2-14, Gemini 14-3-14, Gemini 10-2-10, Gemini 10-3-10, Gemini 10-4-10, y Gemini 16-2-16 (C_{10} , C_{14} o C_{16} -etilen, propilen o butilen-N-metil-diaminas de Monsanto), Ethoduomeens® y Jeffamine® EDR-148.

En una realización, se incluyen las diaminas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximada-

ES 2 269 409 T3

mente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

(h) óxidos de amina que tienen la fórmula:

5

10



en la que R^1 , R^2 y R^3 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$, o $-\text{R}^6(\text{OR}^4)_x\text{OR}^5$; R^4 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^4\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$, R^5 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^6 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, x es un número medio de 1 a aproximadamente 50, y el número total de átomos de carbono en R^1 , R^2 y R^3 es al menos 8. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 , R^3 y R^6 preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (aríleno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R^1 y R^2 son de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$; R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^4 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^4\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^5 es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R^1 y R^2 son de forma independiente hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono; o R^1 y R^2 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$; R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^4 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^4\text{O})$ es de forma independiente etileno o propileno; R^5 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 10. Más preferiblemente, R^1 y R^2 son de forma independiente metilo, y R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono; o R^1 y R^2 son de forma independiente $-(\text{R}^4\text{O})_x\text{R}^5$; R^3 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R^4 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^4\text{O})$ es etileno o propileno; R^5 es hidrógeno, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 5. Los tensioactivos de óxido de amina disponibles en el comercio incluyen Chemoxide L70.

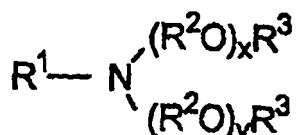
35

En una realización, se incluyen los óxidos de amina en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosatos que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

(h) aminas dialcoxiladas que tienen la fórmula:

45

50



(71)

55

en la que R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-\text{R}^4\text{SH}$, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ y los $y(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, R^4 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 40. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ y los $y(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente alquíleno $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(\text{R}^2\text{O})$ y los $y(\text{R}^2\text{O})$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 10. Incluso más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada

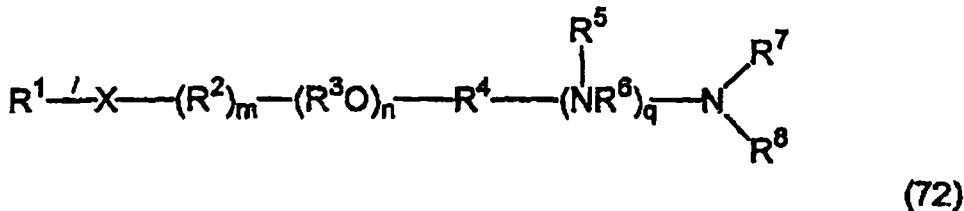
uno de los grupos $x(R^2O)$ y los $y(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, y x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 5. Las aminas dialcoxiladas disponibles en el comercio incluyen Trymeeen® 6617 (de Cognis) y Ethomeen® C/12, C/15, C/20, C/25, T/12, T/15, T/20 y T/25 (de Akzo Nobel).

Dichas aminas dialcoxiladas se usan preferiblemente en concentrados de glifosato potásico que contienen al menos 550 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico, y más preferiblemente al menos 560, 570 ó 580 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico. Se prefiere que dichos concentrados de glifosato potásico contenga de aproximadamente 550 a aproximadamente 600 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico.

Alternativamente, las aminas dialcoxiladas se formulan preferiblemente en concentrados de glifosato potásico que contienen al menos 320 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico, que no tienen alquil-poliglucósidos, o que sólo contienen alquil-poliglucósidos que tienen un color claro menor que 10, preferiblemente menor que 9, 8, 7, 6 ó 5 medido usando un colorímetro Gardner. En una realización, dichos concentrados incluyen al menos 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570 ó 580 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico. Se prefiere que dichos concentrados de glifosato potásico contengan de aproximadamente 400 a aproximadamente 600 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico, más preferiblemente de aproximadamente 450 a aproximadamente 600, de aproximadamente 500 a aproximadamente 600, de aproximadamente 540 a aproximadamente 600 o de aproximadamente 550 a aproximadamente 600 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico.

Alternativamente, las aminas dialcoxilados se incorporan preferiblemente en concentrados de glifosato potásico que contienen de aproximadamente 20 a aproximadamente 130 gramos por litro. En otra realización, las aminas dialcoxiladas se incorporan en concentrados de glifosato potásico que contienen de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 gramos por litro de tensioactivo total en la formulación y al menos 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570 ó 580 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico. Se prefiere que dichos concentrados de glifosato potásico contengan de aproximadamente 400 a aproximadamente 600 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico, más preferiblemente de aproximadamente 450 a aproximadamente 600, de aproximadamente 500 a aproximadamente 600, de aproximadamente 540 a aproximadamente 600 o de aproximadamente 550 a aproximadamente 600 gramos de e.a. por litro de glifosato potásico.

y (j) alcoholes alcoxilados aminados que tienen la siguientes estructura química:

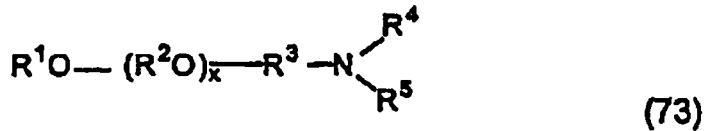


en la que R^1 , R^7 , R^8 y R^9 son cada uno de forma independiente hidrógeno, hidrocábilo o hidrocábilo sustituido que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, $-(R^{11})_s(R^3O)_vR^{10}$; X es $-O-$, $-OC(O)-$, $-C(O)O-$, $-N(R^{12})C(O)-$, $-C(O)N(R^{12})-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$ o $-N(R^9)-$; R^3 en cada uno de los grupos $n(R^3O)$ y los grupos $v(R^3O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^{10} es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; n es un número medio de 1 a aproximadamente 60; v es un número medio de 1 a aproximadamente 50; R^2 y R^{11} son cada uno de forma independiente hidrocábileno o hidrocábileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^6 es hidrocábileno o hidrocábileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^{12} es hidrógeno o hidrocábilo o hidrocábilo sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono, $-C(=NR^{12})-$, $-C(S)-$ o $-C(O)-$; q es un número entero de 0 a 5; y R^5 es hidrógeno o hidrocábilo o hidrocábilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En este contexto, los grupos hidrocábilo (hidrocábileno) R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{11} y R^{12} preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno).

En una realización, se incluyen los alcoholes aminados y alcoxilados en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

ES 2 269 409 T3

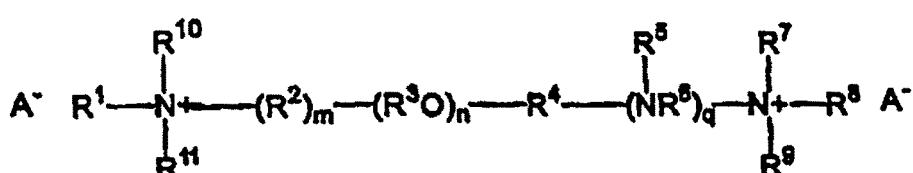
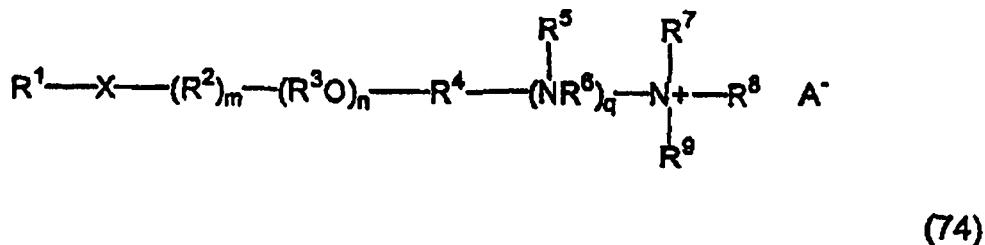
Una subclase de dichos tensioactivos catiónicos incluye una amina monoalcoxilada que tiene la fórmula:



- en la que R¹ es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R² en cada uno de los grupos x(R²O) y los y(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³ es hidrocárbileno o hidrocárbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R⁴ y R⁵ son cada uno de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, -(R⁶)_n-(R²O)_yR⁷, o R⁴ y R⁵ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo cíclico o heterocíclico; R⁶ es hidrocárbileno o hidrocárbileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R⁷ es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, n es 0 ó 1, x e y son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocábileno) R¹, R³, R⁴, R⁵ y R⁶ preferidos son grupos alquilo (alquíleno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno). Preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄, R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 30. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es un grupo alquíleno lineal o ramificado que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, metilo o tris(hidroximetil)metilo, y x es un número medio de aproximadamente 2 a aproximadamente 30. Incluso más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es etileno o propileno, R⁴ y R⁵ son de forma independiente hidrógeno, metilo o tris(hidroximetil)metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Más preferiblemente, R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono, R² en cada uno de los grupos x(R²O) es de forma independiente etileno o propileno, R³ es etileno, R⁴ y R⁵ son metilo, y x es un número medio de aproximadamente 4 a aproximadamente 20. Las aminas monoalcoxiladas preferidas incluyen PEG 13 ó 18-C₁₄-15-éter-propilaminas y PEG 7, 10, 15 ó 20-C₁₆-18-éter-propilaminas (de Tomah) y PEG 13 ó 18-C₁₄-15-éter-dimetil-propilaminas y PEG 10, 15 ó 20 ó 25-C₁₆-18-éter-dimetilpropilaminas (de Tomah) y Surfonic® AGM-550 de Huntsman.

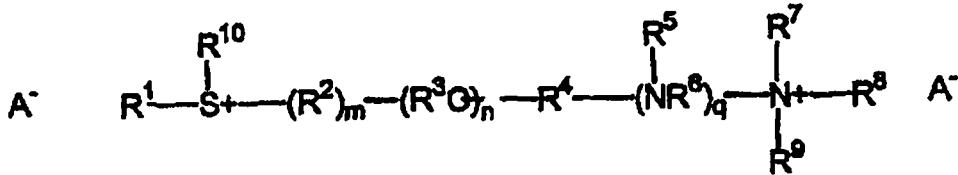
En una realización, se incluyen las aminas monoalcoxiladas en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

Las sales de amonio cuaternario, sulfonio y sulfoxonio también son tensioactivos catiónicos eficaces en la formación de concentrados de glifosato potásico, y tienen una estructura química:



o

5

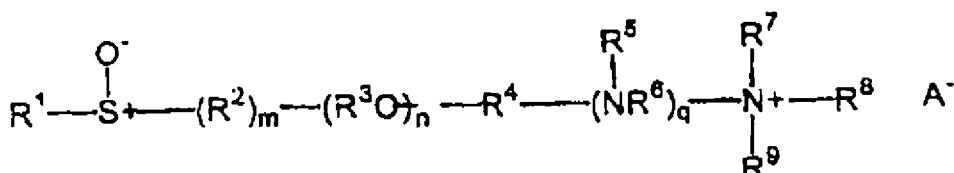


10

(76)

o

15

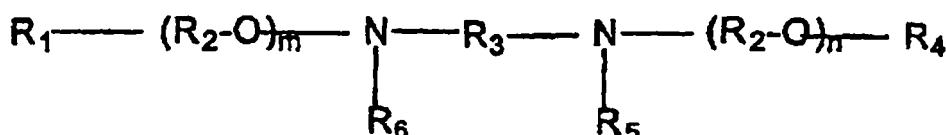


20

(77)

en la que R^1 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{11} son cada uno de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(\text{R}^{13})_s(\text{R}^3\text{O})_v\text{R}^{12}$; X es $-\text{O}-$, $-\text{OC(O)}-$, $-\text{N}(\text{R}^{14})\text{C(O)}-$, $-\text{C(O)N}(\text{R}^{14})-$, $-\text{C(O)O}-$ o $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$; R^3 en cada uno de los grupos $n(\text{R}^3\text{O})$ y los grupos $v(\text{R}^3\text{O})$ es de forma independiente alquílico $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^{12} es hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; n es un número medio de 1 a aproximadamente 60; v es un número medio de 1 a aproximadamente 50; R^2 y R^{13} son cada uno de forma independiente hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono; m y s son cada uno de forma independiente 0 ó 1; R^4 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; R^6 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; $-\text{C}=\text{NR}^{12}-$, $-\text{C(S)}-$ o $-\text{C(O)}-$; R^{14} es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, q es un número entero de 0 a 5; y R^5 es hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; y cada A^- es un anión aceptable en agricultura. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{13} y R^{14} preferidos son grupos alquilo (alquílico) lineal o ramificado, alquenilo (alquenílico) lineal o ramificado, alquinilo (alquinílico) lineal o ramificado, arilo (arílico) o aralquilo (aralquílico).

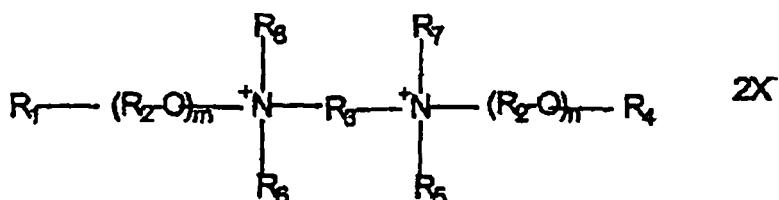
Otro tensioactivo catiónico eficaz en cualesquier formulaciones de glifosato es una diamina o sal de diamonio que tiene la fórmula:



45

(78)

50



55

(79)

en la que R^1 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son de forma independiente hidrógeno o hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $m(\text{R}^2\text{O})$ y $n(\text{R}^2\text{O})$ y R^9 es de forma independiente alquílico $\text{C}_2\text{-C}_4$; R^3 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de aproximadamente

ES 2 269 409 T3

2 a aproximadamente 6 átomos de carbono o $-(R^2O)_pR_9-$, m y n son de forma individual un número medio de 0 a aproximadamente 50, y p es un número medio de 0 a aproximadamente 60. En este contexto, los grupos hidrocarbilo (hidrocarbileno) R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y R^8 preferidos son grupos alquilo (alquileno) lineal o ramificado, alquenilo (alquenileno) lineal o ramificado, alquinilo (alquinileno) lineal o ramificado, arilo (arileno) o aralquilo (aralquileno).

- 5 En una realización de formula (DA), R^3 es hidrocarbileno que tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y el resto de los grupos son como se han definido antes.

Los tensioactivos no iónicos preferidos para dichos concentrados de glifosatos incluyen alcoholes alcoxilados que tienen la fórmula:

10



en la que R^1 es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^3 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, y x es un número medio de 1 a aproximadamente 60. En este contexto los grupos hidrocarbileno R^1 preferidos son grupos alquilo lineales o ramificados, alquenilo lineales o ramificados, alquinilo lineales o ramificados, arilo o aralquilo. Preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado o alquenilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 ; R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 50. Más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 40. Incluso más preferiblemente, R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 12 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno; R^3 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 30. Los alcoholes alcoxilados preferidos disponibles en el comercio incluyen Procol® LA-15 (de Portameen), Brij® 35, Brij® 76, Brij® 78, Brij® 97 y Brij® 98 (de Sigma Chemical Co), Neodol® 25-12 (de Shell), Hexitol® CA-10, Hexitol® CA-20, Hexitol® CS-9, Hexitol® CS-15, Hexitol® CS-20, Hexitol® CS-25, Hexitol® CS-30, y Plurafac® A38 (de BASF), ST-8303 (de Cognis), CS-30, y Arosurf® 66 E20 (de Witco/Crompton).

30

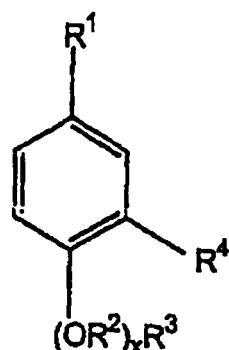
En una realización, se incluyen los alcoholes alcoxilados en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosato que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

35

Otros tensioactivos no iónicos para usar en dichas formulaciones de glifosato incluyen dialquilfenoles alcoxilados que tienen la fórmula:

40

45



50

55

(81)

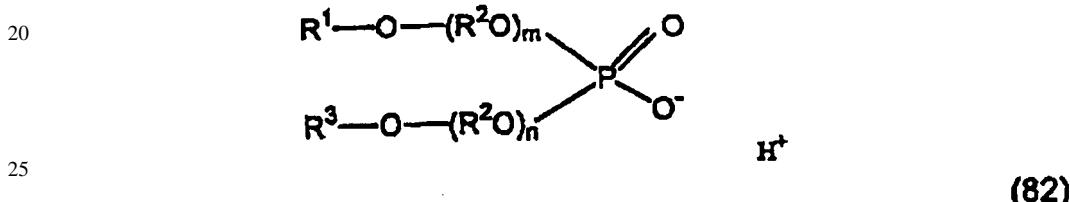
- 60 en la que R^1 y R^4 son de forma independiente hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono y al menos uno de R^1 y R^4 es un grupo alquilo, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente alquileno C_2-C_4 , R^3 es hidrógeno, metilo o etilo, y x es un número medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 50. Más preferiblemente, R^1 y R^4 son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de aproximadamente 8 a aproximadamente 40. Incluso más preferiblemente, R^1 y R^4 son de forma independiente grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de aproximadamente 8 a aproximadamente 16 átomos de carbono, R^2 en cada uno de los grupos $x(R^2O)$ es de forma independiente etileno o propileno, R^3 es hidrógeno o metilo, y x es un número medio de

65

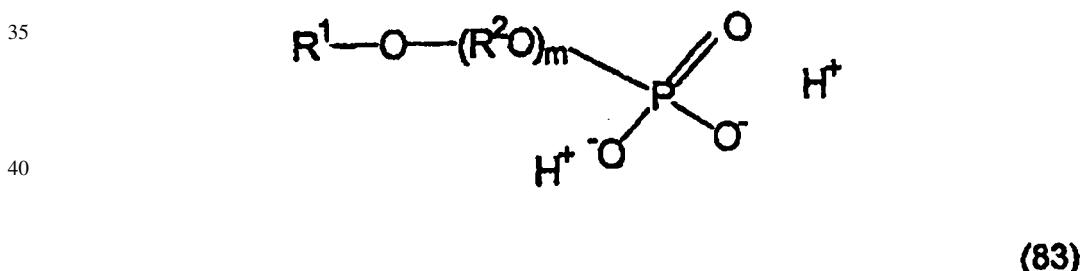
medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 30. Los dialquilfenoles alcoxilados disponibles en el comercio preferidos incluyen dinonil-fenoles etoxilados tales como Surfonic® DNP 100, Surfonic® DNP 140 y Surfonic® DNP 240 (de Huntsman).

- 5 En una realización, se incluyen los fenoles en concentrados de glifosato distintos de glifosato de IPA, tales como concentrados de glifosatos que contienen glifosato de potasio, di-amonio, amonio, sodio, monoetanolamina, n-propilamina, metilamina, etilamina, hexametilendiamina, dimetilamina o trimetilsulfonio y mezclas de los mismos, que contienen al menos aproximadamente 20% en peso de e.a. de glifosato, más preferiblemente al menos aproximadamente 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% o 55% en peso de e.a., o al menos aproximadamente 270 g de e.a. de glifosato por litro, más preferiblemente al menos 300, 360, 400, 420, 440, 460, 480, 500, 520 o 540 g de e.a./l.

10 Los tensioactivos aniónicos preferidos eficaces en la formación de formulaciones de glifosato potásico incluyen ácido carboxílicos saturados tales como ácido butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, palmítico, mirístico o esteárico, y ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido palmítico, oleico o esteárico. Los ácidos carboxílicos preferidos incluyen ácido palmítico, oleico o esteárico. Otros tensioactivos aniónicos preferidos incluyen sulfato de alquilo tales como lauril-sulfato sódico, y alquil-fosfatos alcoxilados que tienen la fórmula:

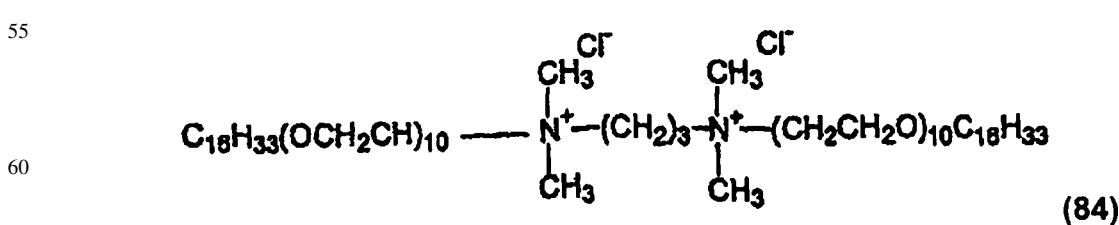


30 en la que R^1 y R^3 son de forma independiente un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$ y los $n(R^2O)$ es de forma alquíleno C_2-C_4 ; y m y n son de forma independiente de 1 a aproximadamente 30; o

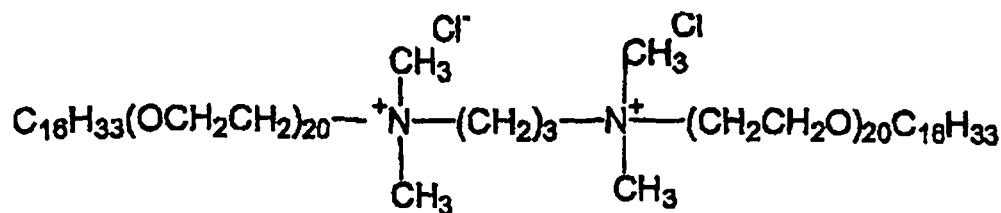


45 en la que R^1 es un grupo alquilo lineal o ramificado, alquenilo lineal o ramificado, alquinilo lineal o ramificado, arilo o aralquilo que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$ es de forma alquíleno C_2-C_4 ; y m es de 1 a aproximadamente 30. Los alquil-fosfatos alcoxilados representativos incluyen fosfato de oleth-10, fosfato de oleth 20 y fosfato de oleth-25.

50 Los tensioactivos de ejemplo que se pueden usar de acuerdo con la presente invención incluyen las siguientes especies:



y



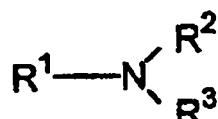
(85)

15 Ya sea en formulaciones concentradas acuosas o sea en formulaciones secas de la presente invención, la relación (en peso) del e.a. de glifosato al tensioactivo típicamente está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 10:1, más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 8:1, todavía más preferiblemente de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 6:1, y todavía más preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 6:1.

La densidad de cualquier formulación que contiene glifosato de la formulación de la invención preferiblemente es al menos 1,210 gramos/litro, más preferiblemente al menos aproximadamente 1,215, 1,220, 1,225, 1,230, 1,235, 1,240, 1,245, 1,250, 1,255, 1,260, 1,265, 1,270, 1,275, 1,280, 1,285, 1,290, 1,295, 1,300, 1,305, 1,310, 1,315, 1,320, 1,325, 1,330, 1,335, 1,340, 1,345, 1,350, 1,355, 1,360, 1,365, 1,370, 1,375, 1,380, 1,385, 1,390, 1,395, 1,400, 1,405, 1,410, 1,415, 1,420, 1,425, 1,430, 1,435, 1,440, 1,445, o 1,450 gramos/litro.

Como se discute con más detalle en el presente documento, se pueden introducir en las formulaciones otros aditivos, adyuvantes, o ingredientes en la formulación de la presente invención para mejorar determinadas propiedades de las formulaciones resultantes. Aunque las formulaciones de la presente invención en general muestran buenas propiedades globales de estabilidad y viscosidad sin la adición de ningún aditivo adicional, la adición de un solubilizante (también denominado habitualmente un potenciador del punto de enturbiamiento o estabilizante) puede mejorar significativamente las propiedades de las formulaciones de la presente invención. Los estabilizantes adecuados para usar con las nuevas formulaciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, cocoamina (Armeen C), dimetilcocoamina (Arquad DMCD), cloruro de cocoamonio (Arquad C), PEG 2-cocoamina (Ethomeen C12), PEG 5-sebo-amina (Ethomeen T15), y PEG 5-cocoamina (Ethomeen C15), todos fabricados por Akzo Nobel (California).

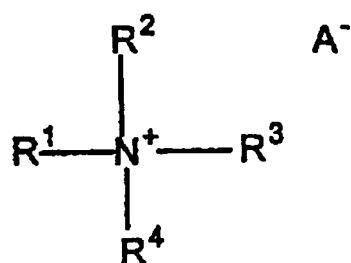
35 Adicionalmente, se ha descubierto que la adición de un compuesto alquil(C₄ a C₁₆)- o aril-amina, o el correspondiente compuesto de amonio cuaternario, potencia en gran medida la compatibilidad de determinadas sales de glifosato (p. ej., potasio o isopropilamina) con tensioactivos que por lo demás presentan una compatibilidad baja o insignificante con una carga de glifosato dada. Los compuestos de alquil- o aril-amina adecuados también pueden contener de 0 a aproximadamente 5 grupos de EO. Los compuestos de alquilamina preferidos incluyen alquil(C₆ a C₁₂)-aminas que tienen de 0 a 2 grupos de EO. De la misma forma, los compuestos de éteramina que tienen de 4 a 12 carbonos y de 0 a 40 aproximadamente 5 grupos de EO, así como los correspondientes compuestos de amonio cuaternarios, también potencian la compatibilidad de dichas formulaciones. En una realización, los compuestos que potencian la compatibilidad de dichos tensioactivos incluyen aminas o sales de amonio cuaternario que tienen las fórmulas:



50

(86)

55

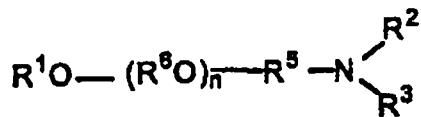


65

(87)

o

5

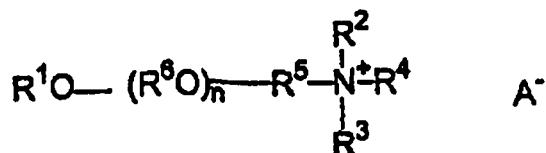


10

(88)

o

15



20

(89)

25 en las que R^1 es un alquilo lineal o ramificado o arilo que tiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 16 átomos de carbono, R^2 es hidrógeno, metilo, etilo o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H}$, R^3 es hidrógeno, metilo, etilo, o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ en los que la suma de x e y no es mayor que aproximadamente 5; R^4 es hidrógeno o metilo; R^6 es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 6 átomos de carbono; y A^- es un anión aceptable en agricultura.

30

La presente invención también proporciona un procedimiento herbicida que comprende diluir con un volumen adecuado de agua un volumen eficaz como herbicida de una composición como se proporciona en el presente documento, para formar una composición de aplicación, y aplicar la composición de aplicación al follaje de una planta o plantas.

35 *Definiciones*

Los términos "hidrocarburo" e "hidrocarbilo" tal como se usan en el presente documento describen compuestos o radicales orgánicos que consisten exclusivamente en los elementos carbono e hidrógeno. Estos restos incluyen los restos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo. Estos restos también incluyen restos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos con otros grupos hidrocarburos alifáticos o cíclicos, tales como alcarilo, alquenarilo y alquinarilo. Salvo que se indique lo contrario, estos restos preferiblemente comprenden de 1 a 30 átomos de carbono.

40 El término "hidrocarbileno" tal como se usa en este documento describe radicales unidos por sus dos extremos a otros radicales en un compuesto orgánico, y que consisten exclusivamente en los elementos carbono e hidrógeno. Estos restos también incluyen grupos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos con otros grupos alifáticos o cíclicos, tales como alcarilo, alquenarilo y alquinarilo. Salvo que se indique lo contrario, estos restos preferiblemente comprenden de 1 a 30 átomos de carbono.

45 Los restos "hidrocarbilo sustituidos" descritos en el presente documento son restos hidrocarbilo que están sustituidos con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que un átomo de la cadena de carbonos se sustituye por un heteroátomo tal como un átomo de nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o halógeno. Estos sustituyentes incluyen halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinoxo, ariloxi, hidroxi, hidroxi protegido, cetal, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, ciano, tiol, acetal, sulfóxido, éster, tioéster, éter, tioéter, hidroxialquilo, urea, guanidina, amidina, fosfato, óxido de amina, y sales de amonio cuaternarias.

50 Los restos "hidrocarbileno sustituidos" descritos en el presente documento son restos hidrocarbileno que están sustituidos con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que un átomo de carbono de la cadena se sustituye por un heteroátomo tal como un átomo de nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o halógeno. Estos sustituyentes incluyen halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinoxo, ariloxi, hidroxi, hidroxi protegido, cetal, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, ciano, tiol, acetal, sulfóxido, éster, tioéster, éter, tioéter, hidroxialquilo, urea, guanidina, amidina, fosfato, óxido de amina, y sales de amonio cuaternarias.

55 Salvo que se indique lo contrario, los grupos alquilo descritos en el presente documento son preferiblemente alquilo inferior que contienen de uno a 18 átomos de carbono en la cadena principal y hasta 30 átomos de carbono. Pueden ser de cadena lineal o ramificada o cíclicos, e incluyen metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, hexilo, 2-ethylhexilo y similares.

ES 2 269 409 T3

Salvo que se indique lo contrario, los grupos alquenilo descritos en el presente documento son preferiblemente alquenilo inferior que contienen de dos a 18 átomos de carbono en la cadena principal y hasta 30 átomos de carbono. Pueden ser de cadena lineal o ramificada o cíclico, e incluyen etenilo, propenilo, isopropenilo, n-butenilo, isobutenoilo, hexenilo y similares.

5

Salvo que se indique lo contrario, los grupos alquinilo descritos en el presente documento son preferiblemente alquinilo inferior que contienen de dos a 18 átomos de carbono en la cadena principal y hasta 30 átomos de carbono. Pueden ser de cadena lineal o ramificada, e incluyen etinilo, propinilo, butinilo, isobutinilo, hexinilo y similares.

10 El término “arilo” como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo indica grupos aromáticos homocíclicos opcionalmente sustituidos, preferiblemente grupos monocíclicos o bicíclicos que contienen de 6 a 12 carbonos en la parte anular, tal como fenilo, bifenilo, naftilo, fenilo sustituido, bifenilo sustituido o naftilo sustituido. El fenilo y fenilo sustituido son los arilo más preferidos.

15 El término “aralquilo” tal como se usa en el presente documento indica un grupo que contiene estructuras tanto de alquilo como de arilo tal como bencilo.

20 Tal como se usa en el presente documento, los grupos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo y aralquilo se pueden sustituir con al menos un átomo distinto de carbono, incluyendo restos en los que un átomo de la cadena de carbonos se sustituye por un heteroátomo tal como nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, boro, azufre o un átomo de halógeno. Estos sustituyentes incluyen hidroxí, nitro, amino, amido, nitro, ciano, sulfóxido, tiol, tioéster, tioéter, éster y éter, o cualquier otro sustituyente que pueda aumentar la compatibilidad del tensioactivo y/o su potenciación de la eficacia en la formulación de glifosato potásico sin afectar adversamente a la estabilidad en el almacenamiento de la formulación.

25 El término “halógeno” o “halo” tal como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo se refiere a cloro, bromo, flúor y yodo. A menudo se prefieren los sustituyentes flúor en los compuestos tensioactivos.

30 Salvo que se indique lo contrario, el término “hidroxialquilo” incluye grupos alquilo sustituidos con al menos un grupo hidroxi, e incluye grupos bis(hidroxialquil)alquilo, tris(hidroxialquil)alquilo y poli(hidroxialquil)alquilo. Los grupos hidroxialquilo preferidos incluyen hidroximetilo (-CH₂OH), e hidroxietilo (-C₂H₄OH), bis(hidroximetil)metilo (-CH(CH₂OH)₂), y tris(hidroximetil)metilo (-C(CH₂OH)₃).

35 El término “cíclico” tal como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo indica un grupo que tiene al menos un anillo cerrado, e incluye grupos alicíclicos, aromáticos (arenos) y heterocíclicos.

40 Los términos “heterociclo” o “heterocíclico” tal como se usan en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, indica grupos monocíclicos o bicíclicos, aromáticos o no aromáticos, totalmente saturados o insaturados, opcionalmente sustituidos que tienen al menos un heteroátomo en al menos un anillo, y preferiblemente 5 ó 6 átomos en cada anillo. El grupo heterocíclico preferiblemente tiene 1 ó 2 átomos de oxígeno, 1 ó 2 átomos de azufre, y/o 1 a 4 átomos de nitrógeno en el anillo, y puede estar unido al resto de la molécula por un carbono o heteroátomo. Los heterociclos de ejemplo incluyen heteroaromáticos tales como furilo, tienilo, piridilo, oxazolilo, pirrolilo, indolilo, quinolinilo, o isoquinolinilo) y similares, y heterociclos no aromáticos tales como tetrahidrofurilo, tetrahidrotienilo, piperidinilo, pirrolidino, etc. Los sustituyentes de ejemplo incluyen uno o más de los siguientes grupos: hidrocábilo, hidrocábilo sustituido, ceto, hidroxi, hidroxi protegido, acilo, aciloxi, alcoxi, alquenoxi, alquinoxí, ariloxi, halógeno, amido, amino, nitro, ciano, tiol, tioéster, tioéter, cetal, acetal, éster y éter.

45 El término “heteroaromático” tal como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo indica grupos aromáticos opcionalmente sustituidos que tienen al menos un heteroátomo en al menos un anillo, y preferiblemente 5 ó 6 átomos en cada anillo. El grupo heteroaromático preferiblemente tiene 1 ó 2 átomos de oxígeno, 1 ó 2 átomos de azufre y/o 1 a 4 átomos de nitrógeno en el anillo, y puede estar unido al resto de la molécula por un carbono o heteroátomo. Los heteroaromáticos de ejemplo incluyen furilo, tienilo, piridilo, oxazolilo, pirrolilo, indolilo, quinolinilo, o isoquinolinilo y similares. Los sustituyentes de ejemplo incluyen uno o más de los siguientes grupos: hidrocábilo, hidrocábilo sustituido, ceto, hidroxi, hidroxi protegido, acilo, aciloxi, alcoxi, alquenoxi, alquinoxí, ariloxi, halógeno, amido, amino, nitro, ciano, tiol, tioéster, tioéter, cetal, acetal, éster y éter.

55 El término “acilo”, tal como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo indica el resto formado por la eliminación del grupo hidroxilo del grupo -COOH de un ácido carboxílico orgánico, p. ej., R(C(O)-, en la que R es R¹, R¹O-, R¹R²N- o R¹S-, R¹ es hidrocábilo, hidrocábilo heterosustituido, o heterociclo y R² es hidrógeno, hidrocábilo o hidrocábilo sustituido.

60 El término “aciloxi” tal como se usa en el presente documento, solo o como parte de otro grupo, indica un grupo acilo como se ha descrito antes unido por un conector oxígeno (-O-), p. ej., RC(O)O- en la que T es como se ha definido en relación con el término “acilo”.

65 El término “plaguicida” incluye agentes químicos y microbiológicos usados como principios activos de productos para controlar plagas y enfermedades de los cultivos y el césped, ectoparásitos en los animales, y otras plagas de salud pública. El término también incluye reguladores del crecimiento de las plantas, repelentes de plagas, agentes sinérgicos, fotoprotectores frente a herbicidas (que reducen la fitotoxicidad de los herbicidas para las plantas del cultivo) y

ES 2 269 409 T3

conservantes, cuyo suministro al objetivo puede exponer el tejido dérmico y en especial el ocular al plaguicida. Dicha exposición se puede producir por el movimiento del medio de suministro a la persona que realiza la aplicación del plaguicida o que está presente cerca de una aplicación.

5 Cuando se cita un “número medio” máximo o mínimo en el presente documento respecto a una característica estructural tal como las unidades de oxietileno o unidades de glucósido, los expertos en la materia entenderán que el número entero de dichas unidades en las moléculas individuales en una preparación de tensioactivo, típicamente variará en un intervalo que incluye números enteros mayores que el “número medio” máximo o menores que el mínimo “número medio”. La presencia en una composición de moléculas de tensioactivo individuales que tienen un 10 número entero de dichas unidades fuera del intervalo establecido en el “número medio” no saca la composición fuera del alcance de la presente invención, siempre que el “número medio” esté dentro del intervalo establecido y se cumplan otros requisitos.

Como se ha indicado antes, se ha descubierto que soluciones acuosas concentradas de sal de glifosato potásico 15 tienen una densidad relativa excepcionalmente alta. La tabla 1 muestra, a modo de ejemplo, densidades relativas medidas para soluciones de sal de potasio del glifosato al 30% en peso de e.a. de glifosato, por comparación con amonio orgánico y otras sales de interés actual o previo comercial.

Las densidades relativas se miden usando un medidor de densidad/densidad relativa DA-300 Mettler.

20

TABLA 1

Densidad relativa (20/15,6°C) de soluciones al 30% en peso de e.a. de sal monobásica de glifosato

25

Sal	Densidad relativa
potasio	1,2539
monoetanolamina (MEA)	1,2357
isopropilamonio (IPA)	1,1554
n-propilamonio	1,1429
etilamonio	1,1667
etilamonio	1,1599
amonio	1,1814
trimetilsulfonio	1,1904

45

Por lo tanto, 1 litro de solución de sal de glifosato potásico al 30% en peso de e.a. a 20°C contiene aproximadamente 376 g de e.a. de glifosato/l, mientras que 1 litro de solución de sal de glifosato de IPA al 30% en peso de e.a. a 20°C 50 contiene aproximadamente 347 g de e.a. de glifosato/l. En otras palabras, con igual concentración en peso de e.a., la solución de sal de potasio suministra aproximadamente 8% más de e.a. de glifosato por litro.

La mayor densidad relativa de las soluciones de la sal de potasio tiene un valor particular en soluciones que contienen tensioactivo, en las que la concentración de glifosato máxima está restringida no sólo por el límite de solubilidad 55 de la sal de potasio en agua si no también por los límites de compatibilidad del tensioactivo. En dichas soluciones, las ventajas de la sal de potasio pueden significar que (a) se logra una concentración máxima en peso/volumen de e.a. de glifosato mayor que con la sal de IPA en presencia del mismo tensioactivo compatible con el mismo porcentaje de concentración de tensioactivo, (b) a concentraciones dadas en peso/volumen de e.a. de glifosato y tensioactivo, se logra una mejor estabilidad durante el almacenamiento frente a una composición correspondiente preparada con la sal de IPA, y/o (c) a concentraciones dadas en peso/volumen de e.a. de glifosato y tensioactivo, se logran mejores 60 propiedades de vertido y bombeo frente a una composición correspondiente preparada con la sal de IPA.

Las ventajas de las composiciones de la presente invención se reducen cuando se disminuye la concentración de glifosato y son sólo mínimas con una concentración de glifosato menor que aproximadamente 360 g de e.a./l, menor que la concentración encontrada en productos de sal de glifosato de IPA comerciales tales como el herbicida 65 Roundup®. En composiciones preferidas de la invención, la concentración de glifosato no es menor que 400 g de e.a./l o aproximadamente 420 g de e.a./l, en composiciones preferidas en particular no menor que aproximadamente 440, 460 o 480 g de e.a./l, por ejemplo de aproximadamente 480 a aproximadamente 540 g de e.a./l. Se cree que el límite superior de la concentración de glifosato en una composición de la invención que contiene tensioactivo estable durante

ES 2 269 409 T3

el almacenamiento es superior a aproximadamente 650 g de e.a./l, siendo consecuencia este límite de la solubilidad límite de la sal de glifosato potásico en agua, agravado por la limitación debido a la presencia de tensioactivo.

Se espera que cuanto más cerca esté de este límite superior la concentración de glifosato, menor es la cantidad de tensioactivo que se puede acomodar. En algunos casos, es probable que esta pequeña cantidad de tensioactiva sea inadecuada para dar una potenciación fiable de la eficacia herbicida del glifosato para una calidad aceptable. Sin embargo, en algunas aplicaciones con propósito especial en las que la composición debe diluirse con una cantidad de agua relativamente pequeña, para el tratamiento de plantas con un volumen, por ejemplo, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 l/ha, la concentración de tensioactivo en una composición de concentrado de la invención 5 puede ser de manera provechosa tan baja como aproximadamente 20 g/l. Dichas aplicaciones de propósito especial incluyen la aplicación con mecha de cuerda, goteo con control y pulverización aérea de volumen ultrabajo. Para aplicaciones de propósito general, típicamente para la pulverización después de la dilución con aproximadamente 10 50 a aproximadamente 100 l/ha, más habitualmente aproximadamente 100 a aproximadamente 400 l/ha de agua, la concentración de tensioactivo en la composición de concentrado de la composición de la invención preferiblemente es 15 de aproximadamente 60 a aproximadamente 300 g/l, y más preferiblemente aproximadamente 60 a 200 g/l.

La formulación herbicida de la presente invención incluye al menos un tensioactivo que combinado con glifosato o una sal o éster del mismo y tras aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, forma agregados anisotrópicos que comprenden el tensioactivo, sobre el follaje 20 de la planta (cera epicuticular). En algunas formulaciones de la presente invención, un tensioactivo combinado con un glifosato o una sal o éster del mismo y tras aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, forma cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, sobre el follaje de la planta (cera epicuticular). En otras formulaciones de la presente invención, un tensioactivo combinado con un glifosato o una sal o éster del mismo y tras aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de 25 aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, forma cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, tanto sobre el follaje de la planta (cera epicuticular) como en la propia planta (cristales líquidos intracuticulares). En otras formulaciones de la presente invención, una formulación herbicida que comprende una mezcla acuosa que contiene glifosato o una sal o éster del mismo y un tensioactivo, contiene cristales líquidos que comprenden el tensioactivo.

30 Las formas de sal de glifosato adecuadas que se pueden usar de acuerdo con las formulaciones de la presente invención, incluyen, por ejemplo, sales de metal alcalino, por ejemplo, sales de sodio y potasio, sales de amonio, sales de diamonio tales como dimetilamonio, sales de alquilamina, por ejemplo sales de dimetilamina e isopropilamina, sales de alcanolaminas, por ejemplo sales de etanolamina, sales de alquilsulfonio, por ejemplo sales de trimetilsulfonio, 35 sales de sulfoxonio, y mezclas o combinaciones de los mismos. Diferentes formulaciones de glifosato comerciales vendidas hasta ahora por la empresa Monsanto incluyen sales de amonio, sales de sodio y sales de isopropilamina. Las formulaciones de glifosato vendidas hasta ahora por Zeneca han incluido sales de trimetilsulfonio. Las sales de glifosato preferidas en especial útiles en las nuevas formulaciones de la presente invención incluyen la sal de potasio, 40 sal de isopropilamina, sal de amonio, sal de diamonio, sal de sodio, sal de monoetanolamina, y sal de trimetilsulfonio. Se prefieren la sal de potasio, sal de sodio, sal de amonio y sales de diamonio, puesto que las formulaciones de estas sales de glifosato tienen la mayor probabilidad de formar cristales líquidos.

Además del glifosato o sal o éster del mismo, las formulaciones herbicidas de la presente invención también 45 comprenden al menos un tensioactivo. En una realización de la presente invención, la naturaleza del tensioactivo y la composición de la formulación herbicida es tal que tras la aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, se forman agregados anisotrópicos que comprenden el tensioactivo en la cutícula círea (epicuticular) de la planta. Estos agregados anisotrópicos se forman sobre el follaje de la planta independientemente de si está presente un segundo tensioactivo en la formulación. Los agregados anisotrópicos pueden formarse inmediatamente tras la aplicación al follaje de la planta, o pueden formarse 50 cuando se evapora el agua de la formulación presente sobre el follaje después de la aplicación. Además, también pueden formarse agregados anisotrópicos en las formulaciones de herbicida concentrado.

Para determinar si una formulación herbicida que comprende glifosato o una sal o éster del mismo y un tensioactivo forma agregados anisotrópicos sobre el follaje de una planta que comprende tensioactivo, se puede usar el siguiente 55 ensayo de birrefringencia.

Primero, se prepara un portaobjetos recubierto de cera. Una cera preferida para preparar el portaobjetos es una mezcla de cera de carnauba y cera de abeja en una relación en peso/peso de aproximadamente 10:1, respectivamente. Se prepara una mezcla de cera transparente que consiste en aproximadamente 5% de cera de carnauba y aproximadamente 60 0,5% de cera de abeja en isopropanol, y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 82°C. El extremo de un portaobjetos de microscopio de 2,4 cm x 7,2 cm se sumerge perpendicularmente en la mezcla de cera hasta una profundidad de aproximadamente un tercio de la longitud del portaobjetos. Despues de aproximadamente 10 a 15 segundos, se saca el portaobjetos de forma muy lenta y constante de la mezcla de cera y se deja enfriar, dejando una capa de cera depositada sobre ambas caras del portaobjetos.

65 El examen visual del portaobjetos puede dar una indicación preliminar del grosor y uniformidad del recubrimiento de cera. Si hay imperfecciones evidentes, el portaobjetos es rechazado. Si el portaobjetos no muestra imperfecciones obvias, se quita el recubrimiento de cera con cuidado de una de las caras del portaobjetos limpiando con acetona. La

ES 2 269 409 T3

evaluación posterior de la aceptabilidad del portaobjetos recubierto de cera para el ensayo, se hace examinando el portaobjetos en el microscopio. El portaobjetos se selecciona para usar en el ensayo, si tras el examen con el microscopio usando un objetivo de 4,9x, el recubrimiento de cera tiene un grosor uniforme y hay una densidad uniforme de las partículas de cera a lo largo del portaobjetos. Se prefiere un portaobjetos que tiene pocas partículas de cera observables y presenta un campo muy oscuro cuando se examina con luz polarizada.

La siguiente etapa en el procedimiento es llevar a cabo en ensayo. Para este propósito, se diluyen muestras de formulación herbicida de glifosato que contienen uno o más tensioactivos, si es necesario hasta 15% a 20% en peso de equivalente ácido de glifosato. Se prepara una muestra de referencia que consiste en sal de glifosato de IPA al 41% en peso en solución acuosa.

Los siguientes artículos de instrumentación, o equivalentes, son necesarios o útiles para el procedimiento de ensayo:

15 Microscopio estereoscópico Nikon SMZ-10A equipado para la observación con luz polarizada, fotomicrografía, y observación de vídeo y grabación.

Cámara 3CCD MTI.

20 Instrumentos de diagnóstico 150 IL-PS con suministro eléctrico.

Monitor de vídeo de color Sony Trinitron, modelo PVM-1353MD.

25 Grabador de cinta de vídeo con toma de imágenes a intervalos prefijados Mitsubishi, modelo HS-S5600.

Ordenador Hewlett Packard Pavilion 7270, con Windows 95 e Image-Pro.

25 Programa instalado de formación de imágenes electrónica versión 2.0 plus.

30 Impresora Hewlett Packard Deskjet 870Cse.

Para el ensayo, un portaobjetos recubierto con cera, preparado y seleccionado como se ha descrito antes, se coloca en la platina del microscopio, con el sistema ajustado para proporcionar luz transmitida tanto directa como polarizada.

35 Se aplica una gota de 1 microlitro de la muestra que se va a ensayar en la superficie de cera usando una jeringuilla Hamilton de 1 microlitro bien limpia. Esta y las siguientes operaciones se siguen por el microscopio con el objetivo 5,9x. Se hacen ensayos por duplicado y triplicado para cada composición. Se pueden llevar a cabo numerosos ensayos de forma simultánea en un solo portaobjetos. Se observa la evolución del cambio en el aspecto de la muestra al microscopio a través del microscopio y se graba a intervalos de tiempo señalados. Los intervalos de tiempo útiles son 1 minuto, 10 minutos, 2 horas y más de 24 horas después de la aplicación de la gota en la superficie de cera. También 40 se pueden hacer observaciones en tiempos intermedios para capturar las posibles transiciones significativas que se producen en dichos tiempos.

La temperatura de la capa de cera tiende a aumentar con la exposición prolongada a la luz del microscopio. En muchos casos se ha determinado que esto no interfiere de forma significativa con los resultados obtenidos. Sin embargo, en algunos casos la temperatura afecta al resultado del ensayo, y en dichos casos se prefiere iluminar la muestra sólo durante períodos cortos necesarios para hacer las observaciones, de modo que la temperatura de la capa de cera permanezca cercana a la temperatura ambiente.

50 En campo oscuro (luz polarizada) se observa la birrefringencia en la capa de cera y en campo claro se observa el carácter de la superficie de la gota, en cada intervalo de tiempo. Preferiblemente se hacen los siguientes registros:

birrefringencia (s/n);

55 tiempo de aparición inicial de la birrefringencia;

carácter de la birrefringencia;

aspecto de la superficie de la gota cuando la composición "se seca";

60 grado de extensión de la gota;

efectos de la temperatura (calentamiento del portaobjetos), si los hay;

otros cambios perceptibles.

65 Opcionalmente, las imágenes se registran en tiempos significativos usando una cámara 3CCD MTI y el programa Image-Pro Plus como documentación de los cambios observados. Si se desea, los ensayos también se pueden grabar en vídeo, especialmente durante los primeros 15 minutos. Además de las imágenes capturadas usando el objetivo

ES 2 269 409 T3

de 4,9x, se pueden grabar todas las vistas usando el objetivo de 0,75 para proporcionar comparaciones claras de las diferentes muestras ensayadas en el mismo portaobjetos. Un parámetro particularmente útil para observar los agregados anisotrópicos es la observación de la birrefringencia (s/n) 5-20 minutos después de la deposición de la gota de ensayo en el portaobjetos recubierto con cera.

5 Las formulaciones herbicidas de la presente invención que forman agregados anisotrópicos epicuticulares tienen un rendimiento sustancialmente mejor comparado con las formulaciones herbicidas actualmente disponibles. Sin ligarse a una teoría particular, se cree que los agregados anisotrópicos epicuticulares pueden crear o agrandar canales hidrófobos a través de la superficie cérea epicuticular de la cutícula de la planta. Estos canales creados o agrandados 10 transcuticulares a través de la superficie cérea pueden facilitar la transferencia de masa de glifosato a través de la cera epicuticular de la cutícula de la planta y a dentro de la planta más rápidamente que en un sistema sin los agregados anisotrópicos. Además se cree que la mayoría de los agregados anisotrópicos presentes en la superficie epicuticular están presente en una forma distinta de una micela sencilla, tal como una estructura de bicapa o multilamelar ya que tienden a formar estructuras complejas tales como estructuras cilíndricas, de tipo disco o cinta. La "mayoría" significa 15 que más del 50% en peso de la estructura está presente en forma de agregados complejos distintos de micelas sencillas. Preferiblemente, más de 75% en peso del tensioactivo está presente en forma de agregados complejos distintos de micelas sencillas. Los agregados anisotrópicos de la presente invención típicamente tienen un diámetro de al menos aproximadamente 20 manómetros, preferiblemente al menos aproximadamente 30 nanómetros.

20 Respecto a la formación de agregados anisotrópicos que comprenden un tensioactivo en presencia de glifosato, el parámetro de envasado crítico (P), que se define como:

$$P = V/IA$$

25 en la que V es el volumen de la cola hidrófoba de la molécula, I es la longitud eficaz de la cola hidrófoba, y A es el área ocupada por el grupo de cabeza hidrófilo, puede ser un aspecto importante. Se cree que las sustancias anfifílicas, útiles en la formación de agregados anisotrópicos tienen un parámetro de envasado crítico mayor que aproximadamente 1/3.

30 En una realización preferida en la que se forman agregados anisotrópicos sobre la cera epicuticular de la cutícula de la planta, el tensioactivo que compone los agregados anisotrópicos es una sustancia anfifílica que comprende un compuesto que tiene un grupo de cabeza catiónico y una cola hidrófoba. Sin ligarse a ninguna teoría particular, se cree que el grupo catiónico potencia la adhesión inicial a la superficie de la hoja, puesto que la mayoría de dichas superficies llevan una carga global negativa. Además, se cree que el grupo catiónico contribuye a la hidrofilicidad de los canales 35 transcuticulares en la cera epicuticular formados o agrandados por los tensioactivos de la presente invención. Los grupos catiónicos atraen moléculas de agua que aumentan más los canales hidrófilos y por lo tanto proporcionan una ruta mejor para la entrada del glifosato, el cual es polar.

40 Los tensioactivos que son eficaces en la formación de agregados anisotrópicos en presencia de glifosato incluyen tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros y mezclas de los mismos.

Las mezclas de tensioactivos como se han descrito antes también son eficaces en la formación de agregados anisotrópicos. Las mezclas preferidas incluyen un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado y un tensioactivo catiónico de amonio cuaternario dialcoxilado, amonio cuaternario monoalcoxilado, amonio cuaternario, amina dialcoxilada, diamina, o haluro de alquil-colina (p. ej., cloruro de lauril-colina). Otras mezclas preferidas contienen: un tensioactivo anfótero de fosfolípido y un tensioactivo catiónico de amina dialcoxilada o amonio cuaternario dialcoxilado, un tensioactivo de amonio cuaternario fluorado tal como Fluorad® 754, o un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado; o un tensioactivo aniónico de ácido carboxílico y un tensioactivo catiónico de amina dialcoxilada. Los ejemplos de dichas mezclas preferidas incluyen Hetoxol® CS-20 (un PEG 20-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/20 (un EO 10-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/25 (un EO 15-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-25 (un PEG 25-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/20, Hetoxol® CS-25 y Ethomeen® T/25, Brij® 78 (un PEG 20-alcohol C₁₈ de Sigma Chemical Company) y Ethomeen® T/20, Brij® 78 y Ethomeen® T/25, Brij® 78 y Ethoquad® T/20 (un PEG 10-cloruro de sebo-metilamonio de Akzo Nobel), Brij® 78 y Ethoquad® T/25 (un PEG 15-cloruro de sebo-metilamonio de Akzo Nobel), Plurafac® A38 (un PEG 27-alcohol C₁₆-C₁₈ de Basf) y Ethomeen® T/20, Plurafac® A38 y Ethomeen® T/25, Plurafac® A38 y Ethoquad® T/20, Plurafac® A38 y Ethoquad® T/25, ST 8303 (un PEG 14-alcohol C₁₈ de Cognis) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E10 (un PEG 10-alcohol isoC₁₈ de Witco/Crompton) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E20 (un PEG 20-alcohol-isoC₁₈ de Witco/Crompton) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E20 y Ethomeen® T/25, Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/15 (un EO 5-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/35 (un EO 25-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/40 (una EO 30-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Trymeen® 6617 (una PEG 50-estearilamina de Cognis), Hetoxol® CS-15 (un PEG 15-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/25, Hetoxol® CS-20 y un PEG 22-cloruro de dimetilamonio cuaternario, Hetoxol® CS-20 y lecitina, Hetoxol® CS-25 y lecitina, Hetoxol® CS-20O y Arquad® C-50 (un cloruro de dodecil-trimetilamonio de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y cloruro de lauril-colina, Hetoxol® CS-15 y cloruro de lauril-colina, Procol® LA 15 (un PEG 15-alcohol C₁₂ de Protameen) y Etoquad® T25, Hetoxol® CS-20 y un PEG 7-cloruro de dimetilamonio cuaternario, Hetoxol® CS-20 y Gemini® 10-2-10 (una etilen C₁₀-N-metil-diamina de Monsanto), Hetoxol® CS-20 y Gemini® 10-3-10 (una propilen-C₁₀-N-metil-diamina de Monsanto), Hetoxol® CS-20 y Gemini® 10-4-10 (una butilen-C₁₀-N-metil-diamina de Monsanto), Hetoxol® CS-20 y Gemini® 14-2-14 (un etilen C₁₄-N-metil-

ES 2 269 409 T3

diamina de Monsanto), Hetoxol® CS-20 y Gemini® 14-3-14 (un propilen-C₁₄-N-metil-diamina de Monsanto), ácido palmitico y Ethomeen® T/25, lecitina y Ethomeen® T/25, lecitina y Ethoquad® T/25, lecitina y Ethomeen® T/20, lecitina y Ethoquad® T/20, y lecitina y Fluorad® FC 754 (un cloruro de alquil-amonio fluorado cuaternario de 3M). Algunas de las mezclas anteriores son sinérgicas, en cuanto que hay mezclas de tensioactivos que cuando se ensayan individualmente, no forman agregados anisotrópicos.

Las formulaciones herbicidas de la presente invención incluyen glifosato y un tensioactivo que forma agregados anisotrópicos en una superficie cérea de planta, se pueden preparar en forma de formulaciones acuosas concentradas que comprende al menos aproximadamente 50 g de e.a. de glifosato/l, más preferiblemente al menos aproximadamente 100 g de e.a. de glifosato/l, todavía más preferiblemente al menos aproximadamente 300, 360, 380, 400, 440, 480, 500, 540, o 600 g de e.a. de glifosato/l. Un ejemplo de una formulación de acuosa concentrada de glifosato contiene la sal de isopropilamina o potasio del glifosato en una cantidad de 360 g de e.a. de glifosato/l, o aproximadamente el mismo nivel que el usado actualmente por la Monsanto Corporation en su formulación comercial de herbicida Roundup®. Otra formulación acuosa concentrada de glifosato preferida contiene la sal de isopropilamina o potasio del glifosato en una cantidad de aproximadamente 300 a aproximadamente 600, preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1500, de aproximadamente 440 a aproximadamente 600, de aproximadamente 480 a aproximadamente 540 g de e.a. de glifosato/l.

En una base en peso, las composiciones acuosas concentradas estables de la presente invención que incluyen un tensioactivo que forma agregados anisotrópicos en la superficie de la cutícula se pueden preparar con glifosato en una concentración de al menos aproximadamente 35, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 ó 50% de e.a. Se prefiere una concentración de aproximadamente 35 a aproximadamente 50% de e.a., aproximadamente 40 a aproximadamente 50% de e.a., aproximadamente 45 a aproximadamente 50% de e.a., en particular para el glifosato potásico.

En otra realización, las formulaciones concentradas que forman agregados anisotrópicos en la superficie cérea de las plantas pueden ser formulaciones secas que pueden estar en forma de polvos, pelets, comprimidos o gránulos. Típicamente estas formulaciones secas se dispersan o disuelven en agua antes de usar. Estas formulaciones secas típicamente se dispersan o disuelven en agua antes de usar. Preferiblemente, no hay constituyentes sustancialmente insolubles en agua presentes en niveles sustanciales en dichas formulaciones, de modo que las formulaciones son sustancialmente solubles en agua. Las formulaciones secas solubles en agua o dispersables en agua de la presente invención típicamente comprenden de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% (en peso) de e.a. de glifosato, preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 80% (en peso) de e.a. de glifosato, y lo más preferiblemente de aproximadamente 60% a aproximadamente 75% (en peso) de e.a. de glifosato.

En las formulaciones secas de la presente invención, el propio glifosato puede proporcionar el soporte para otros constituyentes de la formulación, o puede haber ingredientes inertes adicionales que proporcionen dicho soporte. Un ejemplo de un ingrediente soporte inerte que se puede usar de acuerdo con la presente invención es el sulfato amónico. Un experto en la materia reconocerá que tal como se usa en el presente documento, el término "seco" no implica que las formulaciones secas de la presente invención estén libres al 100% de agua. Típicamente, las formulaciones secas de la presente invención comprenden de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 5% (en peso) de agua. Se prefiere que las formulaciones secas de la presente invención contengan menos de aproximadamente 1% (en peso) de agua.

Las formulaciones secas solubles o dispersables en agua de acuerdo con la presente invención se pueden producir por cualquier procedimiento conocido en la técnica, incluyendo secado por atomización, aglomeración en lecho fluido, granulación en paila, o extrusión. En las formulaciones secas, el glifosato puede estar presente en forma de una sal o en forma de un ácido. Las formulaciones que contienen ácido de glifosato pueden contener opcionalmente un aceptor de ácido tal como un carbonato o bicarbonato de amonio o metal alcalino, dihidrógeno-fosfato amónico, o similares, de modo que tras la disolución o dispersión en agua por el usuario se produce una sal de glifosato soluble en agua.

Típicamente, las composiciones herbicidas de la presente invención que están listas para aplicar directamente al follaje se pueden hacer con una concentración de glifosato de aproximadamente 1 a aproximadamente 40 gramos de equivalente ácido por litro, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 18 gramos de equivalente ácido por litro, más preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 11 gramos de equivalente ácido por litro. Un experto en la materia reconocerá que diferentes factores influyen en la tasa de aplicación de glifosato necesaria para el resultado deseado.

Se puede usar cualquier cantidad potenciadora de la actividad herbicida y conveniente del tensioactivo que forma los agregados anisotrópicos en la superficie cérea de la planta, en las formulaciones de glifosato de la presente invención. Preferiblemente, el tensioactivo está presente en las formulaciones concentradas de glifosato de la presente invención en una concentración de aproximadamente 25 a aproximadamente 250 g/l, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 g/l. Aunque se pueden incorporar concentraciones mayores del tensioactivo en las formulaciones de glifosato de la presente invención, por razones económicas en general es más adecuado usar los intervalos de concentración expuestos antes. Las formulaciones herbicidas de la presente invención que están listas para aplicar directamente al follaje se pueden hacer con una concentración de tensioactivo de aproximadamente 0,1 g/l aproximadamente 10 g/l, preferiblemente de aproximadamente 1 g/l a aproximadamente 5 g/l.

ES 2 269 409 T3

En algunas formulaciones herbicidas de la presente invención, la naturaleza del tensioactivo y la composición de la formulación herbicida es tal que tras la aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, se forman cristales líquidos que comprenden el tensioactivo sobre el follaje de la planta (cristales líquidos epicuticulares). En otras palabras, los cristales líquidos que comprenden el tensioactivo se forman para crear o aumentar los canales hidrófilos a través de la cera epicuticular de la cutícula de la planta.

Una característica importante de las formulaciones herbicidas de la presente invención es que el tensioactivo puede formar cristales líquidos en presencia de glifosato en un sustrato céreo y poroso, tal como una cutícula de hoja, para producir canales hidrófilos transcuticulares epicuticulares a través de la cutícula cérea. Una característica que diferencia los tensioactivos que componen los cristales líquidos en presencia de glifosato es la tendencia de las moléculas de tensioactivo a alinearse ellas mismas a lo largo del eje común de una forma ordenada. Típicamente, los cristales líquidos tienen un grado más alto de orden que las soluciones isotrópicas y son mucho más fluidas que los cristales sólidos. La fluidez de los cristales líquidos puede ser un factor importante en la mejor translocación del glifosato por toda la planta.

Muchos de los tensioactivos discutidos en el presente documento que forman cristales líquidos en la superficie de la cutícula en presencia de glifosato para facilitar la translocación del glifosato por toda la infraestructura de la planta, no forman cristales líquidos en las soluciones concentradas de glifosato con las concentraciones que se encuentra típicamente que son viables en el comercio. Típicamente, estos tensioactivos forman cristales líquidos en el depósito de glifosato/tensioactivo secado que se forma a partir de las gotas o por pulverización de la formulación diluida sobre la superficie de la cutícula de la planta. En general, y sin querer estar ligado a una teoría particular, parece que la formación de cristales líquidos en la propia solución concentrada de glifosato no es necesariamente importante o está relacionada (aunque en algunas ocasiones puede ser útil) con la formación de cristales líquidos sobre y en la superficie de la planta. Típicamente, es más importante que los cristales líquidos compuestos de tensioactivo se formen como un depósito seco en la superficie de la hoja. Sin embargo, en algunas formulaciones se pueden formar cristales líquidos en las soluciones concentradas de glifosato/tensioactivo y sobre y en la hoja, pero no en la mezcla de pulverización diluida.

Como se ha mencionado previamente, la formación de cristales líquidos epicuticulares puede ser resultado del secado del glifosato y el tensioactivo que contienen las gotas aplicadas a las plantas. Hay varios factores medioambientales que incluyen la temperatura del aire, la humedad y la velocidad del viento, que pueden afectar a cuanto de rápido se forman los cristales líquidos en y sobre la planta. En algunas situaciones, los cristales líquidos se pueden formar realmente por separación de fase de la gota principal en el follaje. Aunque los tensioactivos listados en el presente documento forman cristales líquidos en presencia de glifosato, se cree que es preferible que las moléculas de tensioactivo tengan un peso molecular menor que aproximadamente 2500. Cuando el peso molecular del tensioactivo es mayor que 2500, todavía se pueden formar cristales líquidos pero pueden no ser bastante eficaces y eficientes en la translocación del glifosato como los tensioactivos de pesos moleculares menores.

Los cristales líquidos que comprenden un tensioactivo en presencia de glifosato de forma epicuticular típicamente son cristales líquidos liotrópicos; es decir, la formación de los cristales líquidos típicamente es inducida por la presencia de un disolvente, en este caso agua. Las mesofases de los cristales líquidos dependen no sólo del disolvente presente, si no también de la temperatura. Los cristales líquidos liotrópicos que comprenden un tensioactivo en presencia de glifosato que forman canales hidrófilos transcuticulares se han observado en formación hexagonal, formación hexagonal inversa, formaciones lamelares y multilamelares que tienen al menos de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 o más capas diferentes separadas. También puede ser posible tener cristales líquidos liotrópicos en una forma cúbica. También se han observado formas seméticas y neméticas de cristales líquidos compuestas de un tensioactivo en presencia de glifosato. En las formulaciones herbicidas de la presente invención, se forman cristales líquidos independientemente de la presencia o ausencia de un segundo tensioactivo.

Además, algunos tensioactivos en presencia de glifosato pueden formar micelas de tipo gusano, otra clase de estructuras organizadas en forma líquida que pueden facilitar la translocación de glifosato a través de la cutícula cérea a la planta. Las micelas de tipo gusano típicamente están menos organizadas que los cristales líquidos pero todavía tienen suficiente organización para formar canales hidrófilos sobre y en la planta, para facilitar la translocación de glifosato por la planta. Típicamente los tensioactivos que son suficientemente "flexibles" formarán estos tipos de micelas de tipo gusano.

Para determinar el comienzo de la concentración de glifosato y tensioactivos en depósitos secos que son de tipo cristal líquido, se puede usar el siguiente procedimiento de ensayo. Los experimentos se llevan a cabo al 50% de humedad relativa y 24°C. Las cutículas aisladas se preparan de acuerdo con el protocolo descrito en el presente documento. Una formulación de glifosato que forma cristal líquido, que contiene una cantidad determinada de sales de glifosato (p. ej., de potasio), un tensioactivo que forma cristal líquido (p. ej., éter C₁₆₋₁₈-15EO-dimetilpropilamina), se pone en cutículas de hoja aisladas previamente preparadas en forma de gotas de 1 microlitro y se observa con un microscopio de luz polarizada el comienzo de la birrefringencia. En un experimento separado, estas gotas que muestran birrefringencia se examinan y se confirma que muestran los patrones de cristales líquidos característicos.

Una vez que se observa la birrefringencia, se rascan las gotas de las cutículas tan rápido como sea posible, se disuelven en 1 ml de D₂O al 99,9% (nominal) y se transfieren a un tubo de RMN de 5 mm. El espectro se puede adquirir usando un espectrómetro Varian Unity Inova de 400 MHz equipado con una sonda de pulsos Nalorac de 5 mm. Por ejemplo, se puede usar un pulso de 30 grados para adquirir barridos con un tiempo de regeneración adecuado. La determinación se puede hacer mediante integración de la señal de doblete del glifosato y la señal del agua.

ES 2 269 409 T3

Se ha determinado que la concentración de glifosato en estas gotas era 37% (+/- 6%) de acuerdo con este procedimiento. Sin embargo, hay que indicar que la evaporación del agua de las gotas que se secan es relativamente rápido (en minutos). Por lo tanto, los resultados pueden variar de 37% a 50% en p/p dependiendo de la habilidad del técnico que lleva a cabo la tarea de transferencia de la cutícula al tubo de RMN.

5 Para determinar si una formulación herbicida que comprende glifosato o una sal o éster del mismo y un tensioactivo forman cristales líquidos que comprenden el tensioactivo sobre el follaje de la planta, se puede usar el siguiente ensayo de birrefringencia por microscopía con luz polarizada de alta resolución. El ensayo de birrefringencia de alta resolución puede distinguir las formaciones de fase de cristal líquido y sus texturas microfinas características de otros 10 tipos de agregados anisotrópicos o cristales líquidos que precipitan en la solución debido a la evaporación de agua. El procedimiento de ensayo es el siguiente.

15 Antes de ensayar la birrefringencia, se aísla para el ensayo una cutícula de malvavisco (*Abutilon theophrasti*) cultivada en invernadero. Otras plantas adecuadas que se pueden usar para suministrar una cutícula de ensayo incluyen malva de caballo, ambrosía gigante, y dondiego de día. Para aislar la cutícula se preparan soluciones madre de ácido acético glaciar y acetato sódico. La solución madre de ácido acético glaciar tiene una concentración entre aproximadamente 1 y aproximadamente 5% (peso/peso), y la solución madre de acetato sódico tiene una concentración entre 20 aproximadamente 1 y aproximadamente 5% (peso/peso). Las soluciones madre se mezclan entre sí para formar una solución tamponada que tiene un pH de aproximadamente 4,2 a aproximadamente 4,6.

20 Despues de preparar la solución tampón, se prepara una solución de enzima. Típicamente, la solución de enzima se preparará en un momento muy cercano al aislamiento de la cutícula para la eficacia máxima. La solución de enzima se prepara por adición de aproximadamente 1 a aproximadamente 5% (peso/peso) y aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% (peso/peso) de celulasa en agua. Típicamente la pectinasa tiene una actividad de 3600 unidades/gramo y la celulasa tiene una actividad de aproximadamente 10.600 unidades/gramo. Despues la solución de enzima se esteriliza por filtración y se prepara para usar o almacenar.

25 Se coge una hoja sana de la planta original y se raspa su cara posterior con arena marina. Despues la hoja se aclara bien con la solución tampón preparada antes y se corta una sección sana de la hoja para aislar la cutícula. La porción cortada de la hoja de infiltra con la solución de enzima recién preparada y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 30°C a aproximadamente 35°C, durante aproximadamente 1 hora o hasta que la cutícula de la hoja se desprenda del sustrato tisular de la hoja. Despues de desprenderse, se saca la cutícula con cuidado de la 30 solución de tampón y se aclara bien con agua desionizada y se almacena en una solución tampón que tiene un pH de aproximadamente 4 a 6 en una zona que tiene una humedad de aproximadamente 30% a aproximadamente 75%, y a una temperatura de aproximadamente 20 a aproximadamente 30°C, hasta su uso. Típicamente, la cutícula se almacena en el entorno controlado durante al menos aproximadamente 24 horas para permitir que llegue al equilibrio con su entorno.

35 Despues de aislar la cutícula, se usa para el ensayo para determinar si una formulación herbicida específica que contiene glifosato y un tensioactivo forma cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, sobre la cutícula cérea. La cutícula se transfiere a un portaobjetos de vidrio y se examina con el microscopio (sin luz polarizada) las grietas y otros daños. Si se identifican grietas u otros daños en la superficie de la cutícula, esta se descarta. Una vez que se ha observado una cutícula adecuada, se examina más con un microscopio (con aumento de 7,5x) con luz polarizada para asegurar que se observaba un campo oscuro. Si se notan áreas pequeñas de cera cristalina en la superficie de la 40 cutícula, estas áreas se evitan con cuidado durante el ensayo.

45 Despues de observar los defectos de la cutícula, el portaobjetos de vidrio se conecta a un circuito de calentamiento/enfriamiento que puede regular la temperatura de la placa de vidrio durante el ensayo. Se aplica calor a la placa de vidrio y se deja que la cutícula alcance el equilibrio con la temperatura de la placa de vidrio de 15°C a aproximadamente 35°C. Despues de alcanzar el equilibrio, se prepara una muestra de la solución de ensayo. La muestra puede estar en forma diluida o concentrada, aunque se prefiere que la muestra esté en forma diluida de modo que la concentración de glifosato (e.a.) esté en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% (peso/peso) en la muestra de ensayo y la relación de glifosato a tensioactivo esté en el intervalo de aproximadamente 1 a 1 a aproximadamente 10:1 (peso/peso), preferiblemente aproximadamente 3:1 (peso/peso). Se pone una gota de la muestra de ensayo acuosa sobre la cutícula y se observa con luz polarizada (7,5x de aumento) transmitida a través de la cutícula. Se registran las imágenes de las gotas de muestra sobre la cutícula y se guardan en un ordenador conectado a un monitor de video usando el software Flash Point 128 en el intervalo de tiempo presente. Despues las imágenes se digitalizan usando Image Pro de Media Cybernetics.

50 En cada ensayo, algunas gotas de muestra se duplican en dos cutículas casi idénticas. Si se observa birrefringencia con el microscopio con luz polarizada con 7,5x de aumento, la muestra se transfiere inmediatamente a un microscopio con luz polarizada que tiene capacidad de aumento de 100x a aumento 400x. Con este microscopio, con un aumento 200x, se pueden ver patrones de cristal líquido característicos y se pueden distinguir de cristales sólidos u otros materiales birrefringentes. Si se observan cristales líquidos con el aumento de potencia alto, la formulación de la 55 muestra forma cristales líquidos epicuticulares sobre el follaje de la planta.

Las formulaciones herbicidas de la presente invención que contienen glifosato o una sal o éster del mismo, que forman cristales líquidos epicuticulares tienen un rendimiento sustancialmente mejor frente a formulaciones herbicidas

ES 2 269 409 T3

disponibles actualmente, y pueden ser superiores a las formulaciones herbicidas que simplemente forman agregados anisotrópicos epicuticulares. Sin restringirse a ninguna teoría particular, parece que la formación de los cristales líquidos en la parte epicuticular de una planta forma o agranda canales hidrófilos a través de la cubierta cérea del follaje. Los canales hidrófilos creados o agrandados pueden aumentar sustancialmente la transferencia de masa de glifosato a través de la cutícula cérea y a la planta.

Los tensioactivos que son eficaces para formar cristales líquidos epicuticulares en presencia de glifosato, incluyen tensioactivos no iónicos, catiónicos y anfóteros y mezclas de los mismos.

- 10 Las mezclas de tensioactivos como se han descrito antes también son eficaces para formar cristales líquidos epicuticulares. Las mezclas preferidas incluyen un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado y un amonio cuaternario dialcoxilado, amonio cuaternario monoalcoxilado, o tensioactivo catiónico de amina dialcoxilada. Otras mezclas preferidas contienen un tensioactivo anfótero de fosfolípido y un tensioactivo no iónico de alcohol alcoxilado. Los ejemplos de dichas mezclas preferidas incluyen Hetoxol® CS-20 (un PEG 20-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/20 (una EO 10-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/25 (una EO 15-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-25 (un PEG 25-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/20, Hetoxol® CS-25 y Ethomeen® T/25, Brij® 78 (un PEG 20-alcohol C₁₈ de Sigma Chemical Company) y Ethomeen® T/20, Brij® 78 y Ethomeen® T/25, Brij® 78 y Ethoquad® T/20 (un PEG 10-cloruro de sebo-metilamonio de Akzo Nobel), Brij® 78 y Ethoquad® T/25 (un PEG 15-cloruro de sebo-metilamonio de Akzo Nobel), Plurafac® A38 (un PEG 27-alcohol C₁₆-C₁₈ de Basf) y Ethomeen® T/20, Plurafac® A38 y Ethomeen® T/25, Plurafac® A38 y Ethoquad® T/20, Plurafac® A38 y Ethoquad® T/25, ST 8303 (un PEG 14-alcohol C₁₆ de Cognis) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E10 (un PEG 10-alcohol isoC₁₈ de Witco/Crompton) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E20 (un PEG 20-alcohol isoC₁₈ de Witco/Crompton) y Ethoquad® T/25, Arosurf® 66 E20 y Ethomeen® T/25, Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/15 (una EO 5-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/30 (una EO 20-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/35 (una EO 25-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Ethomeen® T/40 (una EO 30-sebo-amina de Akzo Nobel), Hetoxol® CS-20 y Trimeen® 6617 (una PEG 50-estearilamina de Cognis), Hetoxol® CS-15 (un PEG 15-alcohol C₁₆-C₁₈ de Heterene) y Ethomeen® T/25, Hetoxol® CS-20 y un PEG 22-cloruro de dimetilamonio cuaternario, Hetoxol® CS-20 y lecitina, y Hetoxol® CS-25 y lecitina. Algunas de las mezclas anteriores son sinérgicas, en cuanto que son mezclas de tensioactivos que, cuando se ensayan de forma individual, no forman agregados anisotrópicos y/o cristales líquidos epicuticulares.

En algunas formulaciones herbicidas de la presente invención, la naturaleza del tensioactivo y la composición de la formulación herbicida es tal que tras la aplicación de la formulación a una planta o una mezcla de aplicación preparada por dilución de la formulación con agua, se forman cristales líquidos que comprenden el tensioactivo, tanto sobre el follaje de la planta (cristales líquidos epicuticulares) como en el follaje de la planta (cristales líquidos intracuticulares). En otras palabras, los cristales líquidos que comprenden el tensioactivo se forman para crear o agrandar canales hidrófilos a través de la cera epicuticular de la cutícula de la planta y también se forman dentro de la planta (intracuticular) para formar vías profundas dentro de la planta que pueden potenciar significativamente la translocación de glifosato a través de las vías de la planta. Estas vías transcuticulares pueden ser responsables del aumento de eficacia que proporcionan dichas formulaciones. Una característica importante de las formulaciones herbicidas de la presente invención que forman cristales líquidos tanto epicuticulares como intracuticulares es que el tensioactivo puede formar cristales líquidos tanto sobre como dentro de la planta.

Muchos de los tensioactivos discutidos en el presente documento que forman cristales líquidos sobre la superficie de la cutícula y dentro de la planta en presencia de glifosato para facilitar la translocación de glifosato a través de la infraestructura de la planta pueden no formar cristales líquidos en las soluciones concentradas de glifosato en concentraciones que típicamente se encuentra que son viables en el comercio. Típicamente, estos tensioactivos forman cristales líquidos en el depósito de glifosato/tensioactivo seco que se forman a partir de gotas o pulverización de la formulación diluida sobre la superficie de la cutícula de la planta. En general, y son querer ligarse a una teoría particular, parece que la formación de cristales líquidos en la solución concentrada de glifosato no es por si mismo necesariamente importante o está relacionado (aunque en algunos casos puede ser útil) para la formación de cristales líquidos sobre la superficie o en la planta. Típicamente, es más importante que los cristales líquidos que comprenden el tensioactivo se formen como un depósito seco sobre la superficie de la hoja. Sin embargo, en algunas formulaciones se pueden formar cristales líquidos en las soluciones concentradas de glifosato/tensioactivo y sobre y en la hoja, pero no en la mezcla de pulverización diluida.

Como se ha mencionado previamente, la formación de cristales líquidos epicuticulares e intracuticulares puede ser el resultado del secado de las gotas que contienen glifosato y tensioactivo aplicadas a la planta. Varios factores medioambientales incluyendo la temperatura del aire, humedad, y velocidad del viento, pueden afectar a cómo de rápido se forman los cristales líquidos en y sobre la planta. En algunas situaciones, los cristales líquidos se pueden formar, de hecho, por separación de fase de la gota principal. Aunque los tensioactivos listados en el presente documento forman cristales líquidos en presencia de glifosato, se cree que es preferible que las moléculas de tensioactivo tengan un peso molecular menor que aproximadamente 2500. Cuando el peso molecular del tensioactivo es mayor que aproximadamente 2500, todavía se pueden formar cristales líquidos en y sobre la planta, pero pueden no ser tan eficaces y eficientes en la translocación del glifosato como los tensioactivos de menor peso molecular.

Los cristales líquidos que comprende un tensioactivo en presencia de glifosato epicuticular e intracuticular típicamente son cristales líquidos liotrópicos; es decir, la formación de los cristales líquidos típicamente es inducida por la

ES 2 269 409 T3

presencia de un disolvente, tal como agua. Las mesofases de los cristales líquidos dependen no sólo del disolvente, si no que también pueden depender de la temperatura. Los cristales líquidos liotrópicos que comprenden un tensioactivo en presencia de glifosato epicuticulares e intracuticulares se han observado en formación cúbica, formación hexagonal, formación hexagonal inversa, y formaciones lamelares y multilamelares que tienen al menos de aproximadamente 20 a aproximadamente 30 o más capas separadas. También se han observado formas tanto seméticas como neméticas de cristales líquidos que comprenden un tensioactivo en presencia de glifosato, tanto epicuticulares como intracuticulares. En las formulaciones herbicidas de la presente invención, se forman cristales líquidos tanto epicuticulares como intracuticulares en presencia de glifosato, independientemente de la presencia o ausencia de un segundo tensioactivo.

En algunas formulaciones de la presente invención que comprende glifosato y un tensioactivo que forma cristales líquidos epicuticulares e intracuticulares, el cristal líquido comprende una matriz estratificada de moléculas de tensioactivo de modo que los restos hidrófilos de las moléculas de tensioactivo en un estrato de la matriz estratificada están orientados hacia los restos hidrófilos de las moléculas de tensioactivo en un segundo estrato de la matriz estratificada. Los cristales líquidos de la presente invención tanto epicuticulares como intracuticulares, pueden formar este tipo de matriz estratificada y pueden tener numerosas capas como se ha discutido antes.

En algunas formulaciones de la presente invención que comprenden glifosato y un tensioactivo que forma cristales líquidos epicuticulares e intracuticulares, los cristales líquidos se pueden orientar en una matriz estratificada de modo que los restos lipófilos de las moléculas de tensioactivo de un estrato de la matriz estratificada estén en contacto con una superficie hidrófoba en el follaje de una planta a la que se aplica la formulación. Además, las moléculas de tensioactivo de un estrato de la matriz estratificada pueden estar en contacto con una superficie hidrófoba situada dentro de una cutícula de una planta a la que se aplica la formulación.

Además, algunos tensioactivos en presencia de glifosato pueden formar micelas de tipo gusano, otra clase de estructuras organizadas en forma líquida que pueden facilitar la translocación del glifosato a través de la cutícula cérea y dentro y a través de la planta, tanto de forma epicuticular como intracuticular. Las micelas de tipo gusano típicamente están menos organizadas que los cristales líquidos pero pueden tener todavía suficiente organización para formar canales hidrófilos sobre y en la planta para facilitar la introducción y translocación del glifosato en y por toda la planta. Típicamente, los tensioactivos que son suficientemente "flexibles" formarán estos tipos de micelas de tipo gusano.

Aunque la presente invención se dirige principalmente a formulaciones acuosas concentradas de sal potásica del glifosato, dichas formulaciones acuosas concentradas pueden comprender opcionalmente además uno o más plaguicidas adicionales tales como por ejemplo, principios activos herbicidas solubles en agua, incluyendo sin restricción formas solubles en agua de acifluorfen, asulam, benazolin, bentazona, bialafos, bispiribac, bromacilo, bromoxinilo, carfentrazona, cloramfen, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, diclofop, difenzocuat, dicuat, endotal, fenaco, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, fluoroglicofen, fluroxipir, fomesafen, fosamina, glufosinato, haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinilo, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, naptalam, ácido nonanoico, paraquat, picloram, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA y triclopir.

Por lo tanto, una realización de la invención es una composición acuosa concentrada que comprende glifosato predominantemente en forma de su sal de potasio, y un segundo herbicida aniónico predominantemente en forma de una sal de potasio u otra sal aceptable en agricultura o ácido del mismo, siendo la concentración total del glifosato y el segundo herbicida aniónico juntos de aproximadamente 360 a aproximadamente 570 g de e.a./l, comprendiendo la composición además un componente tensioactivo, seleccionado de acuerdo con la invención, con una concentración de aproximadamente 20 a aproximadamente 300 g/l.

En esta realización, se prefiere que la relación en peso/peso de e.a. de glifosato al segundo herbicida aniónico no sea menor que aproximadamente 1:1, por ejemplo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, preferiblemente entre 1:1 y aproximadamente 30:1. El segundo herbicida aniónico se selecciona preferiblemente del grupo constituido por acifluorfen, bialafos, carfentrazona, clopiralid, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop, glufosinato, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico, ácido nonanoico, picloram, triclopir y herbicidas de la clase de imidazolinonas, incluyendo imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazaquin e imazetapir.

La presente invención también abarca formulaciones concentradas líquidas que tienen una fase acuosa en la que el glifosato está presente predominantemente en forma de la sal de potasio del mismo, y una fase no acuosa que opcionalmente contiene un segundo principio activo herbicida que es relativamente insoluble en agua. Dichas formulaciones de forma ilustrativa incluyen emulsiones (incluyendo de tipo macro y microemulsiones, de agua en aceite, de aceite en agua, y de agua en aceite en agua), suspensiones y suspoemulsiones. La fase no acuosa puede comprender opcionalmente un componente microencapsulado, por ejemplo un herbicida microencapsulado. En formulaciones de la invención que tienen una fase no acuosa, la concentración de e.a. de glifosato en la composición en conjunto está, sin embargo, dentro de los intervalos citados en el presente documento para las formulaciones acuosas concentradas.

Los herbicidas insolubles en agua ilustrativos que se pueden usar en dichas formulaciones incluyen acetoclor, aclonifen, alacloro, ametrina, amidosulfuron, anilofos, atrazina, azafenidina, azimsulfuron, benfluralin, benfuresato, benzulfuron-metilo, bensulids, benzofenap, bifenoxy, bromobutida, bromofenoxy, butacloro, butamifos, butralin, butroxidim, butilato, cafenstrol, carbetamida, carfentrazona-etilo, clometoxifen, clorbromuron, cloridazon, clorimuron-etilo,

ES 2 269 409 T3

clomitrofen, clorotoluron, clorprofam, clorsulfuron, clortal-dimetilo, clortiamid, cinmetilina, cinosulfuron, cletodim, clodinafop-propargilo, clomazona, clomepróp, cloransulam-metilo, cianazina, cicloato, ciclosulfamuron, ciclooxidim, cihalofop-butilo, daimuron, desmedifam, desmetrina, diclobenilo, diclofop-metilo, diflufenican, dimefurón, dimepioperato, dimetacloro, dimetametrin, dimetenamid, dinitramina, dinoterb, difenamid, drtiopir, diuron, EPTC, esprocarb, 5 etalfluralin, etametsulfuron-metilo, etofumesato, etoxisulfuron, etobenzanid, fenoxaprop-etilo, fenuron, flamprop-metilo, flazasulfuron, fluazifop-butilo, flucralin, flumetsulam, fiumiclorac-pentilo, flumioxazin, fluometuron, fluorocloridona, fluoroglicofen-etilo, flupoxam, flurenol, fluridona, fluroxipir-1-metilheptilo, flurtamona, flutiacet-metilo, fomesafen, halosulfuron, haloxifop-metilo, hexazinona, imazosulfuron, indanofan, isoproturon, isouron, isoxaben, isoxaflutol, isoxapirifop, lactofen, lenacilo, linuron, mefenacet, metamitron, metazacloro, metabenziazuron, metil-10 dimron, metobenzuron, metobromuron, metolacloro, metosulam, metoxuron, metribuzin, metsulfuron, molinato, monolinuron, naproanilida, napropamida, naptalam, neburon, nicosulfuron, norflurazon, orbencarb, orizalin, oxadiargilo, oxadiazon, oxasulfuron, oxifluorfen, pebulato, pendimetalin, pentanocloro, pentoazazona, fenmedifam, piperofos, pretilacloro, primisulfuron, prodiamina, prometon, prometrin, propacloro, propanilo, propaquizafop, propazina, profam, propisocloro, propizamida, prosulfocarb, prosulfuron, piraflufen-etilo, pirazolinato, pirazosulfuron-etilo, pirazoxifen, 15 piritubucarb, piridato, piriminobac-metilo, quinclorac, quinmerac, quizalofop-etilo, rimsulfuran, setoxidim, siduron, simazina, simetrin, sulcotrion, sulfentrazona, sulfometuron, sulfosulfuron, tebutam, tebutiuron, terbacilo, terbumeton, terbutilazina, terbutrin, tenilcloro, tiazopir, tifensulfuron, tiobencarb, tiocabazilo, tralcooxidim, trialato, triasulfuron, tribenuron, trietazina, trifuralin, triflusulfuron y vernalato. Se prefiere que la relación en peso/peso de e.a. de glifosato a dicho herbicida insoluble en agua no sea menor que 1:1, por ejemplo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20 200:1, preferiblemente entre 1:1 y aproximadamente 30:1.

Opcionalmente, en una composición de la invención pueden estar presentes ingredientes excipientes distintos del componente tensioactivo definido antes, con la condición de que el punto de enturbiamiento y las propiedades de no cristalización de la composición permanezcan de acuerdo con la invención. Dichos ingredientes excipientes adicionales incluyen aditivos de la formulación adicionales tales como colorantes, espesantes, inhibidores de la cristalización, agentes anticongelantes incluyendo glicoles, agentes moderadores de la espuma, agentes antideriva, agentes de compatibilización, etc.

Un tipo de ingrediente excipiente usado a menudo en formulaciones de glifosato es una sal inorgánica tal como el sulfato de amonio, incluido para potenciar la actividad herbicida o la uniformidad de la actividad herbicida, del glifosato. Puesto que el contenido de sal inorgánica en la formulación necesaria para proporcionar dicha potenciación típicamente es relativamente alta, a menudo mayor que la cantidad de glifosato presente, raras veces será útil añadir dicha sal a una composición de la invención. La cantidad de sulfato de amonio, por ejemplo, que se podría acomodar en una composición acuosa estable durante el almacenamiento que contiene la sal de glifosato potásico con una concentración de al menos 360 g de e.a./l, sería tan pequeña que no traería un beneficio sustancial. Por lo tanto, una alternativa es incluir una pequeña cantidad de un agente sinérgico tal como un compuesto de antraquinona o un compuesto de olefina sustituido con fenilo como se describe en las publicaciones internacionales nº WO 98/33384 y WO 98/33385 respectivamente.

Para determinar si una formulación herbicida que comprende glifosato o una sal o éster del mismo y un tensioactivo forma cristales líquidos que comprenden un tensioactivo sobre el follaje de una planta o en el follaje de una planta, se usan los siguientes procedimientos. Primero, se ensaya la formulación de tensioactivo/glifosato como se ha descrito antes para determinar si los cristales líquidos se forman de manera epicuticular sobre el follaje de la planta. Si se determina que se forman cristales líquidos epicuticulares sobre el follaje de la planta, se usa el siguiente procedimiento de ensayo que usa microscopía con luz polarizada de alta resolución para determinar si los cristales líquidos también se forman de manera intracuticular.

Para determinar si se forman cristales líquidos intracuticulares, típicamente se usan cutículas de frutas tales como cutículas de pera o cutículas de tomate porque son muy robustas. El aislamiento de la cutícula de la fruta se lleva a cabo de forma similar a la de una cutícula de una hoja ancha descrita antes con algunas modificaciones. Típicamente, la enzima usada para separar la cutícula de la fruta es la pectinasa (10.000 unidades de actividad por 100 ml). La concentración de la solución de enzima típicamente es de aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso/peso y la solución final de enzima típicamente contiene una actividad de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 unidades/ml. La cutícula de la fruta se incuba con la enzima a temperatura ambiente durante un periodo de aproximadamente 1 hora o más para desprender la cutícula de la fruta. Después de desprender la cutícula, se aclara bien y se lava antes de usar.

Para determinar si se forman cristales líquidos intracuticulares con una formulación de tensioactivo/glifosato, se usa una cutícula de fruta como se ha descrito antes junto con un sistema de control en el que el sustrato es un material hidrófobo no poroso, tal como Parafilm. La cutícula de la fruta se coloca en un gel de agar de soporte que descansa sobre una malla de soporte, típicamente compuesta de fibras de carbono. Después, la composición de cutícula/agar/malla se pone sobre un portaobjetos de vidrio. El Parafilm también se monta sobre el portaobjetos de vidrio de esta forma.

Las formulaciones herbicidas de interés que contienen un tensioactivo y glifosato se depositan sobre la cutícula o sobre el Parafilm. Cuando se observa la aparición del cristal líquido de la formulación con una luz polarizada a 100x aumentos como se ha descrito antes, se quitan tanto la cutícula como el control de Parafilm con la mano o con medios mecánicos con una punta de espuma a temperatura ambiente. Típicamente, los cristales líquidos formados sobre el Parafilm se lavan fácilmente. Tanto el control de Parafilm como la cutícula de fruta, después de lavarlos, se deja

que alcancen el equilibrio durante entre aproximadamente 24 y aproximadamente 48 horas en un entorno controlado (temperatura entre 20 y aproximadamente 25°C, humedad de 50% a 75%).

- Después de alcanzar el equilibrio con el control de Parafilm y la cutícula de fruta, las zonas en las que se hicieron los depósitos de formulación se lavan otra vez rigurosamente con la mano o de forma mecánica con una punta de espuma. Después de limpiarlos, se examina otra vez la formación de cristal líquido en la cutícula y el Parafilm con luz polarizada con 100x de aumento. Si se observa la textura microfina después del segundo procedimiento de limpieza, esto es un indicio de la formación de cristal líquido intracuticular, ya que estos cristales líquidos no se han eliminado después de dos ciclos de lavado. Además se puede llevar a cabo un lavado adicional sobre las cutículas de las frutas que muestran formación de cristal líquido para poner de manifiesto además que los cristales líquidos no se pueden lavar cuando son intracuticulares. Después del segundo lavado los autores de la invención no han visto ninguna formación de cristales líquidos en ninguno de los controles de Parafilm observados.

Típicamente, se necesitará sólo una cantidad muy pequeña de solubilizante para impartir las características de la formulación mejores. En general, sólo se necesita una relación de aproximadamente 50:1 (en peso), más preferiblemente aproximadamente 25:1, todavía más preferiblemente aproximadamente 10:1, y lo más preferiblemente aproximadamente 8:1 de tensioactivo de éteramina etoxilada a solubilizante. Un experto en la materia reconocerá que pueden influir diferentes factores en la cantidad de solubilizante necesario para impartir las características deseadas. El solubilizante también se puede incluir en la formulación con una relación menor con la cual puede no funcionar como solubilizante, pero potenciará la eficacia, tal como una relación de tensioactivo a solubilizante de aproximadamente 5:1, aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:1, aproximadamente 2:1 o aproximadamente 1:1.

Además, la adición de un solubilizante imparte mejores características de viscosidad a las formulaciones concentradas de la presente invención. Se prefiere añadir suficiente solubilizante a la formulación para producir una formulación que tiene una viscosidad menor que 1000 c.p. a 6°C a una velocidad de cizalladura de 45/s, incluso más preferiblemente menor que aproximadamente 500 c.p. a 0°C a una velocidad de cizalladura de 45/s y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 300 c.p. a 0°C a una velocidad de cizalladura de 45/s. En una realización preferida, las formulaciones herbicidas de la presente invención tienen una viscosidad de aproximadamente 1100 c.p. a 0°C a una velocidad de cizalladura de 45/s a aproximadamente 500 c.p. a 0°C a una velocidad de cizalladura de 45/s. Las nuevas formulaciones de la presente invención sólo requieren una cantidad pequeña de solubilizante para producir las viscosidades deseadas.

Otro ingrediente que se puede añadir opcionalmente a las formulaciones herbicidas de glifosato de la presente invención para mejorar más la eficacia herbicida y propiedades herbicidas relacionadas, es un ácido dicarboxílico o sal de un ácido dicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden añadir a las formulaciones herbicidas que comprenden glifosato o una sal o éster del mismo y un tensioactivo como se describe en el presente documento, incluyen por ejemplo, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido adipíco, y ácido fumárico, y combinaciones o mezclas de los mismos, siendo el preferido el ácido oxálico. También además de o en lugar del ácido dicarboxílico, se pueden incorporar sales de los ácidos dicarboxílicos mencionados en las formulaciones herbicidas de la presente invención para mejorar el rendimiento herbicida. Las sales adecuadas incluyen, por ejemplo, oxalato potásico, oxalato dipotásico, oxalato sódico, oxalato disódico, oxalato amónico, oxalato de dietanolamina, oxalato de dimetilamina, sales de alanolamina del ácido oxálico, y sales de alquilamina inferior del ácido oxálico.

Las formulaciones que contienen un ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico o un ácido dicarboxílico tal como oxalato potásico, típicamente contienen una cantidad suficiente de ácido dicarboxílico/sal de ácido dicarboxílico para potenciar la eficacia resultante de la formulación herbicida. Típicamente, la relación en peso de tensioactivo total a ácido carboxílico/sal de ácido carboxílico puede ser de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 50:1, más preferiblemente de 5:1 a 40:1 y los más preferiblemente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 20:1. Esta relación de tensioactivo total a ácido carboxílico/sal de ácido carboxílico potencia significativamente el rendimiento herbicida de la formulación herbicida resultante.

El ácido dicarboxílico o sal del mismo que se pueden añadir a las formulaciones herbicidas de la presente invención para mejorar la eficacia, de forma adecuada son para usar con glifosato, o sales o ésteres de los mismos. Las sales de glifosato adecuadas incluyen las listadas antes, de forma específica sal de isopropilamina, sal de potasio y sal de trimetilamonio.

La presente invención también incluye un procedimiento para matar o controlar las malas hierbas o vegetación no deseada que comprende las etapas de diluir un concentrado líquido en una cantidad conveniente de agua para formar una mezcla en un depósito y aplicar una cantidad eficaz como herbicida de la mezcla del depósito al follaje de las malas hierbas o la vegetación no deseada. De la misma forma está incluido en la invención el procedimiento de matar o controlar malas hierbas o vegetación no deseada que comprende las etapas de diluir un concentrado en partículas sólidas en una cantidad conveniente de agua para formar una mezcla en un depósito y aplicar una cantidad eficaz como herbicida de la mezcla del depósito al follaje de las malas hierbas o vegetación no deseada.

En un procedimiento herbicida de una composición de la invención, la composición se diluye en un volumen adecuado de agua para proporcionar una solución de aplicación que después se aplica al follaje de una planta o plantas con una tasa de aplicación suficiente para dar un efecto herbicida deseado. Esta tasa de aplicación normalmente se

ES 2 269 409 T3

expresa como cantidad de glifosato por unidad de área tratada, p. ej., gramos de equivalente ácido por hectárea (g de e.a./ha). De forma típica e ilustrativa, un “efecto herbicida deseado” lo constituye al menos 85% de control de una especie de planta medido por la reducción del crecimiento o mortalidad después de un periodo de tiempo durante el cual el glifosato ejerce sus efectos herbicidas o fitotóxicos completos en las plantas tratadas. Dependiendo de la especie de planta y de las condiciones de crecimiento, este periodo de tiempo puede ser tan corto como una semana, pero normalmente es necesario un periodo de tiempo de al menos dos semanas para que el glifosato ejerza su efecto completo.

La selección de las tasas de aplicación que son eficaces como herbicida para una composición de la invención depende del criterio del experto en la materia agrícola. De la misma forma, los expertos en la materia reconocerán que las condiciones individuales de la planta, el tiempo y las condiciones de crecimiento, así como los principios activos específicos y sus relaciones en peso en la composición, influirán en el grado de eficacia herbicida logrado en la práctica de esta invención. Respecto al uso de las composiciones de glifosato, se tiene mucha información sobre las tasas de aplicación adecuadas. El uso del glifosato durante dos décadas y los estudios publicados relacionados con dicho uso han proporcionado una información abundante a partir de la cual el técnico en la represión de malas hierbas puede seleccionar tasas de aplicación del glifosato que son eficaces como herbicida en especies particulares en etapas del crecimiento particulares, en condiciones medioambientales particulares.

Las composiciones herbicidas de las sales de glifosato se usan para controlar una amplia variedad de plantas de todo el mundo, y en relación con esto se cree que la sal de potasio no mostrará ser diferente de otras sales de glifosato.

Las especies de plantas dicotiledóneas anuales particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención son sin limitación malvavisco (*Abutilon theophrasti*), bledo (*Amaranthus spp.*), tabaquillo (*Borreria spp.*), colza, cánola, mostaza india, etc. (*Brassica spp.*), clavelillo (*Commelina spp.*), alfileres de pastor (*Erodium spp.*), girasol (*Helianthus spp.*), dondiego de día (*Ipomoea spp.*), kochia (*Kochia scoparia*), malva (*Malva spp.*), trigo sarraceno, polígono anfibio, etc. (*Polygonum spp.*), verdolaga (*Portulaca spp.*), cardo ruso (*Salsola spp.*), sida (*Sida spp.*), mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*) y cadillo (*Xanthium spp.*).

Las especies de plantas monocotiledóneas anuales particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención son sin limitación avena loca (*Avena fatua*), grama (*Axonopus spp.*), zacate (*Bromus tectorum*), pasto de cuaresma (*Digitaria spp.*), mijo de los arrozales (*Echinochloa crus-galli*), pata de gallo (*Eleusine indica*), raigrás anual (*Lolium multiflorum*), arroz, (*Oryza sativa*), ottochloa (*Ottochloa nodosa*), hierba bahía (*Paspalum notatum*), alpiste (*Phalaris spp.*), cola de zorro (*Setaria spp.*), trigo (*Triticum aestivum*) y maíz (*Zea mays*).

Las especies de plantas dicotiledóneas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención se ilustran sin limitación con artemisia (*Artemisia spp.*), asclepias (*Asclepias spp.*), cardo cundidor (*Cirsium arvense*), correhuella menor (*Convolvulus arvensis*) y kudzu (*Pueraria spp.*).

Las especies de plantas monocotiledóneas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención se ilustran sin limitación con brachiaria (*Brachiara spp.*), grama común (*Cynodon dactylon*), chufa (*Cyperus esculentus*), castañuela (*C. rotundus*), grama de las boticas (*Elymus repens*), carrizo (*Imperata cylindrica*), raigrás perenne (*Lolium perenne*), pasto de Tanzania (*Panicum maximum*), coste (*Paspalum dilatatum*), cañeta (*Phragmites spp.*), sorgo (*Sorghum halepense*) y juncos (*Typha spp.*).

Otras especies de plantas perennes particularmente importantes para cuyo control se puede usar una composición de la invención se ilustran sin limitación con cola de caballo (*Equisetum spp.*), helecho común (*Pteridium aquilinum*), zarzamora (*Rubus spp.*) y aulaga (*Ulex europeus*).

Si se desea, el usuario puede mezclar uno o más adyuvantes con una composición de la invención y con el agua de dilución cuando se prepara la composición de aplicación. Dichos adyuvantes pueden incluir tensioactivos adicionales y/o una sal inorgánica tal como sulfato amónico, con el objetivo de potenciar más la eficacia herbicida. Sin embargo, en la mayoría de las condiciones un procedimiento herbicida de uso de la presente invención da una eficacia aceptable en ausencia de dichos adyuvantes.

En un procedimiento particular contemplado de uso de una composición de la invención, la composición después de dilución con agua, se aplica al follaje de las plantas de un cultivo genéticamente transformado o seleccionado para tolerar el glifosato y simultáneamente al follaje de las malas hierbas de las plantas no deseadas que crecen cerca de dichas plantas del cultivo. Este procedimiento de uso da como resultado la represión de las malas hierbas o plantas no deseadas mientras que deja las plantas del cultivo sustancialmente sin dañar. Las plantas del cultivo transformadas genéticamente o seleccionadas para tolerar el glifosato incluyen aquellas cuyas semillas vende la empresa Monsanto o con el permiso de la empresa Monsanto, que llevan la marca registrada Roundup Ready®. Estas incluyen, sin restricción, variedades de algodón, soja, cánola, azúcar de caña, trigo y maíz.

Las composiciones para el tratamiento de plantas se pueden preparar simplemente diluyendo una composición concentrada de la invención en agua. La aplicación de las composiciones de tratamiento de las plantas al follaje preferiblemente se lleva a cabo por pulverización, usando cualquier medio convencional para pulverizar líquidos, tales como inyectores de pulverización, atomizadores o similares. Las composiciones de la invención se pueden usar en técnicas agrícolas de precisión en las que se usan aparatos para variar la cantidad de plaguicida aplicado a diferentes

partes de un campo, dependiendo de variables tales como la especie de planta particular presente, composición del suelo, etc. En una realización de dichas técnicas, se puede usar un sistema de posicionamiento global que funciona con el aparato de pulverización, para aplicar la cantidad deseada de la composición a diferentes partes de un campo.

5 Una composición de tratamiento de plantas preferiblemente se diluye suficiente para estar lista para pulverizar usando equipamiento de pulverización de agricultura convencional. Los volúmenes de pulverización útiles para la presente invención pueden estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 litros por hectárea (l/ha) o mayor, por aplicación de pulverización.

10 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan sólo con propósitos ilustrativos y no se pretende que limiten el alcance de la presente invención. Los ejemplos permitirán entender mejor la invención y percibir sus ventajas y algunas variaciones de la ejecución.

15 Ejemplo A

Preparación de la sal de glifosato potásico

20 En un recipiente de vidrio de aproximadamente 4 litros de capacidad se añadieron 1264,1 gramos de ácido glifosato con un ensayo de 95,7%. El recipiente se puso en un baño de hielo/agua para proporcionar enfriamiento. El recipiente se equipó con un agitador superior con una pala de hélice de aproximadamente la mitad del diámetro del recipiente. Se añadió una solución de hidróxido potásico al 45% comercial (VWR Scientific Products). La velocidad de adición se controló para evitar que la solución resultante hirviera de forma evidente. La altura del agitador se ajustó a medida que 25 cambiaba el volumen de líquido para asegurar una buena mezcla. Se añadieron un total de 966,2 gramos de hidróxido potásico. La concentración se ajustó por adición de 195,3 gramos de agua desionizada. Se continuó la agitación durante aproximadamente 1 hora. El rendimiento final fueron 2418,4 gramos que representa una pérdida de peso de 7,2 gramos. El ensayo calculado era ácido glifosato al 50,0% o glifosato potásico al 61% y la neutralización calculada era 108%. El pH de una dilución al 10% en agua desionizada era 4,76. La densidad de la solución resultante a 20°C 30 era aproximadamente 1,4661 gramos/mililitro y el volumen de 1000 gramos a 20°C era entonces aproximadamente 682 ml. Esto corresponde a una concentración de peso/volumen de aproximadamente 730 gramos/litro.

Ejemplo B

35 *Preparación de formulaciones comparativas y formulaciones de la presente invención*

Se preparan las composiciones que contienen tensioactivo 2-01 a 2-13 como se describe a continuación. Cada una 40 contiene sal de glifosato potásico, y se prepararon usando la solución de glifosato potásico al 50% de e.a. del Ejemplo A, anterior. Se prepararon composiciones comparativas que contenían sal de glifosato potásico, un alquilpoliglucósido, y tensioactivos de alquilamina alcoxilados (Composiciones 2.01 - 2.05) para duplicar las composiciones expuestas en los Ejemplos 1, 2, 3, 7 y 15 de la publicación PCT nº WO 00/15037, respectivamente.

45 *Preparación de la muestra:* A una jarra de 117 ml se añaden aproximadamente 80 gramos de la solución de glifosato potásico del Ejemplo A. A esta se añade la relación adecuada de adyuvante y agua. A algunas muestras se añadió una pequeña cantidad de ácido fosfórico para ajustar el pH entre 4,9 y 5,1. La mezcla resultante se agita con un agitador magnético (Cole-Parmer, Chicago, IL) hasta que se obtiene una sola fase. En el caso de materiales que eran viscosos y por consiguiente no se podían mezclar con el agitador magnético, el material se laminó con un laminador de cilindro (US Stoneware, Manwah, NJ) hasta que se disolvió el tensioactivo. Este material se dejó reposar toda la noche y se observó para asegurar que era una sola fase y no tenía burbujas de aire.

50 Después se determinó la densidad usando un medidor de densidad Mettler DA-300 y se calcularon las concentraciones en gramos por litro.

55 Se midieron los puntos de enturbiamiento calentando una pequeña cantidad del material en un tubo de ensayo hasta que la solución se hizo poco clara o turbia, después se sacó el tubo de ensayo del calor y se observó la temperatura a la cual la solución se hacía transparente al enfriar.

60 Se midieron las viscosidades usando un Haake Model VT500 (Haake, Inc., Karlsruhe Germany) equipado con el sistema de sensor de cono y disco serie MV adecuado a una velocidad de cizalladura de 45 s^{-1} . La temperatura se varió con el baño de agua unido. Para algunas muestras para las que había disponible una cantidad insuficiente de muestra, las viscosidades se midieron con un Brookfield Model DV-II equipado con un adaptador de muestra pequeña (Brookfield Laboratories, Inc., Stoughton, Mass).

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 2. Composición de formulaciones del Ejemplo B (2,01 a 2,05)

	2,01 (Z1)	2,02 (Z2)	2,03 (Z3)	2,04 (Z7)	2,05 (Z15)
	% activo				
Glifosato potásico (50%)	78,63	39,33	74,58	37,29	69,48
Agrimul PG 2067	15,60	10,52	12,85	9,00	17,73
Ethomeen C/15	3,65		3,45		3,86
Propilenílico	0,00		0,00		0,00
Agua	2,09		9,12		8,93
		100,00		100,00	
			100,00		100,00
Densidad (g/cc) 20°C		1,3793		1,3509	1,3408
g/l de e.a. de glifosato		542 g/l		504 g/l	466 g/l
Sólidos tensioactivos totales	14,6	201 g/l	12,45	168 g/l	16,3
Punto de enturbamiento	>90°C		>90°C		
Viscosidad Haake	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)
	25	556	25	135	25
	15	758	15	209	15
	10	1205	10	226	10
	5	1488	5	312	5
	0	1877	0	335	0
	-5	2733	-5	485	-5

	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)	cPs	Temp (°C)	cPs
	25	556	25	135	25	229	25	116	25	208
	15	758	15	209	15	394	15	150	15	432
	10	1205	10	226	10	457	10	209	10	501
	5	1488	5	312	5	630	5	226	5	580
	0	1877	0	335	0	668	0	271	0	1035
	-5	2733	-5	485	-5	880	-5	398	-5	1266

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

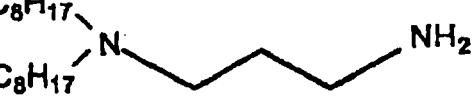
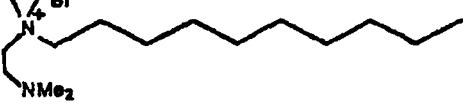
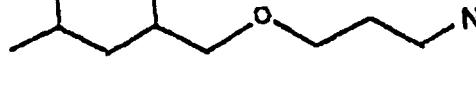
ES 2 269 409 T3

Tabla 3. Composición de formulaciones del Ejemplo B (2,06 a 2,13)

	2,06	2,07	2,08	2,09	2,10	2,11	2,12	2,13
	% activo	% activo						
Glifosato potásico al 50%	74,56	37,28%	69,06	34,53%	73,40	36,70%	69,40	34,70%
Huntsman Surfonic AGM 550	12,46		16,07		13,69		0,00	
Ethomeen C/15	0,00		0,00		0,00		14,55	
Ethoquad C/12	0,00		0,00		22,19		16,20%	
Tomah E-D-17-5	0,00		0,00		0,00		0,00	
Ácido fosfórico	0,00		0,48		0,82		0,00	
Agua	12,98		14,39		12,09		8,41	
	100,00		100,00		100,00		100,00	
Densidad (g/cc)	1,3238		1,3019		1,3264		1,2932	
20°C							1,3493	
g/l e.a. de glifosato	494		449		487		449	
Sólidos tensio-activos totales	12,46	165 g/l	16,1	209	13,7	182	16,2	209
Punto de enturbamiento					g/l	g/l		
	70°C		55°C		55°C		>90°C	
Viscosidad Haake	Temp (°C)	cPs						
	25	43	25	73	25	3	25	25
	15	55	15	102	15	15	15	15
	10	91	10	122	10	131	10	36
	5	125	5	144	5	177	5	613

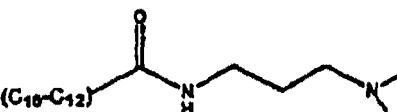
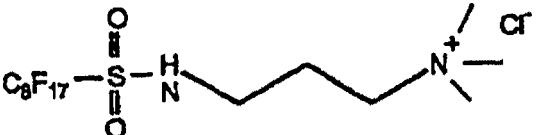
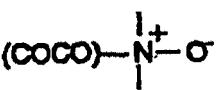
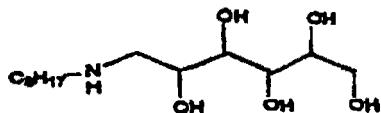
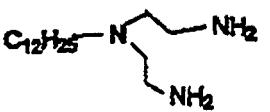
TABLA 4
Tensioactivos usados en el Ejemplo C

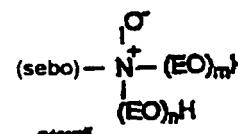
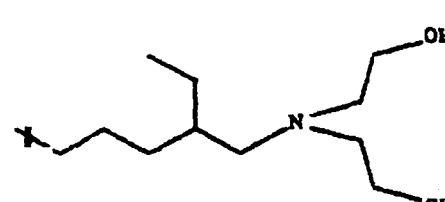
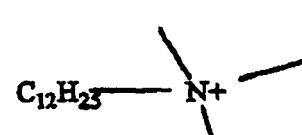
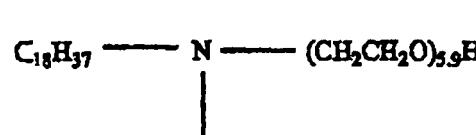
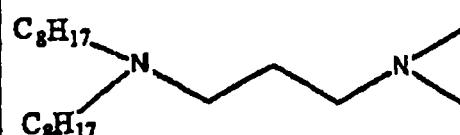
Tensio- activo	Estructura química	Nombre comercial y proveedor
A		104-75-6 (Aldrich)
B	$C_{16}H_{37}-N-$	Pfaltz & Bauer (www.pfaltzandbauer.com)
C	$C_{18}H_{37}-N-$ $(CH_2CH_2O)_7CH_3$	no disponible en el comercio (preparado de acuerdo con el Ejemplo D anterior)
D	$C_{18}H_{37}-N-(EO)_{4\cdot4}H$	no disponible en el comercio (preparado por etoxilación de N-metil- octadecilamina)
E	$C_{18}H_{37}-N-(EO)_{5\cdot3}H$	no disponible en el comercio (preparado por etoxilación de N-metil- octadecilamina)

F		102-83-0 (Aldrich)
G		CAS 62478-76-6 (no disponible en el comercio)
H		CAS 64184-58-3 (no disponible en el comercio)
I		CAS 123714-89-6 (no disponible en el comercio)
J		PA-1214 (Tomah)
K		PA 10 (Tomah)

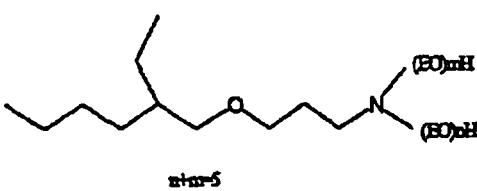
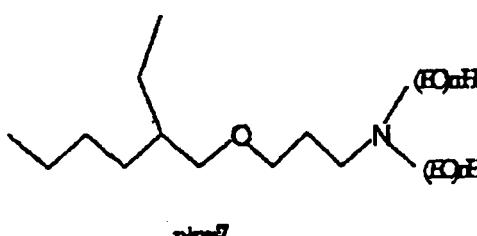
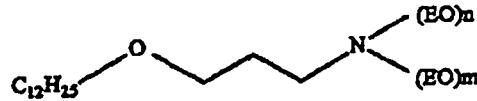
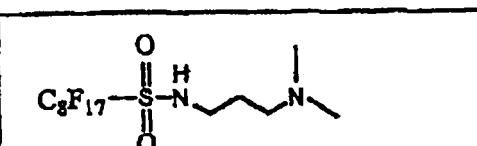
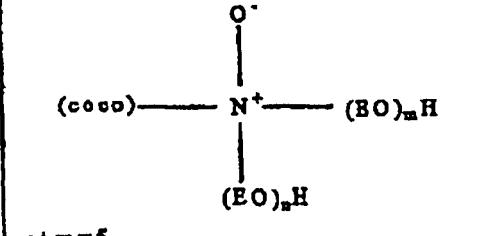
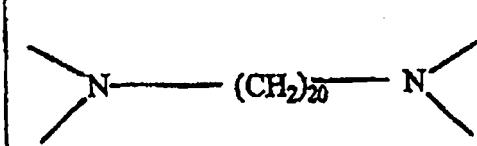
L		PA-12EH (Tomah)
M		E-17-5 (Tomah)
N		Surfonic AGM - 550 (Huntsman Petrochemical Corp.)
O		DA-1214 (Tomah)
P		DA-1618 (Tomah)
Q		DA-18 (Tomah)
R		DA-14 (Tomah)
S		DA-17 (Tomah)
T		B1910-5 (Witco)

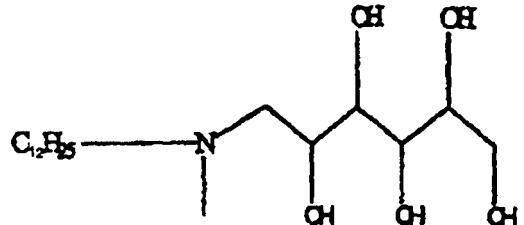
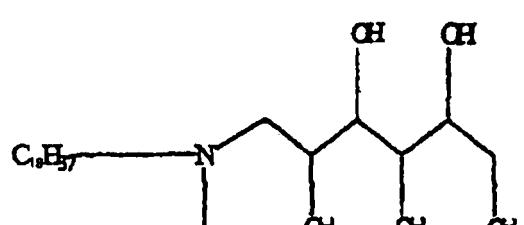
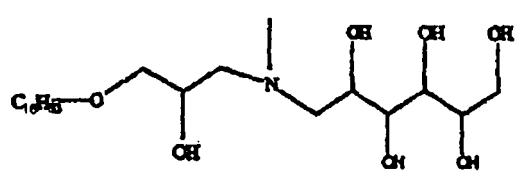
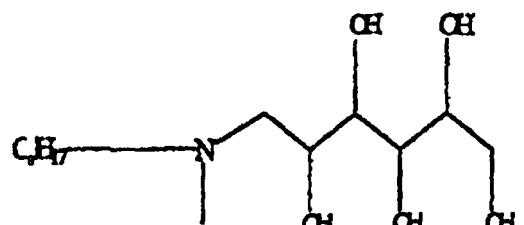
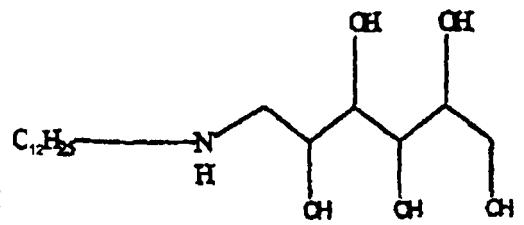
ES 2 269 409 T3

5	U	 C ₁₂ H ₂₅ -O Total EO = 8	B1910-6 (Witco)
10	V	 C ₁₂ H ₂₅ -O Total SO ₃ = 8	B1910-9 (Witco)
15	W		Mackine 101
20	X		Fluorad FC-754
25	Y		Chemoxide L70
30	Z	C ₁₁ C ₁₀ +C ₈ O—O—(glucósido)	Agrimul APG 2069
35	AA		23323-37-7 (Aldrich)
40	BB		4182-44-9 (Acros)
45	CC		Genamin 3119(Clariant) CAS 85632-63-9
50			
55			
60			

DD		Jeffamine EDR-148
EE		Custom B-1965-F (Witco)
FF		6637025
GG		6801342
HH		6801343
II		NBP6476266

ES 2 269 409 T3

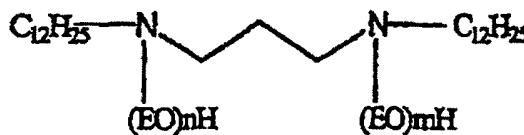
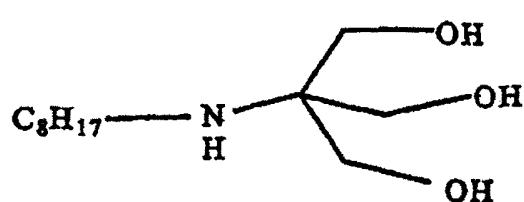
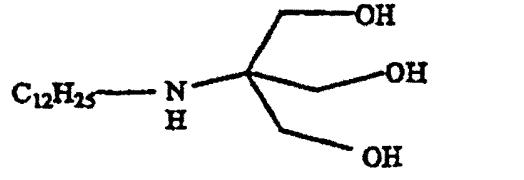
KK		208540-68-5
LL		6801357
MM		6801359
NN		Witco Exp-5388-48 (MON 59124)
OO		S. Aulinbauh ck CAS
PP		Witco custom B- 1965-F
QQ		6747747

RR		6788433
SS		6788438
TT		6916805
UU		6788445
WW		Clariant

WW	<p>Chemical structure of a triterpenoid derivative. It features a triterpenoid core with three hydroxyl groups (-OH) at positions 2, 3, and 4. A nitrogen atom is attached to the 10-position, with a $C_{12}H_{25}$ chain extending from it.</p>	6788437
XX	<p>Chemical structure of a triterpenoid derivative. It features a triterpenoid core with three hydroxyl groups (-OH) at positions 2, 3, and 4. A nitrogen atom is attached to the 10-position, with a $C_{12}H_{25}$ chain extending from it.</p>	6788449
YY	<p>Chemical structure of a triterpenoid derivative. It features a triterpenoid core with three hydroxyl groups (-OH) at positions 2, 3, and 4. A nitrogen atom is attached to the 10-position, with a $C_{18}H_{37}$ chain extending from it.</p>	6788440
ZZ	<p>Chemical structure of a bisphenol A derivative. It consists of two phenol rings connected by a central carbon atom. Each ring has four hydroxyl groups (-OH) at the 4, 3, 5, and 6 positions. A long-chain diamine bridge ($H_3C - N - (CH_2)_{12} - N - CH_3$) connects the 4-positions of the two rings.</p>	6788462

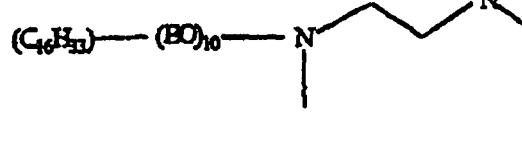
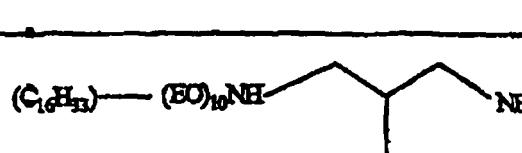
AAA	<p>5</p> <p>10</p> <p>15</p> <p>20</p>	6788468
BBB	<p>25</p> <p>30</p> <p>35</p> <p>40</p>	6788476
CCC	<p>45</p> <p>50</p> <p>55</p> <p>60</p>	6788465

ES 2 269 409 T3

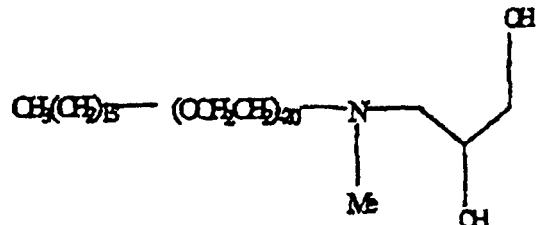
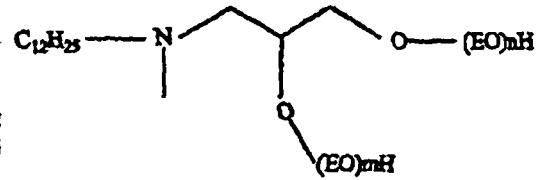
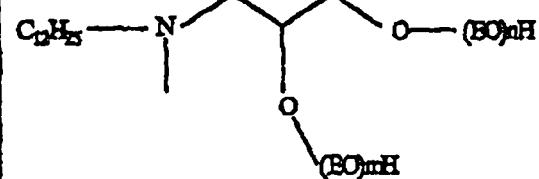
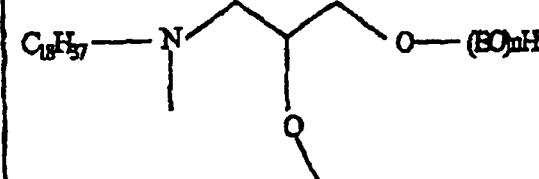
5	DDD	 EO=9	6916412
10			
15	EEE		6747783
20			
25	FFF		6788460
30			
35	GGG	$C_{12}H_{25} - (OCH_2CH_2)_4NHCH_3$	6566722
40			
45	HHH	$C_{12}H_{25} - (OCH_2CH_2)_4N(CH_3)_2$	6747786
50	III	$C_{16}H_{33} - (EO)_{10}N(CH_3)_2$	6866748
55	JJJ	(tallow) — $(PO)_2(EO)_9N(CH_3)_2$	6866733
60	KKK	$(C_{16}H_{33}) - (OCH_2CH_2)_{10}NH(CH_2)_3NH_2$	6866729

60

65

LLL		6866759
MMM		6866758
NNN		
OOO		6866730
PPP		6866782

ES 2 269 409 T3

5	QQQ		6866787
10	RRR		6801387
15	SSS		6801389
20	TTT		6801384
25		$m+n=5$	
30		$m+n=10$	
35		$m+n=5$	
40			
45			
50			
55			
60			

5 UUU	<chem>C18H37-N(C)C(C)C(OCCO)OC(=O)O</chem> molar mass = 10	6801388
10 VVV	<chem>C12H25-N+(C)C(Cl)</chem>	
15 XXX		
20		

Los siguientes compuestos no eran compatibles con el glifosato potásico al 31% de e.a. y tensioactivo al 10%, pero eran compatibles con glifosato de diamonio al 31% de e.a. y tensioactivo al 10%.

25 WWW	<chem>C18H37-N+(C)C(Cl)</chem>	
30 XXX	<chem>C12H25-N+(C)C(Cl)(Cl)</chem>	
35		
40		

45 Ejemplo C

Preparación de composiciones de muestra representativas de la invención

Para las composiciones de glifosato potásico al 31% en peso de e.a./tensioactivo al 10% en peso: se pesaron 1,550 g de solución acuosa de sal de glifosato potásico al 40% en peso de e.a. en un vial. Al mismo vial se añadieron 0,200 g de tensioactivo. Después se añadió suficiente agua desionizada al contenido para llevar el contenido total a 2,000 g. La mezcla se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente y se inspeccionó para ver si se había formado una solución. Si había solución presente, se dejó reposar el vial de ensayo a temperatura ambiente toda la noche. Si todavía había solución presente, el vial de ensayo se puso en un horno a 50°C durante 1 semana. Si en una semana no se había producido separación de fase, se consideró que el tensioactivo que se estaba probando era "compatible". Todos los tensioactivos identificados en la Tabla 4 eran compatibles con la carga de glifosato potásico al 31% de e.a./tensioactivo al 10% en peso.

Para las composiciones de glifosato potásico al 37% en peso de e.a./tensioactivo al 12% en peso: se pesaron 41,1 g de solución acuosa de sal de glifosato potásico al 45% en peso de e.a. en un recipiente. Al mismo recipiente se añadieron 6,0 g de tensioactivo y 2,9 g de agua desionizada para un peso total a 50,0 g. El resto del protocolo es el mismo que el descrito para las muestras al 31% en peso. Los tensioactivos identificados en la Tabla 4 que eran compatibles con la carga de glifosato potásico al 37% en peso de e.a./tensioactivo al 12% en peso se indican en la siguiente Tabla 5.

Para las composiciones de glifosato potásico al 40% en peso de e.a./tensioactivo al 10% en peso: se pesaron 1,79 g de solución acuosa de sal de glifosato potásico al 45% en peso de e.a. en un vial. Al mismo vial se añadieron 0,2 g

ES 2 269 409 T3

de tensioactivo. El resto del protocolo es el mismo que el descrito para las muestras al 31% en peso. Los tensioactivos identificados en la Tabla 4 que eran compatibles con la carga de glifosato potásico al 40% en peso de e.a./tensioactivo al 10% en peso se indican en la siguiente Tabla 5.

5 Para las composiciones de glifosato potásico al 45% en peso de e.a./tensioactivo al 15% en peso: se pesaron 1,100 g de glifosato monopotásico sólido en un vial. Al mismo vial se le añadieron 0,300 g de tensioactivo. Se añadió al vial suficiente agua desionizada para llevar el peso final a 2,000 g. El resto del protocolo es el mismo que el descrito para las muestras al 31% en peso. Los tensioactivos identificados en la Tabla 4 que eran compatibles con la carga de glifosato potásico al 45% en peso de e.a./tensioactivo al 10% en peso se indican en la siguiente Tabla 5.

10 Para las composiciones de glifosato de NH_4^+ al 31% en peso de e.a./tensioactivo al 10% en peso:

15 Se pesaron 1,48 g de solución acuosa de sal de glifosato de diamonio (1,7 eq) al 41,9% en peso en un vial. Se añadieron al mismo vial 0,2 g de tensioactivo y 0,32 g de agua desionizada. El resto del protocolo es el mismo que el descrito para las muestras de glifosato potásico al 31% en peso. Los tensioactivos identificados en la Tabla 4 que eran compatibles con la carga de glifosato amónico al 31% de e.a./tensioactivo al 10% en peso se indican en la siguiente Tabla 5.

20 Para las composiciones de glifosato de NH_4^+ al 37% en peso de e.a./tensioactivo al 12% en peso:

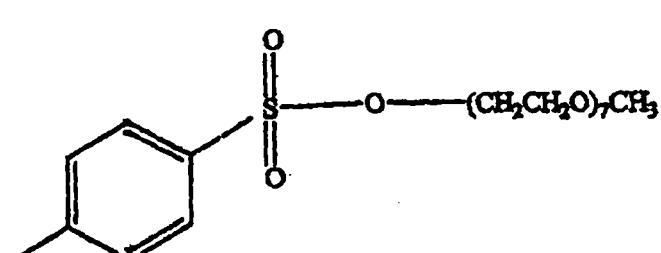
25 Se pesaron 1,76 g de solución acuosa de sal de glifosato de diamonio (1,7 eq) al 41,9% en peso en un vial. Se añadieron al mismo vial 0,2 g de tensioactivo. El resto del protocolo es el mismo que el descrito para las muestras de glifosato potásico al 31% en peso. Los tensioactivos identificados en la Tabla 4 que eran compatibles con la carga de glifosato amónico al 37% de e.a./tensioactivo al 12% en peso se indican en la siguiente Tabla 5.

30 En la Tabla 5 se listan los datos de compatibilidad y viscosidad para las composiciones seleccionadas del Ejemplo C. Se entiende que no se describen en el presente documento todos los resultados de todos los ensayos de compatibilidad. Algunos de los tensioactivos ensayados (pero no descritos en el presente documento) no eran compatibles incluso con la carga de 31% en peso de e.a.

Ejemplo D

Preparación de α -metil- ω -(*N*-metiloctadecilamonio)poli(oxi-1,2-etanodiilo)

35 Preparación del producto intermedio para el Compuesto C de la Tabla 4



Tosilato del éter metílico de hepta(oxietilen)glicol (I)

50 Se disolvieron hepta(oxietilen)glicol-metil-éter (PM medio 350, 47 g, 1 eq., Aldrich) y trietilamina (17,59 g, 1,3 eq.) en cloruro de metileno anhidro (20 ml) y se pusieron en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió lentamente cloruro de p-toluenosulfonilo (28,16 g, 1,1 eq.) disuelto en cloruro de metileno anhidro (20 ml), manteniendo la temperatura por debajo de 10°C. Después de agitar durante 4 horas a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró, y el disolvente se separó del filtrado a presión reducida para dar 64 g de un aceite naranja, 95% de rendimiento. RMN ¹H d 7,8 (d, 2H), 7,5 (d, 2H), 4,1 (t, 2H), 3,6-3,4 (m, 26H), 3,2 (s, 3H), 2,4 (s, 3H).

Preparación del Compuesto C de la Tabla 4

60 Se disolvió N-metiloctadecil-amina (PM 283, 18,49 g, 2,2 eq.) en 200 ml de tolueno y después se añadió carbonato potásico (4,1g, 1 eq.). Se añadió lentamente el tosilato (I) (15 g, 1 eq.) a la mezcla y después la reacción se puso en atmósfera de nitrógeno y se calentó toda la noche a 80°C. Se separaron los sólidos de la reacción completada por filtración sobre Celite. Se separó el tolueno del filtrado a presión reducida. El producto en bruto se cromatógrafió usando cloruro de metileno/metanol/hidróxido amónico en una relación 80:5:1. Se obtuvieron 16 g del semisólido amarillo (II), rendimiento de 85%. RMN ¹H, 3,6-3,4p (m, 26H), 3,3p (s, 3H), 2,6p (t, 2H), 2,4p (t, 2H), 2,2p (s, 3H), 1,4p (m, 2H), 1,2p (s, 30H), 0,8p (t, 3H).

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Tabla 5. Datos de viscosidad y compatibilidad para composiciones seleccionadas de 37% en peso de e.a., 40% en peso de e.a. y 45% en peso de e.a.

Tensioactivo	Compatible K+glifosato al 37% en p. de e.a. con carga de 12% en p.	Datos viscosidad de K+glifosato al 37% en p. de e.a. con carga de 12% en p.	Datos de punto de enturbiamiento de K+glifosato al 37% en p. de e.a. con carga de 12% en p.	Compatible K+glifosato al 40% en p. de e.a. con carga de 10% en p.	Compatible K+glifosato al 45% en p. de e.a. con carga de 15% en p.	Compatible K+glifosato al 31% en p. de e.a. con carga de 10% en p.	Compatible K+glifosato al 37% en p. de e.a. con carga de 12% en p.
C						No	
F	Sí	Visc. Haake 25°C 57,29 cPs 15°C 110,89 cPs 10°C 142,38 cPs 5°C 173,57 cPa 0°C 273,01 cPs -5°C 400,48 cPs	>90°C	Sí	Sí		
J	Sí	congelado a 10°C	n.e.				

ES 2 269 409 T3

O	Si	Visc. Haake 25°C 101,82 cPs 15°C 118,51 cPs 10°C 198,34 cPs 5°C 221,90 cPs 0°C 467,60 cPs	>90°C	
R	Si	Visc. Haake 25°C 1077 cPs 15°C 1420 cPs 10°C 1963 cPs 5°C 2269 cPs 0°C 2517 cPs -5°C, demasiado espeso	>90°C	
W	Si	Visc. Haake 25°C 31,49 cPs 15°C 64,15 cPs 10°C 76 cPs 5°C 96,58 cPs 0°C 146,77 cPs -5°C 164,23 cPs	>90°C	Si No (Gel)

ES 2 269 409 T3

AA	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 60,1 cPs 12 rpm, 52,6 cPs	>90°C	Sí	Sí	Sí
CC	Sí	Visc. Haake 25°C 115,18 cPs 15° 162,06 cPs 10°C 274,66 cPs 5°C 358,87 cPs 0°C 384,53 cPs -5°C 646,90 cPs	>90°C	Sí	No	
DD	Sí	Visc. Haake 25°C 49,37 cPs 15° 82,51 cPs 10°C 138,80 cPs 5°C 159,96 cPs 0°C 231,17 cPs -5°C 397,16 cPs	>90°C			

ES 2 269 409 T3

EE	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, demasiado espeso 12 rpm, 1420 cPs	40°C			
PP	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 50,1 cPs 12 rpm, 37,6 cPs	64°C			
RR	Sí				Sí	Sí
SS	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 88,2 cPs 12 rpm, 86,5 cPs		Sí, pero inicialmente un gel que se hace fluido	No	No

ES 2 269 409 T3

5				No				
10				No				
15				No				
20				No				
25				No				
30				No				
35				No				
40				No				
45				No				
50				No				
55				No				
60				No				
65				No				
UU	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 113 cPs 12 rpm, 114 cPs		Sí	Sí	Sí	Sí	
W	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 103 cPs 12 rpm, 107 cPs		Sí	Sí	Sí	Sí	
XX	No			No				
YY	No			No				
ZZ	Sí			Sí				
AAA	Sí	Viscosidad Brookfield, 10°C, Boquilla 31 60 rpm, 78,2 cPs 12 rpm, 76,5 cPs		Sí	Sí	Sí	Sí	
CCC	Sí			Sí				
DDD				No				
EEE	Sí			No				

ES 2 269 409 T3

FFF			No (gel)	No (gel)
HHH			No (gel)	No (gel)
KKK	Probablemente sí, pero ambiguo debido a la cantidad minoritaria de sólidos	Sí, cantidad minoritaria de sólidos presentes, inicialmente un gel que se hace fluido		
MMM	Sí		Sí (muy espeso)	Sí
OOO	Probablemente sí, pero ambiguo debido a la cantidad minoritaria de sólidos		No (gel)	Sí
PPP	No			No
QQQ	No			No
RRR	Sí		No	No

ES 2 269 409 T3

		No (gel)	No (gel)	No
5				
10				
15		Si	Si	Si
20				
25	No			
30				
35				
40				
45				
50				
55				
60	TTT	WW	WWW	XX
65				

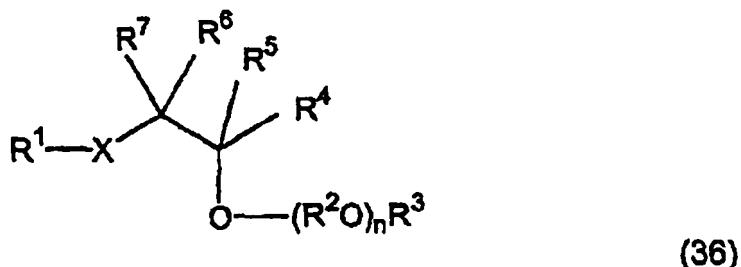
Se observará que las composiciones de la invención que contienen sal de glifosato potásico sin alquilpoliglucósido como un componente del sistema tensioactivo, en general tienen una viscosidad menor que las composiciones de sal de glifosato potásico cargadas de forma similar que contienen APG. La magnitud de esta ventaja de la viscosidad depende en alguna medida de la elección y concentración del o los tensioactivos particulares usados. Por ejemplo, la descripción precedente de realizaciones específicas de la presente invención no se pretende que sea una lista completa de cada una de las posibles realizaciones de la invención. Los expertos en esta técnica reconocerán que se pueden hacer modificaciones de las realizaciones específicas descritas aquí que siguen estando dentro del alcance de la invención.

Ejemplo E

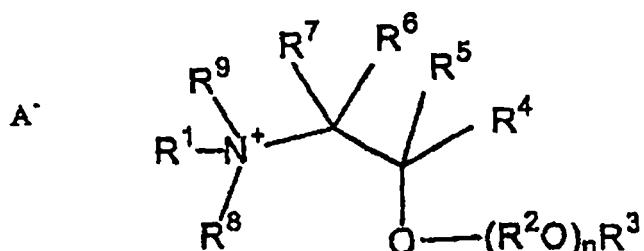
10 *Preparación de los tensioactivos RRR-UUU*

Se prepararon los compuestos de fórmulas (36) o (37)

15



30



45

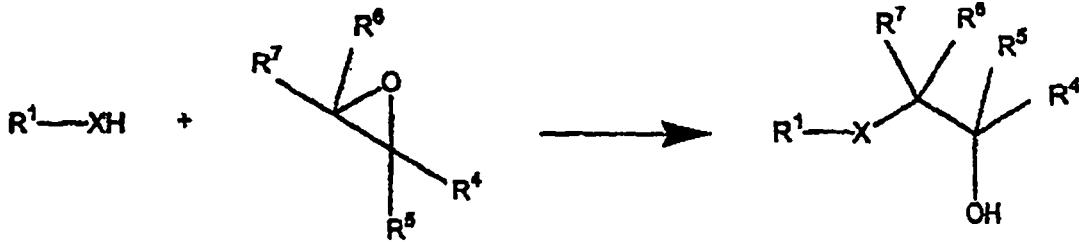
en las que R¹ y R⁹ son de forma independiente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R²O)_pR¹³; R² en cada uno de los grupos m(R²O), n(R²O), p(R²O) y q(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³, R⁸, R¹³ y R¹⁵ son de forma independiente hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R⁴ es -(CH₂)_yOR¹³ o -(CH₂)_yO(R²O)_qR³; R⁵, R⁶, y R⁷ son de forma independiente hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o R⁴; R¹⁴ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(CH₂)_zO(R²O)_pR³; m, n, p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 50; X es -O-, -N(R¹⁴)₂, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -N(R¹⁵)C(O)-, -C(O)N(R¹⁵)₂-, -S-, -SO-, o -SO₂⁻; t es 0 ó 1; A⁻ es un anión aceptable en agricultura; e y z son de forma independiente un número entero de 0 a 55 aproximadamente 30.

60

El compuesto se preparó por adición de un compuesto R¹-XH a un epóxido en una relación molar 1:1 en presencia de una base tal como hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL), NaH o un ácido de Lewis, tal como BF₃Et₂O, para formar el producto intermedio (91) como se representa en el esquema de reacción mostrado a continuación:

65

5



10

El compuesto (91) después se alcoxila por medios convencionales para formar un compuesto de fórmula (36).
15 Cuando X es $-N^+R^8R^9-$ en el esquema de reacción anterior, se forma el compuesto (37).

Se prepararon los compuestos alquil-aminopropanodiol que tienen la fórmula (36), en la que X es $-N(R^{14})-$. R^3 , R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno, R^2O es etileno, y R^4 es $-CH_2O(R^2O)_qR^3$. Se usó óxido de etileno para la alcoxilación.

20

TABLA 6

25

Compuesto	R_1	R_{14}	$n + q$	Formulación
1a	$C_{18}H_{37}$	CH_3	5	384
1b	$C_{18}H_{37}$	CH_3	10	388
1c	$C_{18}H_{37}$	CH_3	15	409
1d	$C_{18}H_{37}$	CH_3	20	415
1e	$C_{18}H_{37}$	CH_3	25	416
1f	$C_{12}H_{25}$	CH_3	5.	387
1g	$C_{12}H_{25}$	CH_3	10	389
1h	sebo	H	15	421
1i	sebo	H	23	423
1j	sebo	H	27	427
1k	coco	H	23	425
1l	coco	H	30	427

40

50

Se prepararon los compuestos alquil-aminopropanol 2a-c que tienen la fórmula (36), en la que X es $-N(R^{14})-$, R^3 , R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno, R^2O es etileno, y R^4 es $-CH_2OCH_2C_6H_5$, por reacción de una amina con bencil-glicidol, seguido de alcoxilación y desprotección del grupo bencílico por hidrogenación catalítica convencional, de modo que después R^4 es $-CH_2OR^3$. Se usó óxido de etileno para la alcoxilación.

55

Se prepararon los compuestos alquil-aminopropanol 2d-j que tienen la fórmula (36), en la que X es $-N(R^{14})-$, R^3 , R^5 , R^6 y R^7 son hidrógeno, R^2O es etileno, y R^4 es $-CH_2OR^3$, por reacción de una amina con un glicidil-éter correspondiente, seguido de alcoxilación. Se usó óxido de etileno para la alcoxilación.

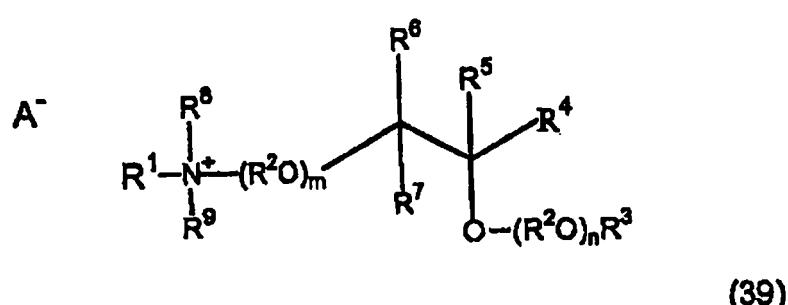
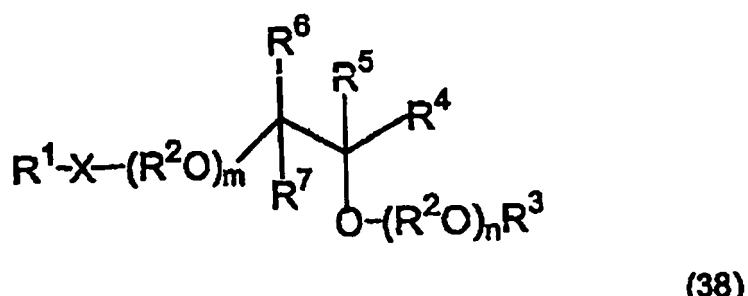
60

65

TABLA 7

Compuesto	R ₁	R ₁₄	R ₃	n	Formulación
2a	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	5	640
2b	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	H	10	637
2c	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	H	5	639
2d	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	5	
2e	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	15	
2f	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	25	
2g	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	10	481
2h	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	15	483
2i	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	25	485
2j	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	Isopropilo	5	
2k	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	isopropilo	10	
2l	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	isopropilo	5	
2m	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	isopropilo	10	

Se prepararon los compuestos (38) y (39):

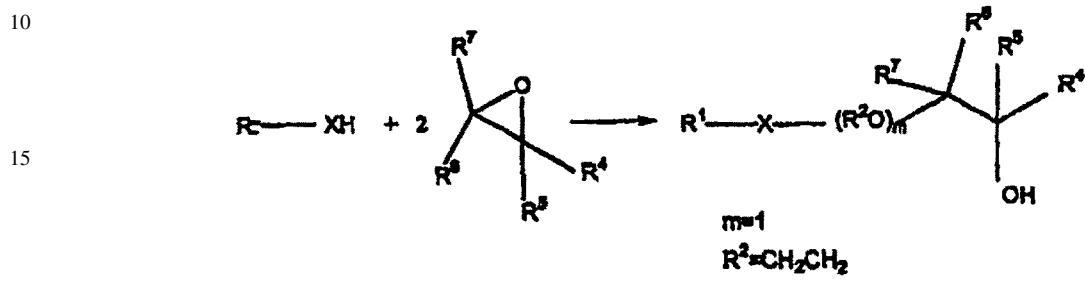


en la que R¹ y R⁹ son de forma independiente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o -(R²O)_pR¹³; R² en cada uno de los grupos m(R²O), n(R²O), p(R²O) y q(R²O) es de forma independiente alquíleno C₂-C₄; R³, R⁸, R¹³ y R¹⁵ son de forma independiente hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R⁴ es -(CH₂)_yOR¹³ o -(CH₂)_yO(R²O)_qR³; R⁵, R⁶, y R⁷ son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o R⁴; R¹⁴ es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos

ES 2 269 409 T3

de carbono, o $-(CH_2)_zO(R^2O)_pR^3$; m, n, p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 50; X es $-O-$, $-N(R^{14})-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-N(R^{15})C(O)-$, $-C(O)N(R^{15})-$, $-S-$, $-SO-$, o $-SO_2-$; t es 0 ó 1; A- es un anión aceptable en agricultura; e y z son de forma independiente un número entero de 0 a aproximadamente 30.

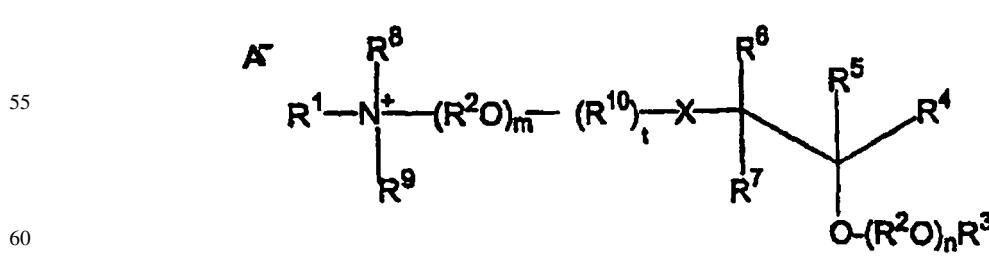
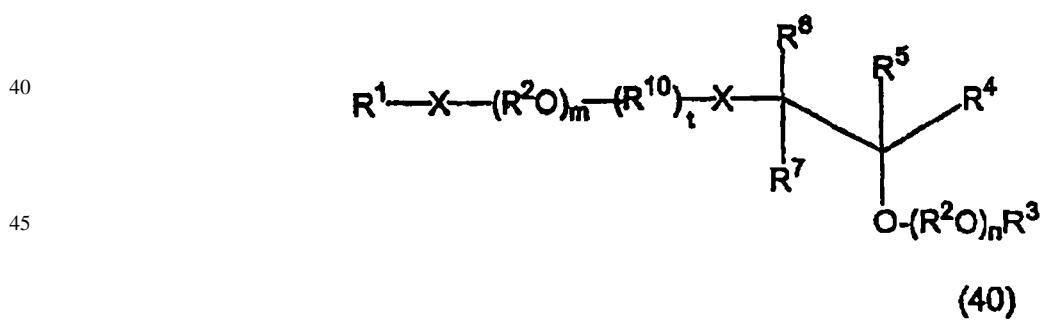
- 5 El compuesto se preparó por adición de un compuesto R^1-XH a un epóxido en una relación molar 1:2 en presencia de una base tal como hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL), NaH o un ácido de Lewis, para formar el producto intermedio (92) como se representa en el esquema de reacción mostrado a continuación:

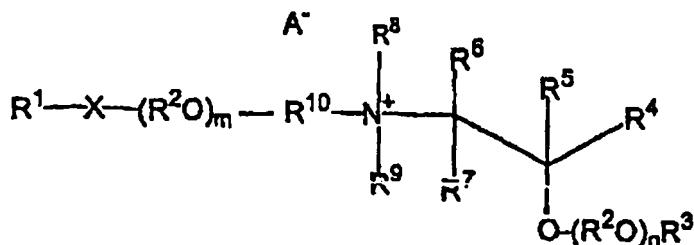


- 25 El compuesto (92) después se alcoxila por medios convencionales para formar un compuesto de fórmula (38). Cuando X es $-N^+R^8R^9-$ se forma el compuesto (39).

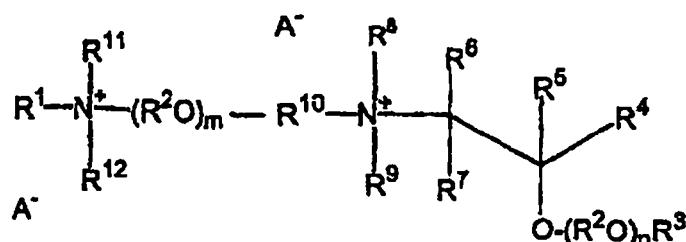
- 30 El número de grupos óxido de alquíleno formados en la cadena principal del compuesto (92) depende de la relación molar de compuesto R^1-XH a epóxido presente durante la reacción. Si la relación molar de compuesto R^1-XH a epóxido es 1:3, por ejemplo, R^2 es $-CH_2CH_2-$ y m es 2 en la fórmula (92). Después el compuesto se puede alcoxilar como se ha descrito antes.

- 35 Se prepararon los compuestos (40), (41), (42) y (43):





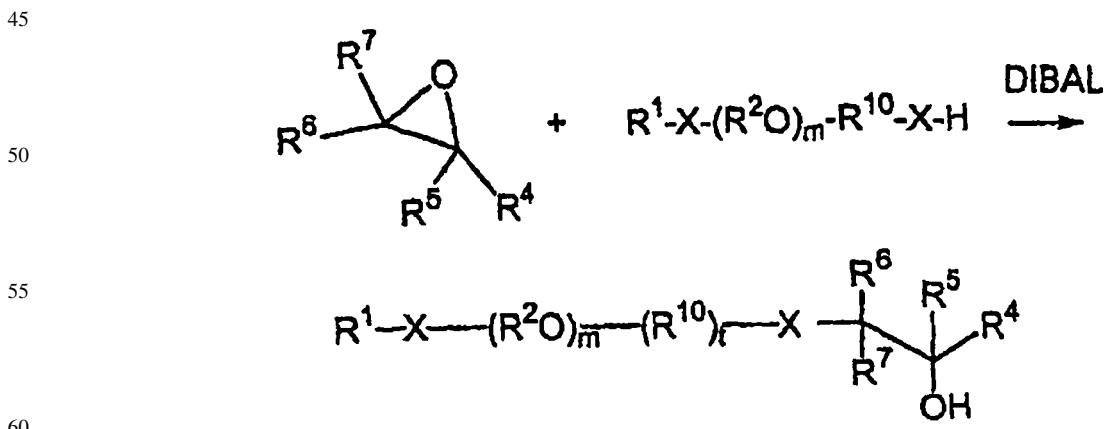
(42)



(43)

30 en la que R^1 , R^9 y R^{12} son de forma independiente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(R^2O)_pR^{13}$; R^2 en cada uno de los grupos $m(R^2O)$, $n(R^2O)$, $p(R^2O)$ y $q(R^2O)$ es de forma independiente alquíleno C_2-C_4 ; R^3 , R^8 , R^{13} y R^{15} son de forma independiente hidrógeno, o un hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^4 es $-(CH_2)_yOR^{13}$ o $-(CH_2)_yO(R^2O)_qR^3$; R^5 , R^6 , y R^7 son de forma independiente hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o R^4 ; R^{10} es hidrocarbileno o hidrocarbileno sustituido que tiene de 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R^{14} es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono, o $-(CH_2)_yO(R^2O)_pR^3$; m , n , p y q son de forma independiente un número medio de 1 a aproximadamente 50; X es $-O-$, $-N(R^{14})-$, $-C(O)-$, $-C(O)O-$, $-OC(O)-$, $-N(R^{15})C(O)-$, $-C(O)N(R^{15})-$, $-S-$, $-SO-$, o $-SO_2-$; t es 0 ó 1; A^- es un anión aceptable en agricultura; y y z son de forma independiente un número entero de 0 a 40 aproximadamente 30.

45 Los compuestos de fórmula (40), (41), (42) o (43) se prepararon por adición de un compuesto $R^1-X-(R^2O)_n-XH$ a un epóxido en una relación molar 1:1 en presencia de una base tal como hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL) como se representa a continuación:



(93)

ES 2 269 409 T3

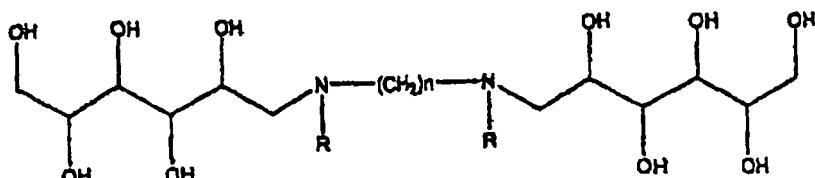
Después el compuesto (93) se alcoxila por medios convencionales para formar un compuesto de fórmula (40). Cuando el material de partida incluye una sal de amonio cuaternaria (es decir, un X es $-N^+R^8R^9-$), el compuesto tiene la fórmula (41) o (42). Cuando están presentes dos sales de amonio cuaternarias en el material de partida (es decir, un X es $-N^+R^8R^9-$ y el otro es $-N^+R^{11}R^{12}-$), se forma un compuesto de fórmula (43).

5

Ejemplo F

Preparación de los glucitoles Gemini ZZ, AAA, BBB, CCC de fórmula (28)

10



(94)

20

Compuesto ZZ

25

g,

2 eq.,), 1,12 dibromododecano (PM 328, 12,6 g, 1 eq.), bicarbonato sódico (7,1 g, 2,2 eq) y 120 ml de dimetil-

formamida anhidra, en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 17 horas a 70°C. Después de completarse la reacción, se separó el bicarbonato sódico sin reaccionar por filtración y después se separó la DMF de la reacción a presión reducida. Se añadieron 400 ml de acetato de etilo para hacer precipitar el producto en bruto, y la mezcla se agitó durante varias horas para separar la DMF ocluida del producto precipitado. El producto en bruto se recristalizó dos veces en una solución de metanolagua 1:1 para dar 6,68 g de sólido blanco o 15% de rendimiento. RMN H 300 MHz, MeOD⁴: 1,25-1,4 (ancho, 16H), 1,5p (quint., 4H), 2,45p (sept., 4H), 2,55p (d, 4H), 3,6-3,8p (complejo, 12H). Análisis: C26H58N2O11: Teórico: C, 54,3, H, 10,1, N, 4,8. Experimental: C, 54,2, H, 9,9, N, 4,5.

30

Compuesto AAA

35

1,6-hexilaminoglucitol-propano: R= hexilo, n=3: Se pusieron 1-desoxi-1-(hexilamino)-D-glucitol (PM 265, 15,76 g, 2 eq.), 1,3-dibromopropano (PM 202, 6,0 g, 2 eq.), bicarbonato sódico (5,49 g, 2,2 eq.) y 180 ml de dimetilformamida anhidra, en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 17 horas a 70°C. Después de completarse la reacción, se separó el bicarbonato sódico sin reaccionar por filtración y después se separó la DMF de la reacción a presión reducida. Se añadieron 600 ml de acetato de etilo para hacer precipitar el producto en bruto, y la mezcla se agitó durante varias horas para separar la DMF ocluida del producto precipitado. Los disolventes se decantaron y se sometió el producto a secado adicional en un horno con vacío toda la noche a 80°C. Se obtuvieron 12 g de semisólido amarillo que era 90% puro. Todos los intentos de recristalización o cromatografía para una purificación adicional fueron insatisfactorios. Rendimiento 71%. RMN H 500 MHz, MeOD⁴. 0,9p (t, 6H), 1,25-1,4p (ancho, 12H), 1,55p (quint, 4H), 1,75p (quint, 2H), 2,55-2,75p (complejo, 12H), 3,6-3,8 p(complejo, 12H). RMN C 50 MHz, MeOD⁴: 13,8p, 22,8p, 25,8p, 26,5p, 26,2p, 32,0p, 53,0p, 54,5p, 56,8p, 63,8p, 70,0p, 71,2p, 72,0p, 72,5p. Los experimentos de RMN-2D proporcionaron la confirmación de la estructura concluyente.

40

g,

2 eq.,), 1,3-dibromopropano (PM 202, 6,0 g, 2 eq.), bicarbonato sódico (5,49 g, 2,2 eq.) y 180 ml de dimetilformamida anhidra, en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 17 horas a 70°C. Despu

45

pués de completarse la reacción, se separó el bicarbonato sódico sin reaccionar por filtración y después se separó la DMF de la reacción a presión reducida. Se añadieron 600 ml de acetato de etilo para hacer precipitar el producto en bruto, y la mezcla se agitó durante varias horas para separar la DMF ocluida del producto precipitado. Los disolventes se decantaron y se sometió el producto a secado adicional en un horno con vacío toda la noche a 80°C. Se logró una mayor purificación disolviendo el producto en bruto en una cantidad mínima de metanol y descartando cualquier sólido precipitado. Se recuperaron 13,6 g de semisólido amarillo que eran 90% puros. Rendimiento, 38%. RMN H 300 MHz, MeOD⁴: 0,9p (t, 6H), 1,2-1,4p (ancho, 18H), 1,4-1,6p (ancho, 8H), 2,4-2,6p (complejo, 12H), 3,55-3,8 (complejo, 12H).

50

1,8-hexaminoctol-octano: R-hexilo, n=8: Se pusieron 1-dedoxi-1-(hexilamino)-D-glucitol (PM 265, 15,0 g, 2 eq.), 1,8-dibromoctano (PM 262, 7,68 g, 1 eq.), carbonato potásico (8,56 g, 2,2 eq.) y 180 ml de dimetilformamida anhidra en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 20 horas a 70°C. Después de completarse la reacción, se separó el carbonato sódico sin reaccionar por filtración y después se separó la DMF de la reacción a presión reducida. Se añadieron 600 ml de acetato de etilo para hacer precipitar el producto en bruto, y la mezcla se agitó durante varias horas para separar la DMF ocluida del producto precipitado. Los disolventes se decantaron y se sometió el producto a secado adicional en un horno con vacío toda la noche a 80°C. Se logró una mayor purificación disolviendo el producto en bruto en una cantidad mínima de metanol y descartando cualquier sólido precipitado. Se recuperaron 13,6 g de semisólido amarillo que eran 90% puros. Rendimiento, 38%. RMN H 300 MHz, MeOD⁴: 0,9p (t, 6H), 1,2-1,4p (ancho, 18H), 1,4-1,6p (ancho, 8H), 2,4-2,6p (complejo, 12H), 3,55-3,8 (complejo, 12H).

55

g,

2 eq.,), 1,8-dibromoctano (PM 262, 7,68 g, 1 eq.), carbonato potásico (8,56 g, 2,2 eq.) y 180 ml de dimetilformamida anhidra, en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 20 horas a 70°C. Despu

60

Compuesto BBB

1,8-octilaminoglucitolpropano: R= octilo, n=3: Se pusieron 1-desoxi-1-(octilamino)-D-giucitol (PM 293, 6,45 g, 2 eq.), 1,3-dibromopropano (PM 202, 2,2 g, 1 eq.), bicarbonato sódico (2,0 g, 2,2 eq.) y 60 ml de dimetilformamida anhidra, en atmósfera de nitrógeno y se calentaron durante 17 horas a 70°C. Después de completarse la reacción, se separó el bicarbonato sódico sin reaccionar por filtración y después se separó la DMF de la reacción a presión reducida. Se añadieron 200 ml de acetato de etilo para hacer precipitar el producto en bruto, y la mezcla se agitó durante varias

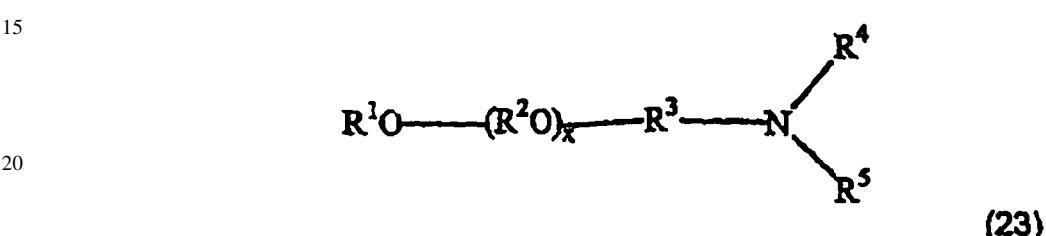
ES 2 269 409 T3

horas para separar la DMF ocluida del producto precipitado. Los disolventes se decantaron y se sometió el producto a secado adicional en un horno con vacío toda la noche a 80°C. Se recuperaron 8,8 g de semisólido blanco que eran 90% puros. Todos los intentos de recristalización o cromatografía para una purificación adicional fueron insatisfactorios. Rendimiento 64%. RMN H 600 MHz, MeOD⁴: 0,87p (t, 6H), 1,2-1 -35p (ancho, 20H), 1,5p (quint, 4H), 1,7p (quint., 2H), 2,5-2,7p (complejo, 12H), 3,6-3,8p (complejo, 12H). RMN C 600 MHz, MeOD⁴: 14,6p, 23,7p, 24,55p, 27,4p, 28,6p, 30,4p, 30,8p, 33,0p, 54,0p, 55,8p, 58,2p, 64,8p, 71,7p, 72,5p, 73,0p 73,8p. Los experimentos de RMN-2D proporcionaron la confirmación de la estructura concluyente.

Ejemplo G

Preparación del compuesto de fórmula (23)

Se preparó una amina alcoxilada, en la que la amina tiene la fórmula:

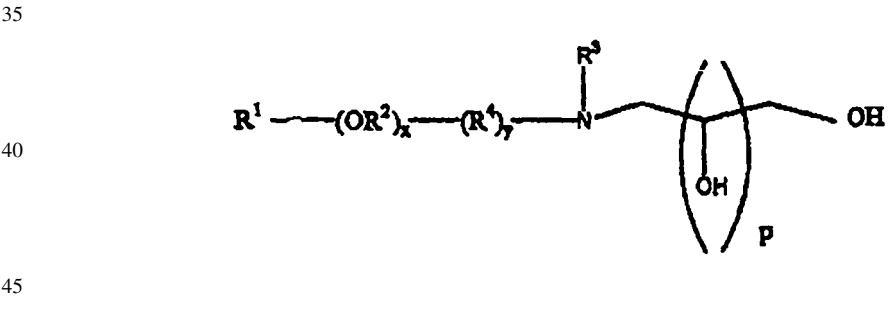


25 Un alcohol etoxilado disponible en el comercio (tal como Brij® 58) se convirtió en el correspondiente tosilato por tratamiento con cloruro de tosilo en presencia de hidróxido potásico. Después, el tosilato resultante se hizo reaccionar con una alquilamina adecuada (tal como metilamina, bencilamina, dimetilamina, etc.) en tetrahidrofurano anhidro (THF) a 80°C toda la noche para proporcionar el producto deseado.

Ejemplo H

Preparación del compuesto de fórmula (25)

Se prepara una poli(hidroxialquil)amina alcoxilada que tiene la siguiente fórmula:



50 Un alcohol etoxilado disponible en el comercio apropiado (tal como Brij® 58) se convirtió en el correspondiente tosilato por tratamiento con cloruro de tosilo en presencia de hidróxido potásico. Después, el tosilato resultante se hizo reaccionar con un derivado de amina (tal como n-alquil-glucaminas, etc.) en presencia de bicarbonato sódico anhidro en polvo en etanol anhidro a refluo durante uno a dos días para dar el producto deseado.

Ejemplo I

Preparación del compuesto de fórmula (74)

Se prepara una sal de amonio cuaternario alcoxilado que tiene la siguiente fórmula:

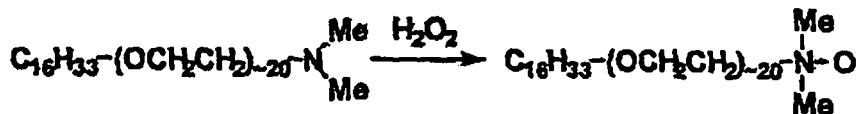


65 Se trató una amina alcoxilada de fórmula (73) con cloruro de metileno en THF anhidro a 50°C toda la noche para proporcionar el producto deseado.

Ejemplo J

Preparación del compuesto de fórmula (32)

- 5 Se preparó un óxido de amina como sigue:

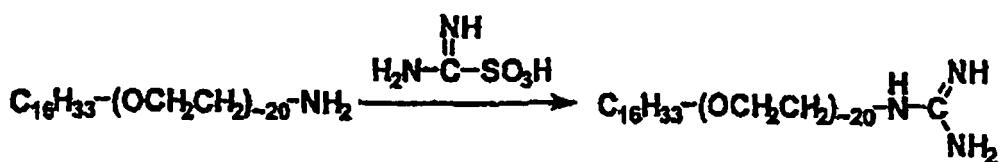


Se oxidó una alquilalcoxi-dimetilamina con peróxido de hidrógeno en metanol a temperatura ambiente toda la noche para proporcionar el producto deseado.

Ejemplo K

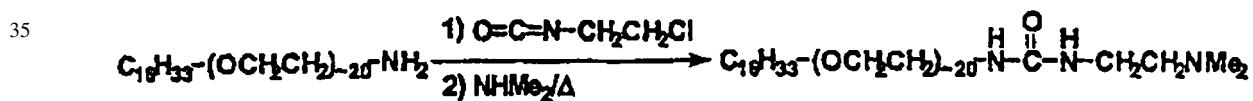
Preparación del compuesto de fórmula (72)

- 20 Se preparó un compuesto de guanidina de fórmula (72) como sigue:



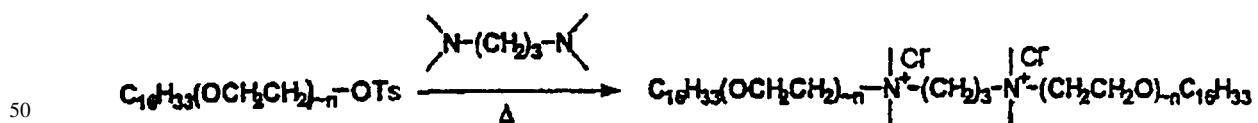
30 Una alquilalcoxiamina se convirtió en el producto deseado por tratamiento con ácido formamidosulfónico en metanol a temperatura ambiente.

Se preparó otro compuesto de fórmula (72) como se muestra a continuación:

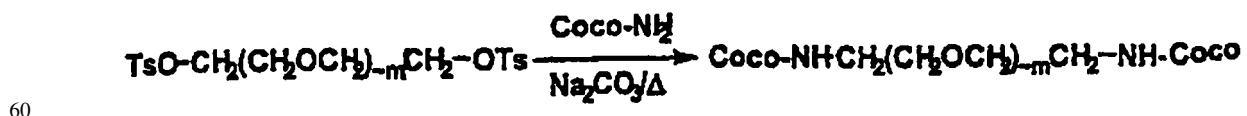


40 El producto se sintetizó por acilación de la correspondiente amina con isocianato de cloroetilo, seguido de sustitución con dimetilamina.

Ejemplo L

Preparación de los compuestos de fórmula (78) y (79)

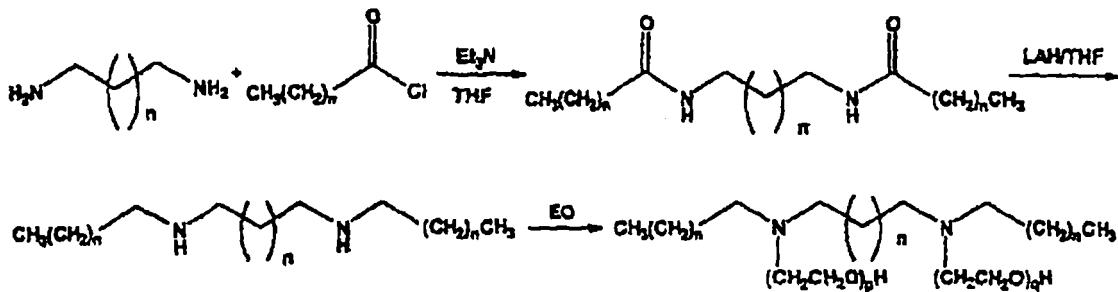
55 El compuesto (79) se hizo por alquilación de tetrametil-propilendiamina con tosilato de hexadecil-polí(óxido de etileno) en exceso en etanol a reflujo durante dos días, y se purificó por resina de intercambio iónico DOWEX 50WX2-400 eluyendo con HCl concentrado al 50% en etanol.



65 El compuesto (78) se preparó por alquilación de cocoamina con ditosilato de polí(óxido de etileno) en presencia de carbonato sódico anhídrico en polvo en etanol a reflujo durante dos días.

ES 2 269 409 T3

5



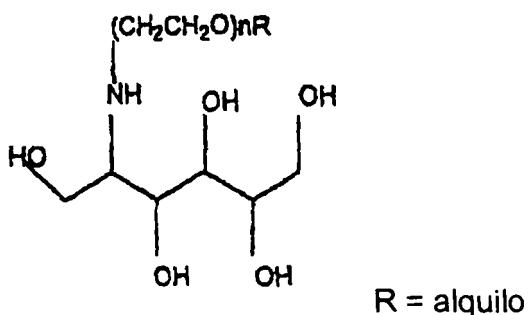
10

Ejemplo N

15 *Preparación del compuesto de fórmula (26)*

Un alcohol etoxilado disponible en el comercio se convierte en el correspondiente tosilato por tratamiento con cloruro de tosilo en presencia de hidróxido potásico. Después se reduce el hidrocloruro de D-glucosamina en presencia de borohidruro sódico y agua para dar la sal de glucosamina con el anillo abierto. En presencia de carbonato potásico, la glucosamina se hace reaccionar con tosilato de alquiletoxi para dar el producto deseado mostrado a continuación:

25



30

35

40

45

50

$\text{R} = \text{alquilo}$

55

Los compuestos alcoxilados de fórmulas (33), (35), (64) y (71) se preparan seleccionando un material de partida disponible en el comercio, tal como una amina terciaria, y alcoxilando el material de partida por métodos conocidos en la técnica para formar uno de los compuestos alcoxilados.

Ejemplo P

60 *Ensayo de la formación de agregados anisotrópicos y/o cristales líquidos*

65

Usando los diferentes procedimientos descritos en el presente documento para determinar si un tensioactivo en presencia de glifosato forma un agregado anisotrópico, un cristal líquido epicuticular, y/o un cristal líquido intracuticular, los autores de la invención han ensayado en numerosos tensioactivos la formación de agregados anisotrópicos y/o cristales líquidos. Se han ensayado una serie de tensioactivos en presencia de glifosato usando formulaciones de glifosato de isopropilamina mientras que otros tensioactivos se han ensayado en formulaciones de glifosato potásico. La siguiente tabla que se presenta ilustra los resultados de los numerosos ensayos.

Tensioactivos no iónicos que tienen la Fórmula: $C_wO-(EO)_xH$					
En Formulación de glifosato de IPA:					
W	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
11	9	Neodol 1-9	N	N	N
12	10	Procol L-A-10	N	N	N
12	12	Procol LA-12	N	N	N
12	15	Procol LA-15	N	N	S
12 (lauril)	23	Brij 35	N	S	S
11-15	9	Tergitol 15-S-9	N	N	N
11-15	12	Tergitol 15-S-12	N	N	NE
11-15	15	Tergitol 15-S-15	N	N	NE
12-15	12	Neodol 15-12	N	N	S
16	2	Hetoxol CA-2	N	N	N
16	7	ST-8302	N	N	N
16	10	Hetoxol CA-10	N	N	S
16	14	ST-8303	N	N	S
16	20	Hetoxol CA-20	S	S	S
16-18	9	Hetoxol CS-9	N	N	S
16-18	15	Hetoxol CS-15	N	N	S
16-18	20	Hetoxol CS-20	NE	S	S
16-18	25	Hetoxol CS-25	S	S	S
16-18	27	Plurafac A38	S	S	S
16-18	30	Hetoxol CS-30	NE	S	S
18	10	Brij 76	N	S	S
18	20	Brij 78	S	S	S
iso18	10	Arosurf 66 E10	N	N	N

55

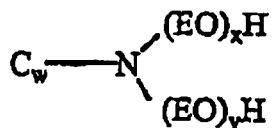
60

65

ES 2 269 409 T3

iso18	20	Arosurf 66 E20	N	S	S
18 (oleath)	10	Brij 97	N	S	S
18 (oleath)	20	Brij 98	NT	S	S
Otros tensioactivos no iónicos en la formulación de glifosato de IPA:			CL intra	CL epi	AA
Agrimul PG 2069 alquil-poliglucósido			N	N	N
Surfonic DNP 80 (PEG 8-dinonil-fenol)			N	N	N
Surfonic DNP 100 (PEG 10-dinonil-fenol)			NE	NE	S
Surfonic DNP 140 (PEG 15-dinonil-fenol)			NE	NE	S
Surfonic DNP 240 (PEG 24-dinonil-fenol)			NE	NE	S

Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



En Formulación de glifosato de IPA:

w	x+y	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
coco (8-16)	2	Ethomeen C/12	N	N	N
coco	5	Ethomeen C/15	N	N	N
coco	10	Ethomeen C/20	N	N	N
coco	15	Ethomeen C/25	N	N	N
sebo (16-18)	2	Ethomeen T/12	N	N	N
sebo	2	Armeen T12	N	N	N
sebo	5	Ethomeen T/15	N	N	N
sebo	10	Ethomeen T/20	N	N	N

50

55

60

65

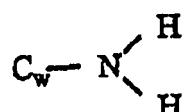
ES 2 269 409 T3

5	sebo	15	Ethomeen T/25	N	N	N
	estearilo (18)	50	Trymeen 6617	N	S	S

En Formulación de glifosato potásico:

10	coco (8-16)	2	Ethomeen C/12	NE	N	S
	coco	5	Ethomeen C/15	N	N	N
	sebo (16-18)	2	Armeen T12	N	N	S
15	sebo	5	Ethomeen T/15	NE	S	S

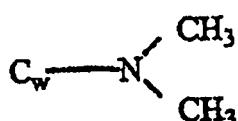
Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



En Formulación de glifosato de IPA

25	w	Nombre comercial:	CL intra	CL epi	AA
	sebo (16-18)	Armeen T	N	N	N

Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



En Formulación de glifosato de IPA:

40	w	Nombre comercial:	CL intra	CL epi	AA
	10	NA	N	N	N
	coco (8-16)	Armeen DMCD	N	N	N
45	sebo (16-18)	Armeen TMCD	N	N	N
	sebo	Armeen DMTD	N	N	N

50

55

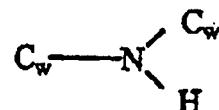
60

65

5 En Formulación de glifosato potásico:

W	Nombre comercial:	CL intra	CL epi	AA
coco (8-16)	Armeen DMCD	N	N	N
sebo (16-18)	Armeen DMTD	N	S	S

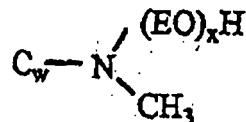
10 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



15 En Formulación de glifosato de IPA:

w	Nombre comercial:	CL intra	CL epi	AA
coco (8-16)1	Armeen 2C	N	N	NE
sebo (16-18)	Armeen 2T	N	N	S

20 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



25 En Formulación de glifosato de IPA:

w	x+y	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
estearilo (18)	7	NA	N	N	N
	22	Arosurf 66 E20	N	S	S

45

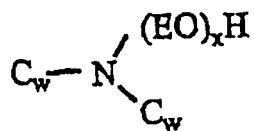
50

55

60

65

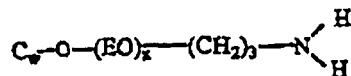
5 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



10 En Formulación de glifosato de IPA:

w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
coco (8-16)	5	NA	N	N	N
coco	10	NA	N	N	N
coco	15	NA	N	N	S
coco	20	NA	N	N	S
sebo (16-18)	5	NA	NE	S	S
sebo	10	NA	NE	S	S
sebo	15	NA	NE	S	S
sebo	20	NA	NE	S	S

30 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



35 En Formulación de glifosato de IPA:

w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
14-15	7	NA	N	N	NE
14-15	13	NA	NE	S	S
14-15	18	NA	NE	S	S

45

50

55

60

65

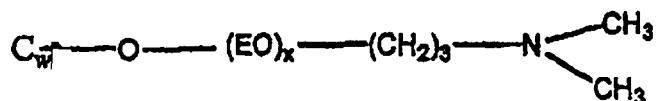
ES 2 269 409 T3

5	16-18	7	NA	N	N	NE
10	16-18	10	NA	N	N	NE
15	16-18	15	NA	NE	S	S
20	16-18	20	NA	NE	S	S

En Formulación de glifosato potásico :

w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
15	isotrideciloxi	5 Tomah E-17-5	N	N	N
20	14-15	7 NA	N	N	NE
25	14-15	13 NA	NE	S	S
30	14-15	18 NA	NE	S	S
35	16-18	7 NA	NE	S	S
40	16-18	10 NA	NE	S	S
45	16-18	15 NA	NE	S	S

Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



En Formulación de glifosato de IPA:

w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
40	14-15	13 NA	NE	S	S

45

50

55

60

65

5	En Formulación de glifosato potásico:					
w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA	
14-15	13	NA	NE	S	S	
14-15	18	NA	NE	S	S	
10	16-18	15	NA	NE	S	S
15	Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:					
20	$ \begin{array}{c} (\text{EO})_x\text{H} \\ \\ \text{C}_w - \text{N}^+ - (\text{EO})_y\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{X}^- $					
25	En Formulación de glifosato de IPA:					
w	x+y	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA	
coco (8-16)	2	Ethoquad C/12	N	N	NE	
30	coco	5	NA	N	N	NE
coco	5	Rewoquat CPEM	N	N	NE	
35	sebo (16-18)	2	Ethoquad T/12	N	N	N
sebo	5	NA	N	N	NE	
40	sebo	10	Ethoquad T/20	N	N	NE
sebo	15	Ethoquad 5/25	N	N	NE	
45	En Formulación de glifosato potásico:					
w	x+y	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA	
coco (8-16)	2	Ethoquad C12	NE	S	S	
coco	5	NA	NE	S	S	

50

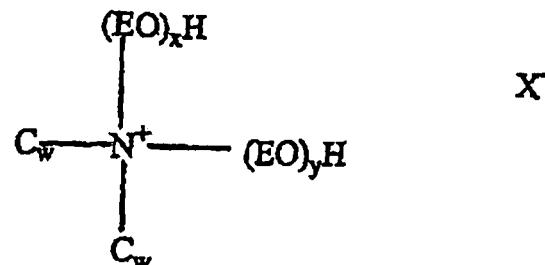
55

60

65

sebo (6-18)	5	Ethoquad T12	NE	S	S
-------------	---	--------------	----	---	---

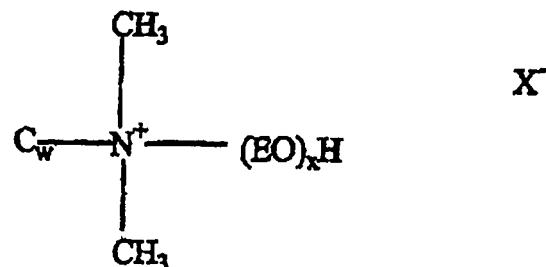
5
Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



20
En Formulación de glifosato de IPA:

w	x+y	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
sebo (6-18)	5	NA	NE	S	S
sebo	10	NA	NE	S	S
sebo	30	NA	N	N	N

25
Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
18	7	NA	NE	NE	S
18	22	NA	NE	NE	S

45

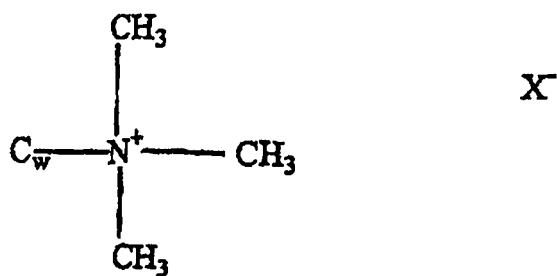
50

55

60

65

5 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



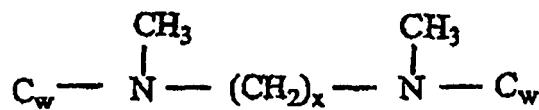
10 En Formulación de glifosato de IPA:

w	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
dodecilo (12)	Arquad C-50	N	N	N
sebo (16-18)	Arquad T-50	N	N	NE

15 En Formulación de glifosato potásico:

w	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
dodecilo(12)	Arquad C-50	NE	S	S
sebo (16-18)	Arquad T-50	NE	S	S

20 Tensioactivo catiónico que tiene la Fórmula:



25 En Formulación de glifosato de IPA:

w	X	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
10	2	Gemini 10-2-10	NE	NE	S
10	3	Gemini 10-3-10	NE	NE	S
10	4	Gemini 10-4-10	NE	NE	S
14	2	Gemini 14-2-14	NE	NE	S
14	3	Gemini 14-3-14	NE	NE	S

ES 2 269 409 T3

16	2	Gemini 16-2-16	NE	NE	S
Tensioactivo aniónico en formulación de glifosato de IPA:					
	Nombre	CL intra	CL epi	AA	
5	oleth-10-fosfato	N	N	S	
10	oleth-20-fosfato	N	N	S	
15	oleth-25-fosfato	N	N	S	
20	2-etilhexil-fosfato	N	N	N	
25	laureth-3-fosfato	N	N	N	
30	ácido palmítico	N	N	S	
35	ácido oleico	N	N	S	
40	ácido esteárico	N	N	S	
45	ácido caprílico	NE	NE	N	
50	alquilbencenosulfonato sódico	N	N	NE	
55	lauril-sulfato sódico	N	N	S	
60	arilo etoxilado fosfatado	N	N	N	
65	éster de fosfato, ácido libre	N	N	N	
	nonil-fenilo etoxilado fosfatado, ácido libre	N	N	N	
Tensioactivo anfótero en una formulación de glifosato de IPA:					
	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA	
50	Lecitina	N	S	S	
55	Velvetex® BC coco-betaína	N	N	N	

Tensioactivo fluorado en una formulación de glifosato de IPA:				
	Nombre comercial	CL intra	CL epi	AA
5	Fluorad® 135 yoduros de alquil-amonio cuaternario	N	N	N
10	Fluorad® 754 cloruros de alquil-amonio cuaternario	N	N	N
15	Fluorad® FC129 alquil-carboxilato de potasio fluorado	N	N	N
20	Fluorad® FC-171 alquil-alcoxilato fluorado	N	N	N
25	Fluorad® FC121 perfluoroalquil-sulfonatos de amonio	N	N	N
30	Fluowet PL SO ácido fosfínico fluorado/fosfínico	N	N	N
35	Mezclas de tensioactivo en formulación de glifosato de IPA:	CL intra	CL epi	AA
40	Hetoxol CA2/Ethomeen T/25	N	N	N
45	ST 8302/Ethoquad T/25	N	N	N
50	ST 8303/Ethoquad T/25	NE	S	S
55	Arosurf 66 E/10/Ethoquad T/25	NE	S	S
60	Arosurf 66 E20/Ethoquad T/25	NE	S	S
65	Arosurf 66 E20/Ethomeen T/25	NE	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/15	NE	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/20	S	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/25	S	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/30	NE	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/35	NE	S	S
	Hetoxol CS20/Ethomeen T/40	NE	S	S

ES 2 269 409 T3

	Hetoxol CS20/Trymeen 6617	N	S	S
5	Hetoxol CS20 + Duoquat T-50	NE	NE	N
	Hetoxol CS20 + Arquad C-50	NE	NE	S
10	Hetoxol CS20 + cloruro de lauril-colina	NE	NE	S
	Hetoxol CS25 + Ethomeen T25	S	S	S
15	Hetoxol CS15 + Ethomeen T25	NE	S	S
	Hetoxol CS20 + Ethomeen T20	S	S	S
	Hetoxol CS25 + Ethomeen T20	S	S	S
20	Hetoxol CS15 + cloruro de lauril-colina	NE	NE	S
	Brij 78 + Ethomeen T20	S	S	S
	Brij 78 + Ethomeen T25	S	S	S
25	Brij 78 + Ehoquad T20	S	S	S
	Brij 78 + Ehoquad T25	S	S	S
	Neodol 1- 9/Ethomeen T/25	N	N	N
30	Agrimul PG 2069/Ethomeen T/25	N	N	N
	Tergitol 15-S-9/Ethomeen T/25	N	N	N
35	Tergitol 15-S-12/Ethomeen T/25	N	N	N
	Tergitol 15-S-15/Ethomeen T/25	N	N	N
	Procol LA 10 + Ehoquad T25	NE	NE	N
40	Procol LA 12 + Ehoquad T25	NE	NE	N
	Procol La 15 + Ehoquad T25	NE	NE	S
45	Hetoxol C 520 + PEG 7 cloruro de dimetilamonio	NE	NE	S
	Hetoxol CS20 + PEG 22 cloruro de dimetilamonio	NE	S	S
	Plurafac A 38 + Ethomeen T25	S	S	S
50	Plurafac A 38 + Ehoquad T25	S	S	S
	Plurafac A38 +Ethomeen T20	S	S	S
	Plurafac A 38 + Ehoquad T20	S	S	S
55	Hetoxol CS20 + Gemini 10-2-10	NE	NE	S
	Hetoxol CS20 + Gemini 10-3-10	NE	NE	S
60	Hetoxol CS20 +Gemini 10-4-10	NE	NE	S

ES 2 269 409 T3

5	Hetoxol CS 20 +Gemini 14-2-14	NE	NE	S
10	Hetoxol CS 20 +Gemini 14-3-14	NE	NE	S
15	Ácido caprílico + Ethomeen T25	NE	NE	N
20	Ácido cáprico + Ethomeen T25	NE	NE	N
25	Ácido láurico + Ethomeen T25	NE	NE	N
30	Ácido mirísitico + Ethomeen T25	NE	NE	S
35	Ácido palmítico + Ethomeen T25	NE	NE	N
40	Ácido oleico + Ethomeen T25	NE	NE	N
45	Lecitina + Ethomeen T25	N	N	S
50	Lecitina + Ethoquad T25	N	N	S
55	Lecitina + Ethomeen T20	N	N	S
60	Lecitina + Ethoquad T20	N	N	S
65	Lecitina + Fluorad FC 754	N	N	S
	Lecitina + Hetoxol CS20	NE	S	S
	Lecitina + Hetoxol CS25	NE	S	S
	Fluowet PL 80 + Ethomeen T25	N	N	N
	Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-7	N	N	N
	Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-7	N	N	N
	Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-9	N	N	N
	Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-9	N	N	N
	Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-12	N	N	N
	Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-12	N	N	N
	Ethoquad C12 +Tergitol 15-S-15	N	N	N
	Ethoquad C12 + Arosurf 66 E10	NE	N	N
	Ethoquad T12 + Arosurf 66 E10	NE	N	

Mezclas de tensioactivos en formulación de glifosato potásico	CL intra	CL epi	AA
Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-7	NE	S	S
Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-7	NE	S	S
Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-9	NE	S	S
Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-9	NE	S	S
Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-12	NE	S	S
Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-12	NE	S	S
Ethoquad C12 + Tergitol 15-S-15	NE	S	S
Ethoquad T12 + Tergitol 15-S-15	NE	S	S
Ethoquad C12 + Arosurf 66 E10	NE	S	S
Ethoquad T12 + Arosurf 66 E10	NE	S	S

C_w es un grupo alquilo que tiene w átomos de carbono

X⁻ es un anión cloruro

EO es óxido de etileno

AA es un agregado anisotrópico

CL intra es cristal líquido intracuticular

CL epi es cristal líquido epicuticular

S es sí

N es no

NE es no ensayado

NA es no aplicable (es decir, sin nombre comercial).

Un herbicida especialmente preferido es la N-fosfonometilglicina (glifosato), una sal, aducto o éster de la misma, o un compuesto que se convierte en glifosato en tejidos de plantas o que proporcionan el ion glifosato de otra forma. Las sales de glifosato que se pueden usar de acuerdo con esta invención se resumen en la patente de EE.UU. nº 4.405.531, la cual se incorpora por referencia en el presente documento. Las sales de glifosato en general están compuestas de metales alcalinos, halógenos, aminas orgánicas o amonio, e incluyen, pero no se limitan, las siguientes. Las sales de mono, di o tri metal alcalino de potasio, litio y sodio. Las sales de metales alcalinotérreos de calcio, magnesio y bario. Sales de otros metales incluyendo cobre, manganeso, níquel y cinc. Las sales de mono, di y trihaluro de flúor, cloro, bromo y yodo. Sales de monoamonio, alquil y fenilamonio, incluyendo las formas mono, di y tri, que comprenden amonio, metilamonio, etilamonio, propilamonio, butilamonio y anilina. Sales de alquilamina, incluyendo las formas mono-, di- y tri-, que comprenden metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, metilbutilamina, estearilamina y sebo-amina. Sales de alquenilamina basadas en etileno, propileno o butileno. Sales de amina orgánica cíclica que incluyen piridina, piperidina, morfolona, pirrolidona y picoleno. Sales de alquilsulfonio de metilsulfonio, etilsulfonio, propilsulfonio, y butilsulfonio. Otras sales que incluyen sulfoxonio, metoximetilamina y fenoxietilamina. Las sales de glifosato preferidas incluyen las de potasio (formas mono-, di- y tri-), sodio (formas mono-, di- y tri-), amonio, trimetilamonio, isopropilamina, monoetanolamina y trimetilsulfonio.

ES 2 269 409 T3

Puesto que los derivados herbicidas de la N-fosfonometilglicina más importantes son algunas de sus sales, las composiciones de glifosato útiles en la presente invención se describirán con más detalle respecto a dichas sales. Estas sales son conocidas e incluyen sales de amonio, IPA, metal alcalino (tal como las sales de mono, di y tripotasio), y trimetilsulfonio. Las sales de N-fosfonometilglicina son importantes en el comercio en parte debido a que son solubles en agua. Las sales listadas inmediatamente antes son muy solubles en agua, y por lo tanto permiten soluciones muy concentradas que se pueden diluir en el sitio de uso. De acuerdo con el método de esta invención relacionado con el herbicida glifosato, se aplica una solución acuosa que contiene una cantidad de glifosato eficaz como herbicida y otros componentes de acuerdo con la invención, al follaje de las plantas. Dicha solución acuosa se puede obtener por dilución de una solución concentrada de sal de glifosato con agua o disolución dispersión en agua de una formulación seca de glifosato (es decir, granular, polvo, comprimido o briqueta).

Los productos químicos exógenos deben aplicarse a las plantas con una tasa suficiente para dar el efecto biológico deseado. Normalmente las tasas de aplicación se expresan como la cantidad de producto químico exógeno por unidad de área tratada, por ejemplo, gramos por hectárea (g/ha). Qué constituye un "efecto deseado" varía de acuerdo con los patrones y la práctica de los que investigan, desarrollan, comercializan y usan una clase específica de productos químicos exógenos. Por ejemplo, en el caso de un herbicida, la cantidad aplicada por unidad de área para dar un 85% de represión de una especie de planta medida por la reducción del crecimiento o la mortalidad, a menudo se usa para definir una tasa comercialmente eficaz.

La eficacia herbicida es uno de los efectos biológicos que se pueden potenciar mediante esta invención. La "eficacia herbicida" tal como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier medición observable de la represión del crecimiento de la planta, que puede incluir una o más de las acciones (1) matar, (2) inhibir el crecimiento, reproducción o proliferación, y (3) eliminar, destruir, o disminuir de otra forma la aparición y actividad de plantas.

Los datos de eficacia herbicida expuestos en el presente documento describen "inhibición" como un porcentaje siguiendo un procedimiento convencional en la técnica que refleja una evaluación visual de la mortalidad y reducción de crecimiento de la planta comparado con las plantas no tratadas, hecho por técnicos especialmente entrenados para hacer y registrar dichas observaciones. En todos los casos, un solo técnico hace todas las evaluaciones del porcentaje de inhibición en cualquiera de los experimentos o ensayos. Dichas mediciones se basan y son publicadas regularmente por la empresa Monsanto en su comercio herbicida.

La selección de las tasas de aplicación que son biológicamente eficaces para un producto químico exógeno específico depende de la habilidad del científico agrícola normal. Los expertos en la materia reconocerán también que las condiciones individuales de la planta, las condiciones de tiempo y crecimiento, así como el producto químico exógeno específico y la formulación del mismo seleccionados, afectará a la eficacia lograda cuando se pone en práctica esta invención. Las tasas de aplicación útiles para los productos químicos exógenos usados pueden depender de todas las condiciones anteriores. Respecto al uso del procedimiento de esta invención para el herbicida glifosato, se conoce mucha información sobre las tasas de aplicación adecuadas. Dos décadas de uso del glifosato y los estudios publicados relacionados con dicho uso han proporcionado abundante información a partir de la cual un técnico en la represión de malas hierbas puede seleccionar las tasas de aplicación de glifosato que son eficaces como herbicida en las especies particulares en las etapas de crecimiento particulares, en las condiciones medioambientales particulares.

Las composiciones herbicidas de glifosato o derivados del mismo se usan para controlar una variedad muy amplia de plantas de todo el mundo. Dichas composiciones se pueden aplicar a una planta en una cantidad eficaz como herbicida y pueden controlar eficazmente una o más especies de plantas de uno o más de los siguientes géneros sin restricción: *Abutilon, Amaranthus, Artemisia, Asclepias, Avena, Axonopus, Borreria, Brachiaria, Brassica, Bromus, Chenopodium, Cirsium, Commelina, Convolvulus, Cynodon, Cyperus, Digitaria, Echinochloa, Eleusine, Elymus, Equisetum, Erodium, Helianthus, Imperata, Ipomoea, Kochia, Lolium, Malva, Oryza, Ottochloa, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phragmites, Polygonum, Portulaca, Pteridium, Pueraria, Rubus, Salsola, Setaria, Sida, Sinapis, Sorghum, Triticum, Typha, Ulex, Xanthium, y Zea.*

Las especies particularmente importantes para las que se usan las composiciones de glifosato se ejemplifican sin limitación con las siguientes:

55

Anuales de hoja ancha:

malvavisco (*Abutilon teophrasti*),

60

bledo (*Amaranthus spp.*)

tabaquillo (*Borreria spp.*)

65

colza, cánola, mostaza india, etc. (*Brassica spp.*)

clavelillo (*Commelina spp.*)

ES 2 269 409 T3

- alfileres de pastor (*Erodium spp.*)
girasol (*Helianthus spp.*)
5 dondiego de día (*Ipomoea spp.*)
kochia (*Kochia scoparia*)
10 malva (*Malva spp.*)
trigo sarraceno, polígono anfibio, etc. (*Polygonum spp.*)
verdolaga (*Portulaca spp.*)
15 cardo ruso (*Salsola spp.*)
sida (*Sida spp.*)
mostaza silvestre (*Sinapis arvensis*)
20 cadillo (*Xanthium spp.*).

Anuales de hoja estrecha:

- 25 avena loca (*Avena fatua*)
grama (*Axonopus spp.*)
30 zacate (*Bromus tectorum*)
pasto de cuaresma (*Digitaria spp.*)
mijo de los arrozales (*Echinochloa crus-galli*)
35 pata de gallo (*Eleusine indica*)
raigrás anual (*Lolium multiflorum*)
40 arroz, (*Oryza sativa*)
ottochloa (*Ottochloa nodosa*)
hierba bahía (*Paspalum notatum*)
45 alpiste (*Phalaris spp.*)
cola de zorro (*Setaria spp.*)
50 trigo (*Triticum aestivum*)
maíz (*Zea mays*)

Perennes de hoja ancha:

- 55 artemisia (*Artemisia spp.*)
asclepias (*Asclepias spp.*)
60 cardo cundidor (*Cirsium arvense*)
correhuela menor (*Convolvulus arvensis*)
65 kudzu (*Pueraria spp.*)

ES 2 269 409 T3

Perennes de hoja estrecha:

- brachiaria (*Brachiara spp*)
- 5 grama común (*Cynodon dactylon*)
- chufa (*Cyperus esculentus*)
- 10 castañuela (*C. rotundus*)
- grama de las boticas (*Elymus repens*)
- 15 carrizo (*Imperata cylindrica*)
- raigrás perenne (*Lolium perenne*)
- pasto de Tanzania (*Panicum maximum*)
- 20 coste (*Paspalum dilatatum*)
- cañeta (*Phragmites spp.*)
- sorgo (*Sorghum halepense*)
- 25 juncos (*Typha spp.*)

Otras perennes:

- 30 cola de caballo (*Equisetum spp.*)
- helecho común (*Pteridium aquilinum*)
- 35 zarzamora (*Rubus spp.*)
- aulaga (*Ulex europaeus*).

Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención, relacionado con el herbicida glifosato, puede ser útil en 40 cualquiera de las especies anteriores.

La eficacia en ensayos en invernadero, normalmente con tasas de producto químico exógeno menor que las habitualmente eficaces en este campo, es un indicador que prueba la coherencia del rendimiento en el campo con tasas de uso normales. Sin embargo, incluso la composición más prometedora a veces no presenta el rendimiento potenciado 45 en los ensayos de invernadero individuales. Como se ilustra en los ejemplos el presente documento, surge un patrón de potenciación de una serie de ensayos de invernadero; cuando se identifica este patrón, es una prueba sólida de la potenciación biológica que será útil en el campo.

Las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a plantas por pulverización usando cualquier medio 50 convencional para pulverizar líquidos, tal como inyectores de pulverización, atomizadores o similares. Las composiciones de la presente invención se pueden usar en técnicas agrícolas de precisión, en las que se usa un aparato para variar la cantidad de producto químico exógeno aplicado a diferentes partes de un campo, dependiendo de variables tales como las especies de plantas particulares presentes, composición del suelo, y similares. En una realización de dichas técnicas, se puede usar un sistema de posicionamiento global con el aparato de pulverización para aplicar la 55 cantidad deseada de la composición a diferentes partes de un campo.

En el momento de aplicación a las plantas la composición preferiblemente se diluye suficiente para pulverizar fácilmente usando equipamiento de pulverización agrícola convencional. Las tasas de aplicación preferidas para la 60 presente invención varían dependiendo de una serie de factores, incluyendo el tipo y concentración de principio activo y las especies de plantas implicadas. Las tasas útiles para aplicar una composición acuosa al follaje de un campo está en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 1.000 litros por hectárea (l/ha) mediante aplicación por pulverización. Las tasas de aplicación preferidas para las soluciones acuosas están en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 l/ha.

65 Los tejidos vivos de la planta deben absorber muchos productos químicos exógenos (incluyendo el herbicida glifosato) y translocarlos dentro de la planta con el fin de producir el efecto biológico deseado (p. ej., herbicida). Por lo tanto, es importante que la composición herbicida no se aplique de forma que dañe e interrumpa en exceso el funcionamiento normal del tejido local de la planta demasiado rápido de modo que se reduzca la translocación.

ES 2 269 409 T3

Sin embargo, dicho grado limitado de daño local puede ser insignificante, o incluso beneficioso en su impacto en la eficacia biológica de algunos productos químicos exógenos.

Se ilustra un gran número de composiciones en los siguientes Ejemplos. Muchas composiciones concentradas de glifosato han proporcionado suficiente eficacia herbicida en ensayos en invernaderos para garantizar el ensayo en el campo en una amplia variedad de especies de malas hierbas en una variedad de condiciones de aplicación.

Las composiciones de pulverización de los Ejemplo 1-70 contenían un producto químico exógeno, tal como sal de glifosato potásico, además de los ingredientes excipientes listados. La cantidad de producto químico exógeno se seleccionó para proporcionar la tasa deseada en gramos por hectárea (g/ha) cuando se aplicaron en un volumen de pulverización de 93 l/ha. Se aplicaron diferentes tasas de producto químico exógeno para cada composición. Por lo tanto, salvo donde se indica lo contrario, cuando se ensayaron las composiciones de pulverización, la concentración del producto químico exógeno varió en proporción directa con la tasa de producto químico exógeno, pero la concentración de los ingredientes excipientes se mantuvo constante a lo largo de las diferentes tasas de producto químico exógeno.

Las composiciones concentradas se ensayaron por dilución, disolución o dispersión en agua para formar composiciones de pulverización. En estas composiciones de pulverización preparadas a partir de concentrados, la concentración de los ingredientes excipientes varió con la del producto químico exógeno.

En los siguientes Ejemplos ilustrativos de la invención, se llevaron a cabo ensayos en invernadero y en campo para evaluar la eficacia herbicida relativa de las composiciones de glifosato. Las composiciones incluidas con propósitos comparativos incluían las siguientes:

Composición 139: que consiste en sal de glifosato de IPA 570 g/l en solución acuosa sin tensioactivo añadido.

Composición 554: que consiste en sal de glifosato potásico 725 g/l en solución acuosa sin tensioactivo añadido.

Composición 754: que consiste en sal de glifosato de IPA al 50% en peso en solución acuosa, junto con tensioactivo. Esta formulación la vende la empresa Monsanto con la marca registrada ROUNDUP ULTRAMAX®.

Composición 360: que consiste en sal de glifosato de IPA al 41% en peso en solución acuosa, junto con tensioactivo. Esta formulación la vende la empresa Monsanto con la marca registrada ROUNDUP ULTRA®.

Composición 280: que consiste en 480 g de e.a./l de sal de glifosato de IPA en solución acuosa, junto con tensioactivo de éteramina etoxilada 120 g/l (M121).

Composición 560: que consiste en 540 g de e.a./l de sal de glifosato potásico en solución, junto con tensioactivo de éteramina etoxilada 135 g/l (M121).

Composición 553: que consiste en 360 g de e.a./l de sal de glifosato de IPA en solución, junto con tensioactivo cuaternario etoxilado basado en seboamina con EO-25 111 g/l, polioxietilen 10 EO-cetil-éter 74 g/l y óxido de miristil-dimetil-amina 12 g/l.

Composición 318: que consiste en 487 g de e.a./l de sal de glifosato potásico en solución acuosa, junto con alcohol ceteh(2PO)(9EO) alcoxilado 65 g/l, (10EO)-sebo-amino etoxilada 97 g/l y n-octilamina 85 g/l.

Composición 765: que consiste en 472 g de e.a./l de sal de glifosato potásico en solución acuosa, junto con cocoamina 5EO 117 g/l, iso-estearil-10EO 52 g/l y cocoamina 13 g/l.

Se usaron diferentes excipientes patentados en las composiciones de los Ejemplos. Se pueden identificar como sigue:

55

60

65

Ref.	Nombre comercial	Fabricante	Descripción química
1816E	1816E15PA		(C16-18)O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₅ (CH ₂) ₃ NH ₂
AE10	Arosurf 66 E-10	Witco	Alquilo ramificado-etoxilado 10EO
AGN68	DF 68(89)	Agnique	Desespumante de silicona
APG67	APG 2067		Alquil-poliglucósido grupo alquilo C8-10 y 1,7 grupos glucosa
APG69	APG 2069		Alquil-poliglucósido grupo alquilo C8-10 y 1,6 grupos glucosa
AR41	Arphos HE-6641	Witco	Ácido fosfórico C4EO3
ARMC	Armeen C		Mezcla alquil-(coco)-amina C8-16 primaria
ARO66	Arosurf 66 E10	Witco	PEG-20 éter de isoestearilo
ARQ27	Arquad T-27w		solución al 27% de cloruro de sebo-trimetilamonio
ARQ37	Arquad 1237W		Cloruro de cocotrimetilamonio (al 37% en agua)
ARQ50	Arquad C-50	Akzo	Cloruro de coco-trimetilamonio
B1A	B-2050-01A		alcohol lineal C16-18 etoxilado 9,4 EO
B1B	B-2050-01B		alcohol lineal C16-18 alquiloxilado 9,4 EO + 2,2 PO
B1C	B 2050-01C		alcohol lineal C16-18 alquiloxilado 9,4 EO+ 4,2 PO
B1F	B 2050-01F		alcohol lineal C16-18 alquiloxilado 9,6 EO + 4,4 PO
BRI35	Brij 35		Éter de laurilo etoxilado (23EO)

ES 2 269 409 T3

5	BR156	Brij 56		Éter de cetilo polioxietilenado (10EO)
10	BRI58	Brij 58		Éter de cetilo polioxietilenado (20EO)
15	BR178	Brij 78		Éter de estearilo etoxilado (20EO)
20	CETAC			Cloruro de cetil-trimetilamonio
25	DUO50	Duoquat T-50	Akzo	Sal de alquildiamina cuaternaria
30	EA175		Tomah	Éteramina EO
35	ED175		Tomah	Di-éteramina EO
40	EMC42	Emcol CC42	Witco	Polipropilenglicol-40 cloruro de dietilamonio
45	EMUL	Emulgin L	Cognis	Cetereth 2 propoxilato 9 etoxilato
50	ETH12	Ethomeen C12	Akzo	Cocoamina etoxilada 2EO
55	ETH15	Ethomeen T/15	Akzo	Seboamina etoxilada 5EO
60	ETH25	Ethomeen T/25	Akzo	Cloruro de amonio cuaternario de sebo etoxilado 15EO
65	EXPOA	EXP B 2030-A		Coco-15EO-benilo cuaternario
	EXPOB	EXP B 2030-B		Sebo-15EO-benilo cuaternario
	EXPOC	EXP B 2030-C		N,N-C16-dimetil-14EO-benilo cuaternario
	EXP86	Experimental 5880-86B		alcohol C16-18 propoxilado 10,4 PO
	GEN2	Genamin T200NF 01/37-2	Clariant AV	Alquilamina monoetoxilada C18NMe(EO)7H
	GEN3	Genamin T200NF 01/37-3	Clariant AV	Alquilamina monoetoxilada C18NMe(EO)15H

5	GEN4	Genamin T200NF AV 01/37-4	Clariant	Alquilamina monoetoxilada C18NMe(EO)23H
10	HET20	Hetoxol CS20		Éter C16-C18 etoxilado (20EO)
15	INT00	Intermediate 1 RF 8000	Witco	Éster fosfato de tridecanol + 4 EO (C13)O(CH ₂ CH ₂) ₄ (PO(OH ₂))
20	L770	SilwetL-77	Witco	hepametil-trisiloxane 7EO-metil-éter
25	LF700	Plurafac LF700	BASF	Alquilo C16-C18 alcoxilado
30	M117	MON 59117		Éteramina etoxilada
35	M121	MON 58121 Surfonic AGM550	Huntsman	(C12-14)O(CHCH ₃ CH ₂)O-(CHCH ₃ CH ₂)N (EO) _x (EO) _y x+y = 5
40	M128	MON78128		Formulación de monoetanolamina glifosato 480 g de e.a./l y M121 120 g/l
45	M368	MON 78368		Formulación de glifosato de IPA 357 g de e.a./l con EMUL 57 g/l, seboamina etoxilada (10EO) 85 g/l y n-octilamina 57g/l.
50	M619	MON68619		Formulación de glifosato de IPA 360 g de e.a./l con ETH25 70 g/l, BRI56 46 g/l y CETAC 23 g/l
55	M620	MON68620		Formulación de glifosato de IPA 360 g de e.a./l con ETH25 83 g/l, BRI56 56 g/l y CETAC 27 g/l
60	MPE01	MPEAE		EO-éteramina

55

60

65

ES 2 269 409 T3

5	MT13	M-T4513-2	Tomah	C14-15 éteramina dimetilada 13EO
10	NEO25	Neo 25-9		Alcohol etoxilado con C12-15 hidrófobo y 9 EO
15	NO13	Nopar13	Exxon	Parafina normal
20	OA		Fluka	Octilamina
25	PG069	APG-2069	Agrimul APG	alquiléter C9-C11 glucósido
30	S01			Hexadecil-eincosa(óxido de etileno) dimetilamina
35	S02			Hexadecil-deca(óxido de etileno)- 3-amino-propil-1-amina
40	S03			Hexadecil/octadecil(óxido de propileno)-nona(óxido de etileno)- dimetilamina
45	S04			Sebo-di(óxido de propileno)- nona(óxido de etileno)- dibutilamina
50	S05			Sebo-di(óxido de propileno)- nona(óxido de etileno)-3'-amino- propilamina.
55	S06			Sebo-di(óxido de propileno)- nona(óxido de etileno)-N-metil- glucamina
60	S07			Hexadecil-penta(óxido de propileno)-eicosa(óxido de etileno)-dimetilamina
	S08			Tridecil-hexa(óxido de etileno)- tri(óxido de propileno)- dimetilamina
	S09			N-metiloctadecilamino-glucitol
	S10			Hexadecil-eicosa(óxido de etileno) dimetilamina

ES 2 269 409 T3

S11			Hexadecil-eicosa(óxido de etileno) Tris
S12			Hexadecil-eicosa(óxido de etileno) metilamina
S13			Hexadecil-deca(óxido de etileno)-N-metil-glucamina
S14			1-desoxi-1-(octadecilamino)-D-glucitol
S15			Sebo-di(óxido de propileno)-nona(óxido de etileno)-N-metil-glucamina
S16			N-dodecilglucamina
S17			N-metiloctadecilamina-glucitol
S18			N,N-dimetiloctadecil-glucitol-cloro-amino cuat.
S19			Alcohol cetílico etoxilado
S20			N-metildodecilmamino-glucitol
S21			N,N-dimetildodecilmamino-glucitol-cloro-amino cuat.
S22			10 EO éster fosfato de isotridecilo (60% monoéster)
S23			n-hexil-glucamina
S24			n-dodecil-glucamina
S39			Eicosano-1,20-bis(cloruro de trimetilamonio)
S40			Dodecano-1,12-bis(cloruro de trimetilamonio)
S41			Hexadecano-1,16-bis(cloruro de trimetilamonio)
S42			N,N-octilglucitol -1,3-propano
S43			N,N-dodecilmglucitol-1,3-propano

60

65

5	S44		N,N-hexilglucitol-1,3-propano
10	S45		N,N'-dioctil-1,3-diamino-propano octa(óxido de etileno)
15	S46		N,N'-didodecil-1,3- diaminopropano eicosa(óxido de etileno)
20	S47		N,N'-didecil-1,3-diaminopropano deca(óxido de etileno)
25	S48		N,N'-didecil-1,3-diaminopropano octadeca (óxido de etileno)
30	S49		N,N'-didodecil-1,3- diaminopropano deca(óxido de etileno)
35	S50		N,N'-didodecil-1,3- diaminopropano eicosa(óxido de etileno)
40	S51		Dodecil-tetra (óxido de etileno) Tris
45	S52		Tris(hidroximetil),N- dodecilmaminometano
50	S53		Dodecil-tetra(óxido de etileno) dimetil amina
55	S54		Hexadecil-deca(óxido de etileno) dimetilamina
60	S55		Cloruro de dodecil-tetra(óxido de etileno)-trimetilamonio
	S56		Cloruro de hexadecil-deca(óxido de etileno)-trimetilamonio
	S57		Cloruro de hexadecil-eicosa(óxido de etileno)-trimetilamonio
	S58		Alquilamina monoetoxilada C18NMe(EO)7,5H

5	S59		Alquilamina monoetoxilada C18NMe(EO)11H
10	S60		N-metildodecilamino-glucitol
15	S61		Alcohol cetílico etoxilado (10EO)
20	S62		Hexadecil-deca(óxido de etileno)-tris
25	S65		Octilamino-glucitol
30	S66		Dodecil-tetra(óxido de etileno)-metil amina
35	S67		Hexadecil-deca(óxido de etileno)metilamina
40	S68		Hexadecil-eicosa(óxido de etileno)metilamina
45	S71		Cloruro de bis-[N-hexadecil-deca(óxido de etileno)-propilen]-diamonio
50	S72		Cloruro de bis-[N-hexadecil-eicosa(óxido de etileno)-propilen]-diamonio
55	S73		3-(N-dodecil-metilamino)-1,2-propanodiol-penta(óxido de etileno)
60	S74		3-(N-dodecil-metilamino)-1,2-propanodiol-deca(óxido de etileno)
	S75		3-(N-metil)-octadecilamino-1,2-propanodiol-penta(óxido de etileno)
	S76		3-(N-metil-octadecilamino)-1,2-propanodiol-deca(óxido de etileno)
	S77		Hexadecil/octadecil-di(óxido de propileno)-nona(óxido de etileno)-dimetilamina

ES 2 269 409 T3

5	S78		1-hidroxi-3-(N-metil-octadecilamino)-propan-2-ol-penta(óxido de etileno)
10	S79		1-hidroxi-3-(N-metil-octadecilamino)-propan-2-ol-nona(óxido de etileno)
15	S80		1-hidroxi-3-(N-metil-dodecilamino)-propan-2-ol-penta(óxido de etileno)
20	S81		Hexadecil-deca(óxido de etileno)-hidroxietilen-amina
25	S82		Hexadecil-deca(óxido de etileno)-2'-metilamino-etilen-N-metil-amina
30	S83		Hexadecil-deca(óxido de etileno)-2'-dimetilamino-etilen-N-metilamina
35	S84		Hexadecil-deca(óxido de etileno)-3'-amina-2'-hidroxipropilamina
40	S85		Metil-estearil-amina etoxilada 7,5EO
45	S86		Metil-estearil-amina etoxilada 5,9EO
50	S87		Metil-estearil-amina etoxilada 11EO
55	S88		(C ₄ H ₉) ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂
	S89		(C ₄ H ₉) ₂ N(CH ₂) ₃ NMe ₂
	S90		(C ₄ H ₉) ₂ N+(I-)(CH ₂) ₃ N+Me ₃ (I-)
	S91		Eicosa(óxido de etileno)hexadecil-N,N-dimetilamina

60

65

ES 2 269 409 T3

	S92			Sebo-eicosa(óxido de etileno)-dimetilamina
5	S93			Sebo-pentacosa(óxido de etileno)-dimetilamina
10	S94			Sebo-eicosa(óxido de etileno)-Tris
15	S95			Sebo-pentacosa(óxido de etileno)-Tris
20	S96			deca(óxido de etileno)hexadecil-N,N-dimetilamina
25	S97			deca(óxido de etileno)eicosil-N,N-dimetilamina
30	S98			hexadecil-eicosa(óxido de etileno)-N-metil-dodecilamina
35	S99			Bis-(coco-amino)-eicosa(óxido de etileno)
40	S100			3-seboamino-1,2-propanodiol-pentadeca(óxido de etileno)
45	S101			3-seboamino-1,2-propanodiol-trieicosa(óxido de etileno)
50	S102			3-seboamino-1,2-propanodiol-heptaeicosa(óxido de etileno)
55	S103			3-cocoamino-1,2-propanodiol-trieicosa(óxido de etileno)
	S104			3-cocoamino-1,2-propanodiol-triaconta(óxido de etileno)
	SC85	SC1485	Albermarle	Óxido de miristil-dimetilamina 8
	SUR10	Surfonic L12-10	Huntsman	Alcohol etoxilado C10-12 10 EO
	SUR12	Surfonic L12-12	Huntsman	Alcohol etoxilado C10-12 12 EO

ES 2 269 409 T3

5	SUR50	Surfonic AGM-50	Huntsman	Alquil-éteramina
10	SUR6	Surfonic L12-6	Huntsman	Alcohol etoxilado C10-12 6 EO
15	SUR9	Surfonic TDA-9	Huntsman	Alcohol de tridecilo 9 EO
20	T003A	B-1910-03A		Seboamina + 10EO
25	T003B	B-1910-03B		Seboamina + 15EO
30	T003C	B-1910-03C		Seboamina + 20EO
35	T003D	B-1910-03D		Seboamina + 25EO
40	T003E	B-1910-03 E		Seboamina + 30EO
45	T23E2	T23E1PAE2	Tomah	Éteramina con un alcohol lineal C12-13 hidrófobo con 1 EO y 2 EO en la amina C12-13O(OCH ₂ CH ₂)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(EO)x(EO)y x=y=2
50	T23E5	T23E1PAE5	Tomah	Éteramina con un alcohol lineal C12-13 hidrófobo con 1 EO y 5 EO en la amina C12-13O(OCH ₂ CH ₂)CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(E O)x(EO)y x=y=5
55	TAM12	Tomadol 25-12		Alcohol C12-C15 etoxilado (11,9 EO)
60	TED5	E-D-17-5	Tomah	C13O(CH ₂) ₃ N(EO)X(CH ₂) ₃ N(EO) y (EO)z x+y+z=5
	TER9	Tergitol 15 S-9		Alcohol secundario C11-15 etoxilado (9EO)
	TPA0E	DPA-400E	Tomah	Polietilenglicol 400 convertido en una diéteramina (NH ₂)(CH ₂) ₃ O(CH ₂ CH ₂) _n (CH ₂) ₃ -(NH ₂)

5	TPAE6	NDPA-14-E6	Tomah	hexametilendiol convertido en una di-éteramina simétrica y etoxilada con 6 EO (Tomah NDPA con 6 EO)
10	TQ14	Q14-M3	Tomah	cloruro de trimetilisodecilogipropilamina (éteramina cuaternaria)
15	TQ17	Q17-M3	Tomah	cloruro de trimetilisotridecilogipropilamina (éteramina cuaternaria)
20	VAR02	Varonic K-202	Witco	coco-amina etoxilada 2EO
25	VAR05	Varonic K-205	Witco	coco-amina etoxilada 5EO
30	WEX5	Experimental B1910-5	Witco	N-dedecioxipropil-1,3-diaminopropano 3,4 EO
35	WEX6	Experimental B1910-6	Witco	N-dedecioxipropil-1,3-diaminopropano 6,1 EO
40	WEX7	Experimental B1910-7	Witco	N-dedecioxipropil-1,3-diaminopropano 9,5 EO
45	WIT05	Witcamine TAM 105	Witco	Sebo-amina etoxilada 10 EO
50	WIT305	Witcamine TAM 305	Witco	Coco-amina 5 EO
55	WIT60	Witcamine TAM 60		Sebo-amina etoxilada 6 EO
60	WIT80	Witcamine TAM 80	Witco	Sebo-amina etoxilada 8 EO

Salvo que se indique lo contrario, las composiciones de pulverización acuosas se prepararon mezclando el tensioactivo con la cantidad adecuada de glifosato potásico añadido en forma de una solución al 47,5% en peso de e.a. La composición se puso en un baño de agua de 55°C a 60°C durante aproximadamente 30 minutos hasta que se obtuvo una solución homogénea transparente. En algunas composiciones el tensioactivo se fundió antes de la mezcla.

Se usó el siguiente procedimiento para ensayar las composiciones de los Ejemplos, para determinar la eficacia herbicida, excepto cuando se indique lo contrario.

Se plantaron semillas de las especies de plantas indicadas en macetas de 88 mm² en una mezcla de tierra que se esterilizó previamente y se fertilizó previamente con fertilizante de liberación lenta 14-14-14 NPK con una tasa de 3,6 kg/m³. Las macetas se pusieron en un invernadero con sub-riego. Aproximadamente una semana después de salir, los plantones se adelgazaron según fuera necesario, incluyendo la eliminación de cualesquier plantas no sanas o anormales, para crear una serie uniforme de macetas de ensayo.

Las plantas se mantuvieron en el invernadero durante la duración del ensayo, donde recibían un mínimo de 14 horas de luz diarias. Si la luz natural era insuficiente para lograr el requisito diario, se usó luz artificial con una intensidad de aproximadamente 475 microeinsteins para completar la diferencia. Las temperaturas de exposición no se controlaron

ES 2 269 409 T3

con precisión pero estaban en una media de aproximadamente 29°C durante el día y aproximadamente 21°C durante la noche. Las plantas se sub-regaron a lo largo del ensayo para asegurar los niveles de humedad del suelo adecuado.

Se asignaron diferentes tratamientos a las macetas en un diseño de experimento totalmente aleatorio con 6 reproducciones. Se dejó un grupo de macetas sin tratar como referencia frente al cual después se podían evaluar los efectos de los tratamientos.

La aplicación de las composiciones de glifosato se hizo por pulverización con un tren pulverizador equipado con un inyector 9501 calibrada para suministrar un volumen de pulverización de 93 litros por hectárea (l/ha) a una presión de 165 kilopascales (kPa). Después del tratamiento, las macetas se devolvieron al invernadero hasta estar listas para la evaluación.

Los tratamientos se hicieron usando composiciones acuosas diluidas. Estas se podían preparar como composiciones de pulverización directamente a partir de sus ingredientes o por dilución con agua o composiciones concentradas preformuladas.

Para evaluar la eficacia herbicida, todas las plantas en el ensayo las examinó un sólo técnico habituado, que registró el porcentaje del control, una medición visual de la eficacia de cada tratamiento comparado con las plantas sin tratar. El 0% del control indica que no hay efecto, y el 100% del control indica que todas las plantas murieron completamente.

Los valores del % del control registrados representan la media de todas las reproducciones de cada tratamiento.

Ejemplo 1

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 1a.

TABLA 1a

Comp.	Sal		Componente 1	g/l	Componente 2	g/l
664A5A	K	540	M121	135,02		
687A1J	K	540	M121	101,26	S23	33,75
687B8S	K	540	M121	89,92	S23	44,96
687C8L	K	540	M121	67,50	S23	67,50
688D3F	K	540	M121	101,27	S24	33,76
688E2M	K	540	M121	89,91	S24	44,96
688F9O	K	540	M121	67,51	S24	67,51
360		360				
754		445				

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 1a y composiciones comparativas 139, 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 1b y 1c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 1b
% de control de ABUTH

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha
139	16,7	40,0	61,7	73,3
554	9,2	30,0	47,5	60,0
360	66,7	71,7	92,7	96,3
664A5A	35,0	42,5	74,2	86,8
687A1J	21,7	40,0	55,0	82,5
687B8S	21,7	31,7	73,3	78,3
687C8L	15,8	43,3	68,3	70,0
688D3F	26,7	36,7	60,0	68,3
688E2M	18,3	43,3	51,7	73,3
688F9D	10,0	31,7	49,2	76,7
754	58,3	61,7	83,3	89,3

TABLA 1c
% de control de ECHCF

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha
139	12,5	43,3	44,2	65,8
554	6,7	26,7	50,0	53,3
360	79,2	90,0	99,2	99,2
664A5A	65,0	83,3	97,0	98,3
687A1J	60,0	81,7	88,2	99,2
687B8S	53,3	75,0	90,7	97,8
687C8L	55,8	70,0	87,5	97,7
688D3F	63,3	81,7	96,2	98,7
688E2M	60,0	80,8	96,2	93,3
688F9D	61,7	75,0	93,8	98,7
754	61,7	86,7	92,3	100,0

Ejemplo 2

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 2a.

ES 2 269 409 T3

TABLA 2a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
449A2Q	K	540	ETH12	45,00	WIT60	45,00	TAM12	45,00
449B8 W	K	540	ETH12	33,75	WIT60	50,63	TAM12	50,63
450C7U	K	540	ETH12	33,75	WIT60	45,00	TAM12	56,25
450D4C	K	640	ETH12	33,75	WIT60	56,25	TAM12	45,00
451E6H	K	540	ETH12	33,75	WIT60	61,25	TAM12	45,00
456A3B	K	480	ETH12	53,33	ETH15	53,33	TAM12	53,33
456B2O	K	480	ETH12	40,00	ETH15	60,00	TAM12	60,00
457C9S	K	480	ETH12	40,00	ETH15	53,33	TAM12	66,67
457D1A	K	480	ETH12	40,00	ETH15	66,67	TAM12	53,33
360	YPA	360						
754	IPA	445	TAM105	509	NT00	2,24		
554	K	725						

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 2a y composiciones comparativas 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 2b y 2c.

TABLA 2b

% del control de ABUTH

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
554	40,0	67,0	80,0	80,4
360	81,0	89,0	97,0	98,0
754	83,0	90,0	96,2	98,2
449A2Q	78,0	83,0	90,0	95,6
449B8W	78,0	84,0	91,0	98,2
450C7U	79,0	85,0	92,0	96,2
450D4C	77,0	82,0	92,0	96,2
451E6H	74,0	79,0	91,0	95,0
456A3B	77,0	81,0	93,0	96,2
456B2O	77,0	88,0	94,0	96,4
457C9S	76,0	84,0	93,0	97,4
457D1A	74,0	81,0	89,0	97,0

ES 2 269 409 T3

TABLA 2c
% del control de ECHCF

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
554	44,0	54,0	57,0	62,0
360	85,0	97,0	99,6	99,8
754	83,0	95,0	99,8	99,0
449A2Q	85,0	93,0	95,2	98,2
449B8W	90,6	97,4	98,0	99,6
450C7U	83,0	91,2	96,6	98,4
450D4C	85,0	94,0	99,0	99,2
451E6H	89,0	89,0	95,8	99,6
456A3B	87,0	98,4	97,8	99,4
456B2O	84,0	95,0	98,2	99,6
457C9S	84,0	94,6	97,2	98,2
457D1A	83,0	94,6	95,4	99,4

Resultados para ABUTH y ECHCF: En conjunto, las formulaciones de este ejemplo eran ligeramente menos eficaces que las 754 y 360 convencionales.

Ejemplo 3

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 3a.

TABLA 3a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
6226D	K	480	M121	160,0				
5603F	K	540	M121	135,0				
2398A	K	480	M121	120,0				
6761A	K	480	ETH12	64,0	WIT80	64,0	INT00	32,0
6773B	K	480	ETH12	48,0	WIT80	48,0	INT00	24,0
7679V	K	510	1816E	5,0	ARQ37	1,5		
7678V	K	510	1S16E	5,0	ARQ37	1,5		
360	IPA	360						
754	IPA	445						
554	K	725						

ES 2 269 409 T3

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 3a y composiciones comparativas 554, 139 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 3b y 3c.

5

TABLA 3b

% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
139	0	17,5	50,0	68,3
554	0	0,8	37,5	55,0
360	23,3	65,0	80,0	90,0
754	30,0	68,3	80,0	90,8
6226D	16,7	57,5	78,3	85,0
5603F	8,3	45,0	66,7	77,5
2398A	11,7	50,0	65,8	73,3
6761A	12,5	60,0	71,7	76,7
6773B	5,0	56,7	65,0	73,3
7679V	18,3	65,3	80,0	83,3
7678V	25,0	72,5	77,5	80,8

35

TABLA 3c

% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
139	35,0	45,0	55,8	65,0
554	20,0	39,2	49,2	60,8
360	66,7	76,7	92	93,0
754	63,3	77,5	86,7	92,5
6226D	64,2	79,2	90,0	92,8
5603F	65,8	73,3	84,2	85,0
2398A	61,7	62,5	80,0	84,2
6761A	65,0	75,0	87,5	93,0
6773B	63,3	68,3	88,2	88,8
7679V	61,7	66,7	67,5	74,2
7678V	55,0	62,5	70,8	85,0

65

Resultados para ABUTH y ECHCF: En conjunto, las formulaciones de este ejemplo no eran tan eficaces como las 754 y 360 convencionales. Sin embargo, las formulaciones 622 y 676 tenían un rendimiento cercano a las 360 y 754 convencionales.

ES 2 269 409 T3

Ejemplo 4

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 4a.

5

TABLA 4a

	Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp.	g/l	Comp.	g/l
						2		3	
10	476A4H	K	480	ETH12	40,0	ETH15	60,0	SUR9	60,0
15	476B6V	K	480	ETH12	40,0	ETH15	53,3	SUR9	53,3
20	477C9S	K	540	ETH12	33,8	ETH15	50,6	SUR9	50,6
25	477D2M	K	480	ETH12	64,0	WIT60	32,0	INT00	32,0
30	478E6Y	K	480	ETH12	48,0	WIT60	24,0	INT00	24,0
35	478F1H	K	540	ETH12	60,75	WIT05			
40	360	IPA	360						
45	754	IPA	445	TAM105	5,9	INT00	2,24		
50	554	K	725						

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 4a y composiciones comparativas 554, 139, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 4b y 4c.

35

TABLA 4b

% del control de ABUTH

	Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
40	139	0,0	1,7	65,0	81,7
45	554	0,0	6,7	665,0	68,3
50	360	73,3	81,7	83,3	91,7
55	754	50,0	71,7	83,3	90,0
60	476A4H	21,7	63,3	80,0	83,3
	476B6V	60,0	65,0	75,0	86,7
	477C9S	53,3	66,7	78,3	85,0
	477D2M	56,7	60,0	85,0	85,0
	478E6Y	53,3	66,7	81,7	85,0
	478F1H	36,7	68,3	81,7	83,3

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 4c

% del control de ECHCF

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
139	16,7	33,3	55,0	65,0
554	5,0	11,7	45,0	56,7
360	65,0	71,7	88,3	91,0
754	63,3	65,0	85,0	90,0
476A4H	61,7	66,7	75,0	83,3
476B6V	65,0	70,0	76,7	94,3
477C9S	46,7	66,7	81,7	88,3
477D2M	53,3	63,3	70,0	75,0
478E6Y	53,3	68,3	76,7	31,7
478F1H	61,7	78,3	90,0	35,0

Resultados para ABUTH y ECHCF: Se determinó que todas las formulaciones de este ejemplo eran similares entre sí para la eficacia global. Ninguna formulación era tan eficaz como las 360 y 754 convencionales. Las formulaciones 476F1H y 476B6V eran similares a las 360 y 754 convencionales para ECHCF.

Ejemplo 5

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 5a.

TABLA 5a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
387-15G	K	410	VAR05	132,2				
387-24N	K	476	VAR05	66,2	117	66,2		
387-32C	K	488	VAR05	66,7	APG67	66,7		
387-48N	K	490	VAR05	33,5	117	13,4	APG67	100,4
387-59A	K	484	VAR05	33,5	117	40,2	APG67	100,4
387-67X	K	487	VAR02	49,6	117	66,1	APG67	16,5
387-75G	K	544	VAR02	16,6	117	66,5	APG67	49,9
387-98C	K		VAR02	40,8	17	81,6	APG67	13,6

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 5a y composiciones comparativas 554, 360, 139, y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 5b y 5c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 5b
% del control de ABUTH

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
139	39,0	59,0	79,0	85,0
554	27,0	30,0	72,0	78,0
360	80,0	80,0	88,0	91,0
754	79,0	81,0	88,0	90,0
387-15G	78,0	78,0	88,0	91,0
387-24N	77,0	60,0	84,0	89,0
387-32C	74,0	79,0	83,0	88,0
387-48N	76,0	78,0	84,0	87,0
387-59A	66,0	80,0	85,0	87,0
387-67X	69,0	74,0	83,0	86,0
387-75G	67,0	78,0	87,0	87,0
387-98C	67,0	80,0	85,0	86,0

TABLA 5c
% del control de ECHCF

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
139	10,0	25,0	42,0	62,0
554	10,0	11,0	30,0	44,0
360	72,0	82,0	89,6	91,0
754	71,0	74,0	91,8	90,6
387-15G	68,0	78,0	93,6	96,0
387-24N	68,0	81,0	89,8	93,0
387-32C	68,0	72,0	74,0	96,8
387-48N	64,0	70,0	83,0	87,6
387-59A	69,0	70,0	78,0	91,2
387-67X	70,0	74,0	79,0	82,8
387-75G	68,0	74,0	80,8	87,8
387-98C	66,0	72,0	sin datos	sin datos

65 Resultados para ABUTH y ECHCF: La formulación de 387-15G era similar en eficacia a las convencionales 360 y 754 para ABUTH y ECHCF. La formulación de 387-24N era la siguiente formulación más eficaz para ABUTH y ECHCF. Los tratamientos se aplicaron mal para 387-98C con 300 y 400 g/ha, y por lo tanto no se recogieron datos.

ES 2 269 409 T3

Ejemplo 6

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 6a.

5

TABLA 6a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
387-13M	K	410	VAR05	132,2				
387-25F	K	476	VAR05	66,2	117	66,2		
387-38C	K	488	VAR05	66,7	APG67	66,7		
387-63J	K	484	VAR02	49,6		66,1	APG67	16,5
387-96F	K	544	VAR02	40,8	117	81,6	APG67	13,6
387-89D	K	483	ETH12	66,0	117	66		
387-108U	K	544	ETH12	40,8	117	81,6	APG67	13,6
387-116Y	K	543	ETH12	54,3	117	81,4		
360	IPA	360						
754	IPA	445	WIT05	5,9	INT00	2,24		
554	K	725	•					

35 Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 6a y composiciones comparativas 554, 139, 360, y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 6b y 6c.

40

TABLA 6b

% del control de ABUTH

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
139	5,0	70,0	79,0	82,0
554	8,0	65,0	77,0	80,0
360	78,0	84,0	88,0	92,0
754	80,0	84,0	87,0	91,0
387-13M	60,0	83,0	84,0	88,0
387-25F	54,0	75,0	82,0	86,0
387-38C	22,0	69,0	80,0	83,0
387-63J	65,0	68,0	80,0	81,0
387-96F	26,0	40,0	80,0	81,0
387-89D	13,0	54,0	81,0	81,0
387-108U	50,0	64,0	79,0	82,0
387-116Y	55,0	65,0	81,0	82,0

ES 2 269 409 T3

TABLA 6c
% del control de ECHCF

Composición	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
139	14,0	38,0	55,0	61,0
554	14,0	36,0	55,0	65,0
360	64,0	71,0	91,8	93,8
754	62,0	69,0	82,0	93,0
387-13M	66,0	81,6	89,0	87,8
387-25F	66,0	72,0	83,8	85,8
387-38C	64,0	67,0	81,0	80,6
387-63J	63,0	67,0	75,6	86,2
387-96F	62,0	63,0	76,0	81,0
387-89D	61,0	66,0	76,0	82,2
387-108U	62,0	63,0	73,0	85,0
387-116Y	65,0	65,0	78,0	85,0

Resultados para ABUTH y ECHCF: La formulación de 387-13M era similar en eficacia a las convencionales 360 y 754 para ECHCF. La formulación de 387-25F era la siguiente más eficaz. Ninguna formulación de este experimento era tan eficaz como los convencionales 360 y 754 para ABUTH.

Ejemplo 7

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 7a.

TABLA 7a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
616A5F	K	540	NDPA	135,0				
664A6H	K	540	M121	135,0				
615C3M	K	540	ETH12	45,1	WIT60	45,1	SUR12	45,1
615D2M	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	SUR12	54,0
615E1F	K	540	ETH12	67,5	WIT60	67,5	SUR12	27,0
615F8C	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	SUR12	27,0
616G3S	K	540	ETH12	67,5	WIT05	67,5		
360		360	ETH12					
754		445	ETH12					

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 6a y composiciones comparativas 360, 754, 139, y 554. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 7b y 7c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 7b

% del control de ABUTH

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha
139	5,8	30,8	60,0	74,2
554	11,7	19,2	46,7	60,0
360	43,3	64,2	89,7	90,8
616A5F	30,0	36,7	65,0	65,0
664A6H	25,0	50,0	70,0	75,8
615C3M	48,3	50,0	76,7	81,7
615D2M	29,2	55,0	78,3	81,7
615E1F	16,7	45,0	70,0	70,8
615F8C	23,3	43,3	66,7	81,7
616G3S	16,7	36,7	72,5	76,7
754	30,0	65,0	84,2	90,5

TABLA 7c

% del control de ECHCF

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha
139	30,8	33,3	39,2	56,7
554	15,0	33,3	37,5	55,0
360	81,7	95,5	98,8	99,2
616A5F	40,0	45,0	62,5	69,2
664A6H	65,0	75,8	93,8	95,2
615C3M	73,3	77,5	86,7	93,5
615D2M	62,5	86,7	98,0	98,0
615E1F	75,0	91,2	93,2	99,0
615F8C	75,8	85,0	97,3	98,8
616G3S	77,5	91,5	96,3	99,2
754	72,5	87,5	98,0	99,0

Resultados para ABUTH y ECHCF: Ninguna formulación de este ensayo era tan eficaz como las convencionales 360 y 754. Las formulaciones de ensayo de 615C3M y 615D2M eran las mejores para la eficacia en ABUTH.

Ejemplo 8

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 8a.

ES 2 269 409 T3

TABLA 8a

	Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l	Comp. 4	g/l
5	5606H	K	540	M121	135						
10	1289M	MEA	480	M121	120						
15	2687J	K	540	ETH12	54	WIT05	81	AGN68	0,27		
20	2693C	K	540	ETH12	81	WIT05	54	AGN68	0,27		
25	2704X	K	540	ETH12	61	WIT05	74	AGN68	0,27	CIT 1	3,7
30	2716B	K	480	ETH12	48	WIT80	48	AGN68	0,27	INT00	24
	2724C	K	540	ETH12	61	WIT05	74	AGN68	0,27		
	4598H	K	480	M121	121			GLYC	51	CIT01	3,5
	4603D	K	540	M121	135					CIT01	4
	5633S	K	540	ETH12	60,8	WIT05	74,3	ARO66		GLYC	10,2
	7655R	K	472	ARM C		WIT305					
	360		360								
	754		445	WITO 5	5,9	INT00	2,24				

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 8a y composiciones comparativas 360 y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 8b y 8c.

TABLA 8b

% del control de ABUTH

	Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
40	754	41,7	80,0	85,0	88,3
45	360	36,7	80,0	88,3	94,3
50	5606H	5,0	78,3	81,7	86,7
55	1289M	26,7	81,7	85,0	88,3
60	2687J	0,0	76,7	81,7	83,3
65	2693C	0,0	73,3	81,7	81,7
	2704X	0,0	75,0	76,7	80,0
	2716B	0,0	60,0	76,7	81,7
	2724C	3,3	60,0	78,3	81,7
	4598H	20,0	78,3	81,7	88,3
	4603D	1,7	73,3	80,0	88,3
	5633S	1,7	66,7	80,0	83,3
	7655R	1,7	71,7	80,0	88,3

ES 2 269 409 T3

TABLA 8c

% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
754	31,7	68,3	73,3	75,0
360	43,3	66,7	75,0	76,7
5606H	26,7	70,0	71,7	71,7
1289M	48,3	70,0	71,7	75,0
2687J	20,0	65,0	68,3	70,0
2693C	20,0	63,3	66,7	70,0
2704X	16,7	63,3	66,7	70,0
2716B	26,7	58,3	65,0	70,0
2724C	30,0	65,0	68,3	70,0
4598H	23,3	70,0	73,3	71,7
4603D	30,0	66,7	70,0	71,7
5633S	25,0	60,0	65,0	70,0
7655R	26,7	70,0	71,7	75,0

Resultados para ABUTH y ECHCF: Ninguna formulación de este ensayo era tan eficaz como las convencionales 360 y 754 para ABUTH. Sin embargo, la mayoría de las formulaciones eran similares al patrón 754 para ECHCF.

Ejemplo 9

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 9a.

TABLA 9a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
643G5J	K	540	M121	111,4	EA	23,6		
652A9K	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	INT00	27,0
652B8S	K	540	ETH12	54,0	WIT80	54,0	INT00	27,0
651E2D	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	INT00	30,0
650C7S	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	AR41	32,0
651H9E	K	540	ETH12	54,0	WIT60	54,0	AR41	24,0
649G2S	K	540	ETH12	54,0	WIT80	54,0	AR41	27,0
360		360						
754		445						

ES 2 269 409 T3

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 9a y composiciones comparativas 139, 553, 360 y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 9b y 9c.

5

TABLA 9b

% del control de ABUTH

10	Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
15	643G5J	50,8	69,2	82,5	96,7
20	652A9K	48,3	76,7	84,2	97,7
25	652B8S	50,0	71,7	83,3	97,7
30	651E2D	65,8	78,3	88,3	94,2
	650C7S	39,2	72,5	75,0	89,2
	651H9E	52,5	69,2	80,8	92,8
	649G2S	55,8	63,3	80,0	89,7
	139	18,3	46,7	65,0	86,7
	554	5,8	38,3	47,5	71,7
	360	60,8	85,0	88,8	98,8
	754	55,8	79,7	91,0	96,7

35

TABLA 9c

% del control de ECHCF

40	Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
45	643G5J	96,0	99,7	99,8	99,8
50	652A9K	89,5	99,5	99,8	99,8
55	652B8S	87,8	96,2	97,8	100,0
60	651E2D	80,3	96,5	99,5	100,0
	650C7S	84,0	99,5	96,0	100,0
	651H9E	93,0	98,3	97,5	99,8
	649G2S	92,8	95,2	98,0	100,0
	139	21,7	47,5	60,0	85,5
	554	26,7	52,5	65,8	70,0
	360	98,3	99,7	100,0	100,0
	754	89,5	98,8	99,7	100,0

65

Resultados para ABUTH y ECHCF: Las composiciones 652A9K, 652B8S y 651E2D eran ligeramente superiores frente a las composiciones 650C7S, 651H9E y 649G2S en ABUTH. El rendimiento de las composiciones era ligeramente menor que el rendimiento de la composición 360.

ES 2 269 409 T3

Ejemplo 10

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 10a.

5

TABLA 10a

Comp.	Sal	g/l	Componente 1	g/l
127A3K	K	540	TPAE6	9,9
127B4S	K	540	TPAE6	9,91
129A8D	K	540	TPAE6	13,23
129B7W	K	540	TPAE6	13,20
129D2D	K	540	TED5	12,51
140A3G	K	540	TPA0E	9,97
140C5L	K	540	T23E5	9,89
560		540		
754		445		
360		360		

30

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 10a y composiciones comparativas 560, 754 y 350. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 10b y 10c.

35

TABLA 10b

% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
127A3K	15	55	78,3	82,5
127B4S	15	68,3	74,2	80
129A8D	8,3	55,8	70	82,5
129B7W	20,8	56,7	75,8	81,7
129D2D	0,8	43,3	78,3	86,7
140A3G	2,5	55	69,2	80,8
140C5L	35	69,2	82,5	82,5
560	33,3	70	80	85,8
754	55	77,5	84,2	91,7
360	35	79,2	84,2	90

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 10c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
127A3K	51,7	50	57,5	57,5
127B4S	43,3	50	53,3	57,5
129A8D	17,5	51,7	50,8	60
129B7W	39,2	51,7	59,2	48,3
129D2D	51,7	58,3	60,8	67,5
140A3G	45	51,7	57,5	59,2
140C5L	58,3	61,7	65,8	78,3
560	52,5	60	61,7	69,2
754	60	62,5	69,2	85,8
360	57,5	68,3	80	94,7

Resultados para ABUTH y ECHCF: La composición 140C5L presentaba una eficacia herbicida similar frente a la composición comparativa 560 en el malvavisco (ABUTH) y demostró mayor eficacia herbicida frente a la composición comparativa 560 en el mijo de los arrozales (ECHCF). La composición 129D2D produjo uno de los rendimientos más débiles en el malvavisco pero era similar a la composición 560 en el mijo de los arrozales. El aumento del tensioactivo de 9,9% (composición 127A3K y 127B4S) a 13,2% (composiciones 129A8D y 129B7W) no afectó sustancialmente al rendimiento.

Ejemplo 11

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 11a.

TABLA 11a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp.3	g/l
015A6D	K	391	S85	131				
024A5Q	K	485	S86	131	ETH12	65		
024B2L	K	485	S87	91	ETH12	91		
024C3M	K	485	S87	65	ETH12	65	S86	65
024D1X	K	485	S87	78	ETH12	52	S86	65
024E0P	K	485	S87	91	ETH12	91	Ácido oxálico	13

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 11a y composiciones comparativas 139, 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 11b y 11c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 11b
% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
015A6D	55	80	86,7	89,2
024A5Q	15,8	76,7	83,3	84,2
024B2L	40	80,7	86,7	88,3
024C3M	0	0	1,7	1,7
024D1X	29,2	80,8	82,5	90
024E0P	75	82,5	91,7	92,5
139	0	15	73,3	75,8
554	0,8	20	71,7	80,8
754	45,8	80,8	87,5	90
360	33,3	81,7	87,5	90,8

TABLA 11c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
015A6D	48,3	54,2	59,2	68,3
024A5Q	35	51,7	65	72,5
024B2L	46,7	53,3	62,5	69,2
024C3M	0	0	1,7	1,7
024D1X	38,3	55,8	70	77,5
024E0P	50	55	75,8	79,2
139	0	15	73,3	75,8
554	0,3	20	71,7	80,8
754	45,8	80,8	87,5	90
360	33,3	81,7.	87,5	90,8

Ejemplo 12

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 12a.

ES 2 269 409 T3

TABLA 12a

Comp.	Sal	g/l	Componente 1	g/l	Componente 2	g/l
015B2A	K	391	S85	126		
019A7I	K	501	S86	156	ETH12	65
019B2U	K	481	S85	130	ETH12	65
019C9O	K	481	S87	104	ETH12	91
019D1Y	K	497	S87	91	ETH12	91
139		570				
554		725				
360		360				
754		445				

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 12a y composiciones comparativas 139, 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 12b y 12c.

TABLA 12b

% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
015B2A	63,3	80,8	88,3	91,7
019A7I	49,2	80,8	88,3	89,2
019B2U	48,3	80,8	85	85,8
019C9O	61,7	82,5	87,5	92,5
019D1Y	61,7	80,8	87,5	90,8
139	0	7,5	61,7	75,8
554	0	18,3	74,2	79,2
754	61,7	82,5	87,5	88,3
360	60	82,5	87,5	94,2

55

60

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 12c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
015B2A	30	55,8	79,2	81,7
019A7I	15,8	55	72,5	87,5
019B2U	15,8	55,8	70,8	75
019C9O	37,5	60,8	73,8	86,7
019D1Y	31,7	58,3	71,7	75,8
139	0,8	6,7	35	52,5
554	0,8	28,3	48,3	55,8
754	6,7	55,8	69,2	70
360	10,8	55,8	76,7	80

Resultados para ABUTH y ECHCF: Todas las composiciones presentaban una eficacia herbicida potenciada frente a las composiciones 139 y 554.

Ejemplo 13

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 13a.

TABLA 13a

Comp.	Sal	g de ea/l	Comp. 1	p/p	Comp. 2	p/p	Comp. 3	p/p
265C1	K	391	S85	10%				
765T5	K	473	ARO66	4%	VAR05	9,0%	ARMC	1,0%
677I9	K	480	WIT80	48 g/l	ETH12	48 g/l	INT00	24 g/l
769R5	K	490	S87	7,5%	ETH12	6,5%		
767A2	K	510	1816E	5,0%	ARQ37	1,5%		
560W3	K	540	M121	9,9%				
563P5	K	540	ETH12	60,8 g/l				

Las composiciones 677I9 y 563P5 contienen adicionalmente etilenglicol 102 g/l.

Las composiciones de la Tabla 13a y composición comparativa 754 se pulverizaron en Fredericksburg, Texas sobre ortiga mansa de 5-7,5 cm de altura (LAMAM), una planta anual de invierno común tratada con ROUNDUP ULTRA® en aplicaciones con efecto de quemado previamente plantadas. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 13b.

ES 2 269 409 T3

TABLA 13b

Comp.	315 g/ha	420 g/ha	526 g/ha	631 g/ha	736 g/ha
265C1	62,3	59	65,3	69,8	73
765T5	58,5	64,8	69,8	74	76,8
677I9	61,3	59,3	69	74,8	76,8
769R5	55,3	67,3	70,3	77	76
767A2	57,3	57,3	65,8	71	73
560C6	60	62	72,3	73,8	82
563W3	60,8	61	65,3	68,5	75,8
754P5	54,5	62,8	66,3	67	72,8

Ejemplo 14

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 14a.

TABLA 14a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l	Comp. 4	g/l
560	K	540	M121	135						
968D1I	K	480	ETH12	48	WIT80	J48	INT00	24	No13	7
959C2J	K	480	ETH12	48	WIT80	48	INT00	24		
959D4E	K	480	ETH12	48	WIT05	48	INT00	24	glicol	33
478E2U	K	480	ETH12	48	WIT05	48	INT00	24	glicol	120
960G9Z	K	540	ETH12	61	WIT05	74				
960H3C	K	540	ETH12	61	WIT05	74			glicol	34
478F6K	K	540	ETH12	61	WIT05	74			glicol	102
960I4X	K	540	ETH12	68	WIT05	68				
960J8J	K	540	ETH12	68	WIT05	68			glicol	34
693N0L	K	540	ETH12	68	WIT05	68			glicol	102
164B1H	K	540	SUR50	100	Ácido cítrico	4				
187A7Y	K	484	SUR50	91	Ácido cítrico	3				
360	IPA	360								
754	IPA	445	WIT05	5,9	INT00	2				

ES 2 269 409 T3

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 14a y composiciones comparativas 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 14b y 14c.

5

TABLA 14b
% del control de ABUTH

10

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
968D1I	33,3	76,7	86,7	90
959C2J	55	81,7	88,3	90
959D4E	61,7	80	88,3	90
478E2U	43,3	80	90	90
960G9Z	36,7	83,3	88,3	90
960H3C	46,7	80	90	93,3
478F6K	36,7	80	90	95
960I4X	65	80	90	91,7
960J8J	28,3	83,3	85	90
693N0L	5	76,7	85	90
164B1H	26,7	78,3	86,7	93,3
187A7Y	16,7	75	90	93
360	50	85	88,3	91,7
754	75	88,3	91,7	96
560	50	85	88,3	91,7

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 14c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha	400 g de e.a./ha
968D1I	30	56,7	75	78,3
959C2J	48,3	61,7	68,3	75
959D4E	16,7	63,3	70	73,3
478E2U	30	60	78,3	81,7
960G9Z	48,3	63,3	85.	90
960H3C	45	70	85	85
478F6K	20	65	73,3	81,7
960I4X	40	75	76,7	97
960J8J	50	66,7	80	91
693N0L	46,7	66,7	85,0	85,0
164B1H	13,3	58,3	71,7	83,3
187A7Y	43,3	66,7	78,3	90
360	53,3	81,7	91	97
754	43,3	75	95	97,7
560	41,7	65	71,7	89,3

40 Las formulaciones 360 y 754 convencionales superaron las formulaciones de este ensayo. La adición de glicoles y ácido cítrico afectaban muy poco a la eficacia.

Ejemplo 15

45 Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 15a.

50

55

60

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 15a

Comp.	Sal	g/l	Componente 1	g/l
131A	IPA	570	M818	0,5
131B	IPA	570	M818	1
131C	IPA	570	M818	2
131D	IPA	570	M818	5
131E	IPA	570	M818	10
131F	IPA	570	M818	50
554A	K	725	M818	0,5
554B	K	725	M818	1
554C	K	725	M818	2
554D	K	725	M818	5
554E	K	725	M818	10
554F	K	725	M818	50

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 15a y composiciones comparativas 139 y 554. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 15b y 15c.

TABLA 15b

% del control de ABUTH

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha
131A	51,7	69,2	79,2
131B	62,5	75	83,3
131C	50	62,5	79,2
131D	57,5	75,8	79,2
131E	56,7	77,5	79,2
131F	23,3	30	31,7
554A	45	59,2	75,8
554B	45,8	63,3	72,5
554C	56,7	64,2	75
554D	45,8	73,3	77,5
554E	37,5	62,5	77,5
554F	4,2	9,2	10,0
139	10,8	12,5	57,5
554	0	0	21,7

ES 2 269 409 T3

TABLA 15c
% del control de ECHCF

Composición	75 g de e.a./ha	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha
131A	60	69,2	65
131B	65	68,3	84,2
131C	70,8	87	98,5
131D	70,8	90,7	89,7
131E	60,8	65	83,3
131F	30	31,7	35
554A	33,3	55	65,8
554B	40,8	42,5	63,3
554C	40	64,2	73,3
554D	33,3	56,7	70
554E	7,5	40,8	63,3
554F	1,7	2,5	5,8
139	5	7,5	31,7
554	0	5,8	31,7

35 Ejemplo 16

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 16a.

TABLA 16a

Comp.	Sal	g de e.a./l	Componente 1	g/l	Componente 2	g/l
434F4T	K	480	M121	90	ARQ27	30
434G7U	K	480	M121	90	ARQ27	60
434H8I	K	480	M121	90	APG69	60
434I2Q	K	480	M121	90	APG69	30
434J7I	K	480	M121	120	APG69	30
767E3	K	510	1816E	50	ARQ13	18,5
754	IPA	445				
360	IPA	360	WIT05	5,9		
554	K	725			INT00	2,2

65 Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 16a y composiciones comparativas 139, 554, 754 y 360. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 16b y 16c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 16b
% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
434F4T	55	60,8	79,2	85
434G7U	45	72,5	82,5	86,7
434H8I	46,7	66,7	82,5	86,7
434I2Q	48,3	70	81,7	86,7
434J7Y	56,7	66,7	81,7	90
767E3	69,2	80,8	85	97,7
754	75	80,8	84,2	95
360	72,5	80	85	94,2
554	33,3	41,7	68,3	77,5
139	37,5	50,8	75	81,7

TABLA 16c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
434F4T	68,3	82,5	87,5	92,7
434G7U	67,5	86,7	89,8	96,2
434H8I	67,5	82,5	90,5	95,8
434I2Q	66,7	85,8	92,8	99,2
434J7Y	75	79,2	95,5	98,5
767E3	67,5	79,2	83,3	86,3
754	73,3	81,7	90	97,2
360	71,7	87,8	94,8	96,8
554	30	49,2	58,3	62,5
139	31,7	55,8	63,3	65,8

Ninguna formulación de sal de K superó la composición 360 o composición 754 para controlar el malvavisco.

Ejemplo 17

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 17a y Tabla 17b.

ES 2 269 409 T3

TABLA 17a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
676F3Z	K	480	ETH12	64	WIT80	64	INT00	32
677P9K	K	480	ETH12	48	WIT80	48	INT00	24
678J3C	K	480	ETH12	30	WIT80	66	INT00	24
562A1B	K	480-	ETH12	30	WIT05	90		
563I9W	K	540	ETH12	61	WIT05	74		
564N6L	K	540	ETH12	68	WIT05	68		
767A2S	K	510			1816E	5	ARQ37	1,5
767B6U	K	510			1816E	5	ARQ37	1,5
360	IPA	360						
754	IPA	445						

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 17a y composiciones comparativas 139, 765 y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 17b y 17c.

TABLA 17b

% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
676F3Z	68	80	82	88,6
677P9K	38	83	81	87
678J3C	32	73	80	87
562A1B	22	63	84	84
563I9W	14	64	75	82
564N6L	16	75	82	85
767A2S	49	83	86	89
767B6U	70	79	83	89
360	73	86	90	95
754	76	84	87	92
139	4	38	65	82
554	2	20	57	77

ES 2 269 409 T3

TABLA 17c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
676F3Z	66	89,6	98,4	99,2
677P9K	65	85	94,2	99,4
678J3C	64	78	96,4	98,8
562A1B	66	92	94,6	99,4
563I9W	64	89,6	96,2	97,2
564N6L	62	90	96,8	98,6
767A2S	52	71	76	87
767B6U	54	74	83	94,8
360	74	95,8	99,2	99,8
754	65	92,4	97,2	99,6
139	15	55	61	69
554	7	43	53	61

Todas las formulaciones de sal de potasio eran menos eficaces en el malvavisco frente a la composición 360 y 754. La eficacia de las formulaciones de amina y éster de fosfato en ECHCF era casi equivalente a las composiciones 360 y 754.

Ejemplo 18

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 18a.

TABLA 18a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2	g/l	Comp. 3	g/l
643G1A	K	540	M121	111	T23E2	24		
652A9I	K	540	ETH12	54	WIT80	54	INT00	27
652B4R	K	540	ETH12	54	WIT80	54	INT00	27
651E7H	K	540	ETH12	54	WIT80	54	YNT00	30
650C5V	K	540	ETH12	54	WIT80	54	AR41	32
651H3X	K	540	ETH12	54	WIT80	54	AR41	24
649G6N	K	540	ETH12	54	WIT80	54	AR41	27

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 18a y composiciones comparativas 139, 360, 554 y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 18b y 18c.

ES 2 269 409 T3

TABLA 18b
% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
643G1A	50,8	69,2	82,5	96,7
652A9I	48,3	76,7	84,2	97,7
652B4R	50	71,7	83,3	97,7
651E7H	65,8	78,3	88,3	94,2
650C5V	39,2	72,5	75	89,2
651H3X	52,5	69,2	80,8	92,8
649G6N	55,8	63,3	80	89,7
139	13,3	46,7	65	86,7
554	5,8	38,3	47,5	71,7
360	60,8	85	88,8	98,8
754	55,8	79,7	91	96,7

TABLA 18c

% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
643G1A	96	99,7	99,8	99,8
652A9I	89,5	99,5	99,8	99,8
652B4R	87,8	96,2	97,8	100
651E7H	80,8	96,5	99,5	100
650C5V	84	99,5	96	100
651H3X	93	98,3	97,5	99,8
649G6N	92,8	95,2	98	100
139	21,7	47,5	60	85,5
554	26,7	52,5	65,8	70
360	98,3	99,7	100	100
754	89,5	98,8	99,7	100

Ejemplo 19

Se prepararon composiciones concentradas acuosas que contenían sal de glifosato e ingredientes excipientes como se muestra en la Tabla 19a.

ES 2 269 409 T3

TABLA 19a

Comp.	Sal	g/l	Comp. 1	g/l	Comp. 2		g/l	Comp. 3	g/l
622H7	K	480	M121	160					
560P2	K	540	M121	135					
239L8	K	480	M121	120					
676Y5	K	480	ETH12	64	WIX80	64	INT00	32	
677W2	K	480	ETH12	40	WIT80	48	INT00	24	
767K9	K	510	1816E	5	ARQ37	1,5			

Se cultivaron plantas de malvavisco (ABUTH) y mijo japonés (ECHCF) y se trataron por los procedimientos convencionales anteriores. Se aplicaron las composiciones de la Tabla 19a y composiciones comparativas 139, 360, 554 y 754. Los resultados, media de todas las reproducciones de cada tratamiento, se muestran en la Tabla 19b y Tabla 19c.

TABLA 19b

% del control de ABUTH

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
622H7	16,7	57,5	78,3	85
560P2	8,3	45	66,7	77,5
239L8	11,7	50	65,8	73,3
676Y5	12,5	60	71,7	76,7
677W2	5	56,7	65	73,3
767K9	18,3	65,8	80	83,3
139	0	17,5	50	68,3
754	30	68,3	80	90,8
360	23,3	65	80	90
554	0	0,8	37,5	55

55

60

65

ES 2 269 409 T3

TABLA 19c
% del control de ECHCF

Composición	100 g de e.a./ha	150 g de e.a./ha	200 g de e.a./ha	300 g de e.a./ha
622H7	64,2	79,2	90	92,8
560P2	65,8	73,3	84,2	85
239L8	61,7	62,5	80	84,2
676Y5	65	75	87,5	93
677W2	63,3	68,3	88,2	88,8
767K9	61,7	66,7	67,5	74,2
139	35	45	55,8	65
754	63,3	77,5	86,7	92,5
360	66,7	76,7	92	93
554	20	39,2	49,2	60,8

Ninguna sal de glifosato potásico era tan eficaz como las composiciones 754 y 360. Dos formulaciones de sal de potasio, ambas con relaciones de tensioactivo 3:1 tenían un rendimiento cercano a ambos patrones.

Ejemplo 20

El tensioactivo usado en el Ejemplo 68 era Ethomeen C/15 (cocoamina etoxilada (15 EO)).

Se preparó una composición acuosa concentrada que contenía 606 gramos/l de e.a. (29,0% de e.a.) de sal de glifosato potásico y tensioactivo al 5,05%, mediante un procedimiento similar al del Ejemplo 66. Se determinó que la densidad relativa de la composición a 20/15,6°C era 1,399. Se determinó que el punto de enturbiamiento de la composición era 72°C.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación útil para retrasar el crecimiento de vegetación, que comprende una mezcla acuosa que contiene un tensioactivo, sal de glifosato seleccionada de sales de sodio y potasio, sales de amonio, sales de diamonio, sales de etanolamina y sales de alquilsulfonio, y un ácido dicarboxílico, siendo la naturaleza de dicho tensioactivo y la composición de dicha formulación tal que tras la aplicación de la formulación a una planta se forman agregados anisotrópicos que comprenden dicho tensioactivo sobre el follaje de dicha planta.
- 10 2. Una formulación de la reivindicación 1, en la que el ácido dicarboxílico se selecciona del grupo constituido por ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido adípico y ácido fumárico, y combinaciones o mezclas de los mismos.
- 15 3. Una formulación como se expone en la reivindicación 1, en la que la naturaleza de dicho tensioactivo y la composición de dicha formulación son tales que tras la aplicación de la formulación a una planta se forman cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo en el follaje de dicha planta.
- 20 4. Una formulación como se expone en la reivindicación 1, en la que la naturaleza de dicho tensioactivo y la composición de dicha formulación son tales que tras la aplicación de la formulación a una planta, los cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo forman canales hidrófilos transcuticulares a través de la cutícula de dicha planta.
- 25 5. Una formulación como se expone en la reivindicación 1, que carece sustancialmente de cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo, pero que tiene una composición tal que tras la aplicación de la formulación a una planta, se forman cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo, en una capa acuosa sobre la superficie del follaje de la planta.
- 30 6. Una formulación como se expone en la reivindicación 1, en la que dichos cristales se forman tras la evaporación del agua a partir de dicha formulación, tras la aplicación a dicho follaje.
- 35 7. Un concentrado herbicida estable durante el almacenamiento, que se puede diluir con agua para proporcionar una mezcla de aplicación herbicida acuosa para aplicar al follaje de una planta, comprendiendo dicho concentrado glifosato o una sal o éster del mismo, a una concentración de al menos aproximadamente 500 g de e.a./l de equivalente ácido de glifosato, y un componente tensioactivo, siendo la naturaleza y concentración de dicho componente tensioactivo en dicho concentrado tales que tras la aplicación de dicha mezcla de aplicación al follaje de una planta, se forman agregados anisotrópicos que comprenden dicho tensioactivo, sobre dicho follaje de la planta.
- 40 8. Un concentrado como se expone en la reivindicación 7, que carece sustancialmente de cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo, pero tiene una composición tal que tras la aplicación a una planta de dicho concentrado o dicha mezcla de aplicación, se forman cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo en o sobre dicho follaje de la planta.
- 45 9. Un concentrado como se expone en la reivindicación 7, en el que la naturaleza y la concentración de dicho componente tensioactivo son tales que tras la aplicación de dicha mezcla de aplicación al follaje de una planta, se forman cristales líquidos que comprenden dicho tensioactivo sobre el follaje de la planta.
- 50 10. Un concentrado como se expone en la reivindicación 7, en el que los agregados anisotrópicos se forman en dicho follaje de la planta tras la aplicación a dicho follaje de dicha mezcla de aplicación y la evaporación del agua a partir de la mezcla de aplicación sobre dicho follaje.
- 55 11. Una formulación o concentrado como se expone en las reivindicaciones 1-3, en la que la concentración de glifosato es de aproximadamente 400 g de e.a./l a aproximadamente 600 g de e.a./l.
- 60 12. Una formulación o concentrado como se expone en la reivindicación 11, en la que la concentración de glifosato es de aproximadamente 500 g de e.a./l a aproximadamente 600 g de e.a./l.
- 65 13. Una formulación o concentrado como se expone en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la formulación o concentrado comprende una sal de glifosato seleccionada del grupo constituido por glifosato potásico, glifosato de monoamónio, glifosato de diamónio, glifosato sódico, glifosato de monoetanolamina, glifosato de n-propilamina, glifosato de etilamina, glifosato de etilendiamina, glifosato de hexametilendiamina, glifosato de trimetilsulfonio y mezclas de las mismas.
- 70 14. Una formulación o concentrado como se expone en la reivindicación 13, en la que la formulación o concentrado comprende glifosato potásico.
- 75 15. Una formulación o concentrado de cualquier reivindicación precedente, en la que la formulación o concentrado tiene un punto de enturbiamiento de al menos aproximadamente 50°C y un punto de cristalización no mayor que aproximadamente 0°C.

ES 2 269 409 T3

16. Una formulación o concentrado de la reivindicación 15, en la que la formulación o concentrado tiene un punto de enturbiamiento de al menos aproximadamente 60°C y un punto de cristalización no mayor que aproximadamente -10°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

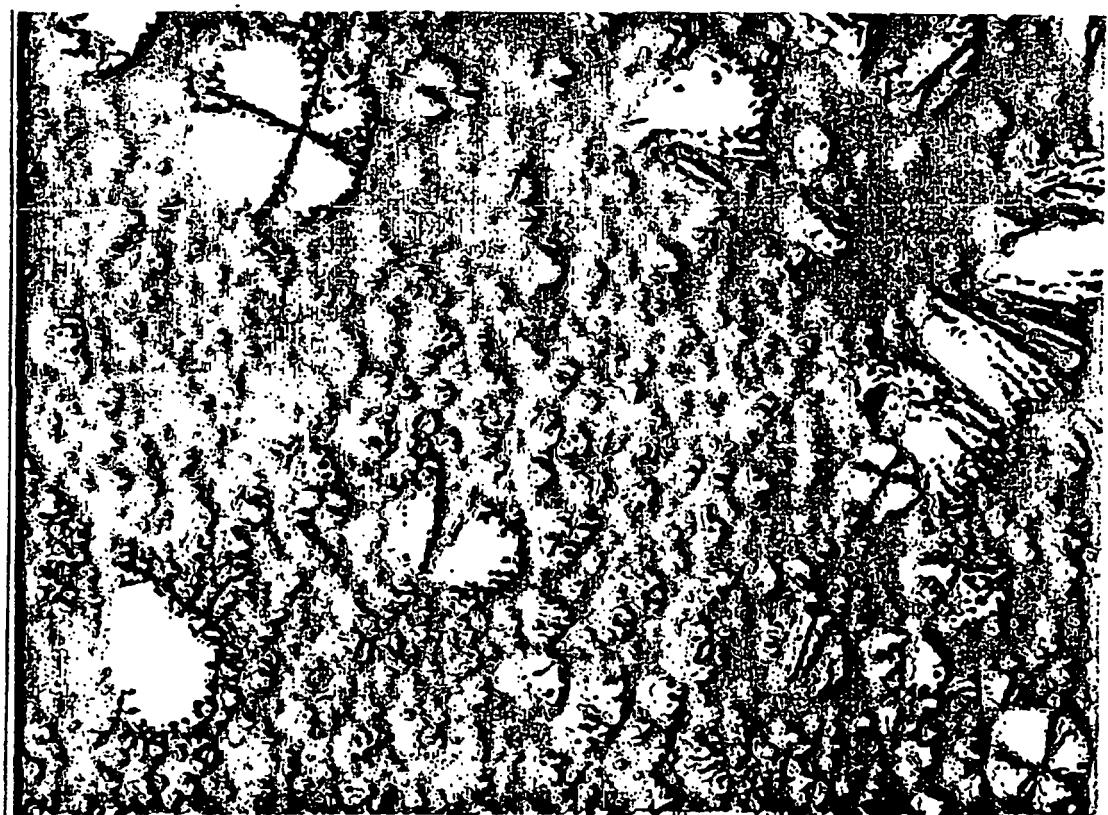
55

60

65

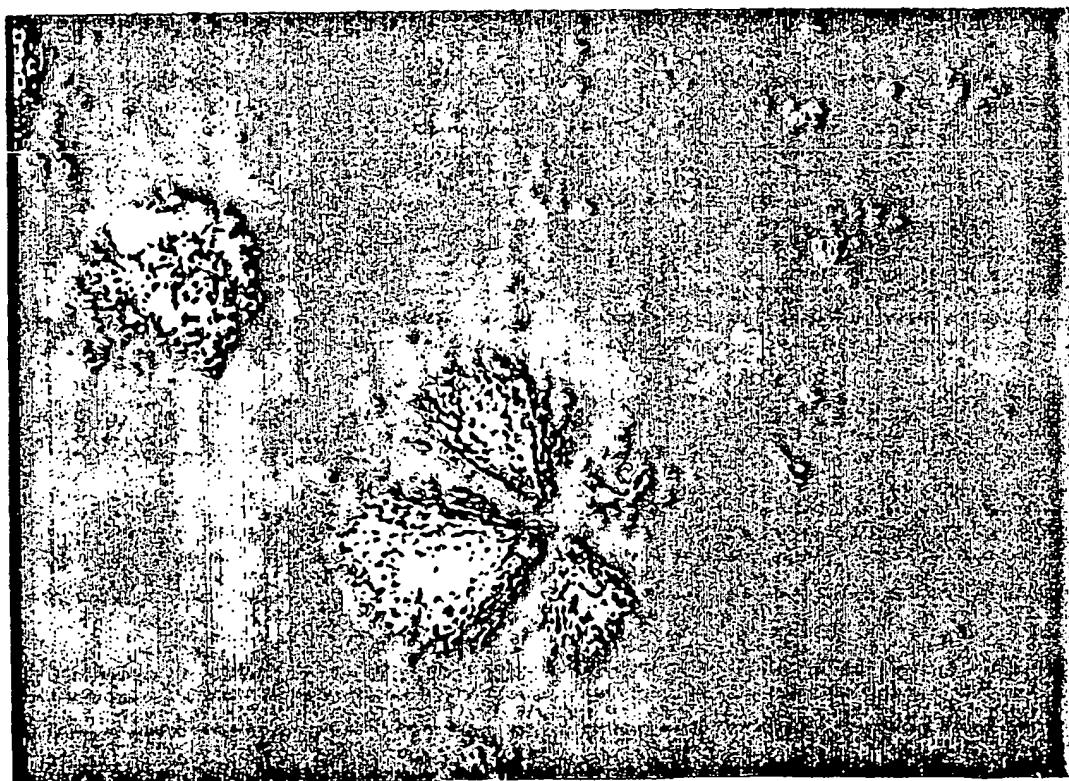
ES 2 269 409 T3

A1



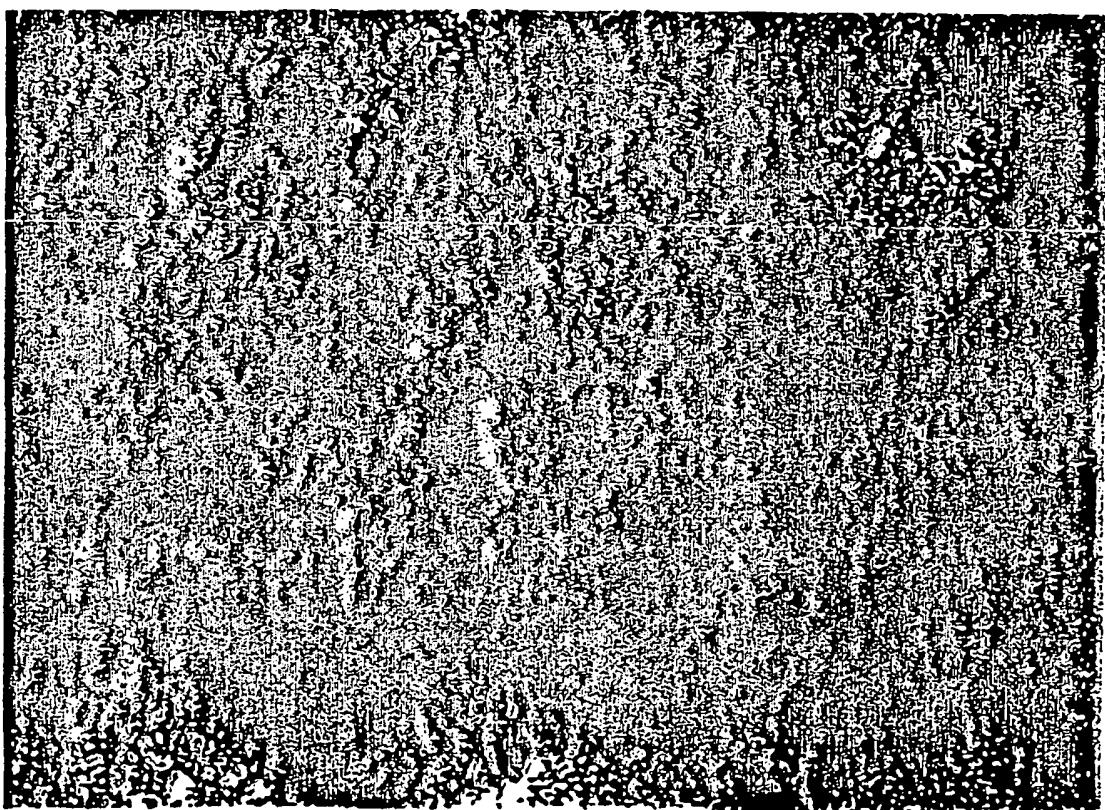
ES 2 269 409 T3

A2



ES 2 269 409 T3

B1



ES 2 269 409 T3

B2

