



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 401**

51 Int. Cl.:
A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03078601 .6**

86 Fecha de presentación : **25.07.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1410713**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Composiciones acuosas de tensioactivos anfóteros.**

30 Prioridad: **27.07.1999 US 145719 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **RHODIA Inc.**
259 Prospect Plains Road
Cranbury, New Jersey 08512, US

72 Inventor/es: **Reiersen, Robert Lee**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 305 401 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones acuosas de tensioactivos anfóteros.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la utilización de agentes tensioactivos anfóteros de fosfato que tienen múltiples cargas iónicas para aumentar la estabilidad de las composiciones bioactivas y mejorar la bioeficacia del producto activo.

10 Antecedentes de la invención

Se han desarrollado en los últimos años numerosos productos bioactivos orgánicos, especialmente pesticidas, es decir, productos químicos que sirven para el control de insectos, hongos, malas hierbas, y similares. Independientemente de si el pesticida es inherentemente soluble en agua o insoluble en agua, es deseable utilizar el mismo en un medio acuoso más que en un disolvente no-acuoso lo que resulta más difícil de utilizar por el fabricante y aplicador, podría provocar daño ambiental, es más caro y es en general menos deseable. Las dispersiones, emulsiones, y/o soluciones basadas en agua se pueden preparar a partir de la mayoría de los pesticidas utilizando agentes tensioactivos seleccionados. La selección adecuada del agente tensioactivo puede mejorar también la eficacia de las composiciones pesticidas.

Los agentes tensioactivos han demostrado ser especialmente útiles en la preparación de composiciones herbicidas sea el herbicida soluble en agua o insoluble. Cuando el herbicida es insoluble en agua, se puede utilizar el agente tensioactivo para elaborar una composición herbicida dispersible en agua. Cuando el herbicida es soluble en agua, el agente tensioactivo se puede emplear a menudo para mejorar la eficacia herbicida de la composición herbicida.

Una clase de agentes tensioactivos que ha encontrado mucho éxito comercial en la preparación de composiciones herbicidas incluye las polioxi-alquilén-alquil-aminas. Estos compuestos tienen la actividad superficial necesaria para que muchos otros herbicidas insolubles en agua, así como los herbicidas solubles en agua, se puedan formular en concentrados que formarán dispersiones, emulsiones y soluciones en agua útiles. Además, los herbicidas formulados en dispersiones, emulsiones y soluciones que utilizan estos agentes tensioactivos han mejorado a menudo sus propiedades herbicidas.

Sin embargo, aunque los compuestos de polioxi-alquilén-alquil-amina tengan excelentes propiedades tensioactivas y mejoren a menudo la bioeficacia de los fitotoxigantes, son desgraciadamente irritantes, produciendo especialmente irritación de los ojos y se deben utilizar con muchísima cautela.

Se han hecho muchos esfuerzos para reducir la irritación de los compuestos de polioxi-alquilén-alquil-amina y conservar al mismo tiempo su eficacia tensioactiva en las formulaciones agrícolas estabilizadoras así como para mejorar su bioeficacia. La mayoría de estos esfuerzos acarrear la adición de múltiples compuestos tensioactivos a la composición bioactiva de alquil-amina.

El glifosato, que es químicamente la N-fosfono-metil-glicina, es quizás el herbicida más ampliamente empleado en el mundo. Este producto se utiliza normalmente en una forma agrícolamente aceptable, tal como una sal soluble en agua, por ejemplo, la sal de isopropil-amina. Los agentes tensioactivos utilizados a menudo para la preparación de concentrados de glifosato, que luego se pueden diluir con agua para su uso por el aplicador, son las polioxi-alquilén-alquil-aminas anteriormente mencionadas, especialmente las aminas de sebo etoxiladas.

La EP-0 243872 A describe composiciones de concentrado pesticida que contienen un pesticida como el glifosato y un agente tensioactivo que comprende una cadena de hidrocarbilo o hidrocarbilenos que lleva un grupo capaz de formar enlaces de hidrógeno con agua, tales como los alcoholes grasos y agentes tensioactivos que contienen el grupo amino, y opcionalmente otro agente tensioactivo que es un agente tensioactivo iónico o no-iónico.

Por lo tanto un objeto de la presente invención consiste en proporcionar composiciones bioactivas que contienen un agente tensioactivo estable con bioeficacia mejorada.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar composiciones pesticidas estables, preferentemente composiciones herbicidas, y especialmente aquellas que contienen glifosato, que tengan una eficacia agrícola aceptable y menos irritación de los ojos.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar nuevos métodos para controlar el crecimiento de la maleza y demás vegetación.

Otros objetos de la presente invención aparecerán a partir de la descripción siguiente.

65 Sumario de la invención

La presente invención se dirige a composiciones bioactivas, en particular a composiciones pesticidas, y especialmente a composiciones herbicidas que comprenden un pesticida que es el herbicida N-fosfono-metil-glicina o una sal

de la misma y una composición tensioactiva que comprende un agente tensioactivo anfótero de fosfato que tiene múltiples cargas iónicas. Estas composiciones son fácilmente dispersibles en agua para preparar composiciones acuosas, extremadamente estables útiles, entre otras cosas, para controlar la maleza, insectos, hongos y similares con ausencia de irritación grave de los ojos como que están asociadas al uso de los agentes tensioactivos de alquil-amina polioxi-alquilada.

La solución acuosa que comprende una cantidad eficaz desde el punto de vista herbicida de un herbicida de glifosato, en forma de ácido o de sal, está estabilizada y posee una eficacia herbicida mejorada por la presencia de una cantidad potencialmente eficaz del agente tensioactivo anfótero de fosfato de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de la presente invención comprenden N-fosfono-metil-glicina o una sal de la misma y una cantidad eficaz de un agente tensioactivo anfótero de fosfato que tiene múltiples cargas iónicas. Se ha descubierto que estos agentes tensioactivos anfóteros aumentan la estabilidad y mejoran la bioeficacia de los productos bioactivos en composiciones acuosas.

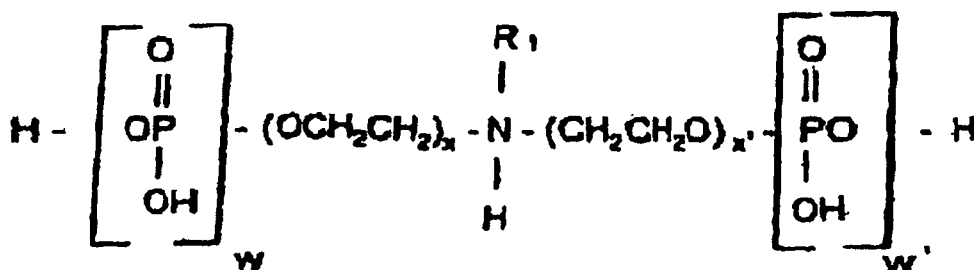
Los anfóteros son, por definición, agentes tensioactivos que, dependiendo del pH, pueden tener propiedades aniónicas y/o catiónicas en el medio acuoso. Un anfótero contiene al menos un grupo ácido y al menos un grupo básico. El pH al que estos grupos se neutralizan internamente, produciendo un zwitterión (un grupo catiónico y aniónico en la misma molécula), se llama punto isoeléctrico (o zona isoeléctrica). A un pH por encima de la zona isoeléctrica, los anfóteros actúan como aniones y por debajo de la zona isoeléctrica actúan como cationes con contraiones externos (respectivamente cationes y aniones).

La funcionalidad catiónica es generalmente un grupo amina secundario o terciario protonado (en los denominados anfóteros de nitrógeno débil), o un grupo amonio cuaternario (en alquil-betaínas o anfóteros de nitrógeno fuerte). Los anfóteros de nitrógeno débil están protonados solamente a niveles más bajos de pH mientras que las alquil-betaínas conservan su carga positiva virtualmente sobre la totalidad del rango de pH. Al menos un grupo aniónico en las moléculas del agente tensioactivo de esta invención es una parte de fosfato.

Los agentes tensioactivos anfóteros pueden tener un número igual o distinto de grupos aniónicos y catiónicos compensándose la carga con los contraiones externos. El número de estos grupos influye en la zona isoeléctrica, como lo hace también la fuerza iónica de estos grupos.

La fuente para la funcionalidad catiónica en los anfóteros de fosfato de la presente invención es una parte que contiene nitrógeno.

Las composiciones de agentes tensioactivos anfóteros útiles en la presente invención tienen la fórmula:



en la que,

- R_1 está seleccionado a partir de los grupos alquilo de cadena recta o ramificada de C_1 a C_{36} y las mezclas de los mismos,
- w y w' son independientemente de 0 ó 1 con la condición de que ambos no sean iguales a 0; y
- x y x' son independientemente de 0 a 50 obtenidos mediante la fosfatación de bis-etoxilato de 5-polioxi-etilén-cocoamina con ácido polifosfórico.

El pesticida es el herbicida activo de glifosato N-fosfono-metil-glicina a.k.a. y sus sales como la sal isopropil-amina o la sal de trimetil-sulfonio (sulfosato).

Por el término "cantidad eficaz estabilizadora" se entiende que en una formulación concentrada del bioactivo en medios acuosos, es decir aproximadamente del 20 a aproximadamente el 70 por ciento en peso, no tiene lugar ninguna separación de fases en un rango de temperaturas extremas de almacenamiento de aproximadamente 4°C a aproximadamente 55°C durante un período de tres días, es decir, 72 horas.

ES 2 305 401 T3

Se proporcionan los siguientes Ejemplos por medio de una representación de la presente invención y no como limitación.

5 Ejemplo 1

Fosfatación de Bis-etoxilato de Cocoamina POE-5 con Ácido Polifosfórico al 115%

Se montó un equipo de estufa de secado que se componía de un matraz de fondo redondo, de 4 bocas, 1 litro, un agitador de paletas, termopar, embudo de adición para igualar presiones y un adaptador Claisen que contenía una entrada y salida de gas argón a través de un tubo borboteador relleno de aceite de silicona mientras se calentaba y limpiaba con argón durante una hora con calentamiento para proporcionar un sistema exento de humedad. Se cargó rápidamente el matraz con 402,88 g (0,99 mol) de cocoamina etoxilada de Rhodameen C-5, marca comercial de Rhodia Inc., así como el embudo con aproximadamente 200 g de ácido polifosfórico al 115%. Se calentó el licor agitado hasta 52°C en un baño de aceite y se añadió el ácido durante un período de tres horas. El calor de la neutralización elevó la temperatura a 80°C en la primera hora así que se quitó el baño durante una hora y luego se volvió a poner cuando la temperatura cayó a 71°C y que la agitación se había vuelto difícil. la temperatura del licor volvió rápidamente a 77°C y alcanzó 88°C al final de la adición neta de 197,65 g (2,320 mol). Se calentó el licor y se mantuvo a 115° hasta 120°C durante cuatro horas, luego se dejó enfriar hasta aproximadamente 112°C. Se añadieron lentamente 452,21 g de agua desionizada, a través de un embudo de nueva adición durante un período de cuatro horas a medida que la temperatura del licor disminuía progresivamente hasta 95°C para compensar la gran viscosidad del licor por una ligera ebullición del agua a medida que se mezclaba en la misma. El calentamiento a 95°C continuó durante una hora más para completar la hidrólisis de los intermediarios residuales del ácido pirofosfórico y obtener una solución clara, viscosa, con un 57% de sólidos.

El análisis de la solución por espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{31}P y ^{13}C mostró que los coeficientes molares del producto fosfato eran de 0,340 de ácido fosfórico, 0,623 de monoalquil-fosfatos y 0,036 de dialquil-fosfatos. La conversión de los grupos alcohol fue aproximadamente del 70%.

Ejemplo 2

Fosfatación de Bis-etoxilato de Cocoamina POE-5 con un Reactivo Híbrido

Se repitió el proceso del Ejemplo 1 salvo que la fosfatación se modificó de acuerdo con la tecnología descrita en las patentes de los Estados Unidos No. 5.550.274 y 5.554.781.

El matraz presecado de 1 litro se cargó rápidamente bajo atmósfera de argón con 304,01 g (0,751 mol) de co-coamina etoxilada de Rhodameen C-5 así como el embudo con aproximadamente 71,04 g de ácido polifosfórico al 105% (Rhodia Super Phos 105®). Se calentó el licor agitado hasta 40°C por medio de una lámpara de calor infrarrojo termoestáticamente controlada y se añadió el ácido durante un período de 75 minutos. El calor de la neutralización elevó rápidamente la temperatura a 50°C (se quitó la lámpara automáticamente) y la viscosidad de la solución aumentó notablemente a medida que se formaba la sal, así que el valor de consigna del controlador del termopar de la lámpara subió a 60°C. La temperatura final fue de 63°C, la carga total de ácido fue de 70,46 g (0,755 mol). Se dejó enfriar el licor hasta aproximadamente 54°C mientras un embudo presecado de adición de polvo para igualar presiones con un sistema de alimentación por tornillo sin fin se cargaba con 92,24 g de anhídrido fosfórico y se colocaba en lugar del embudo de adición de ácido. Se añadió el anhídrido lentamente, durante un período de 135 minutos, para obtener una buena dispersión del polvo en la solución viscosa. Se mantuvo la temperatura entre 54°C y 59°C mediante la aplicación periódica de un baño de agua a temperatura ambiente. La carga total de anhídrido fosfórico fue de 91,24 g (0,321 mol). A la finalización de la adición, se calentó lentamente la pasta viscosa mediante un baño de aceite a 110°C durante un período de 210 minutos para que la temperatura del licor permaneciera cercana a la del baño de aceite y se pudiera mantener la agitación. Después de siete horas, se dejó bajar la temperatura a 100°C nominales, y se añadieron 298,81 g de agua desionizada durante un período de dos horas.

La agitación continuó durante 45 minutos más, tiempo durante el cual la temperatura bajó progresivamente hasta 95°C para completar la hidrólisis de los intermediarios residuales del ácido pirofosfórico y obtener una solución clara, viscosa, con un 61% de sólidos.

El análisis de la solución por espectroscopia de resonancia magnética nuclear ^{31}P y ^{13}C mostró que los coeficientes molares del producto fosfato eran de 0,365 de ácido fosfórico, 0,497 de monoalquil-fosfatos y 0,138 de dialquil-fosfatos. La conversión de los grupos alcohol fue superior al 90%.

ES 2 305 401 T3

Ejemplo 3

Evaluación de la Estabilidad de la Formulación de Glifosato

Rodeo, marca comercial de Monsanto Co., para una solución comercialmente disponible de glifosato (N-fosfono-metil-glicina) en forma de su sal de isopropil-amina (conc. al 53,8% en peso), se combinó con las mezclas de los productos de los Ejemplos 1 y 2 y se evaluó la estabilidad de la solución con respecto a la separación de fases en condiciones extremas de temperatura de almacenamiento. La mezcla de éster del Ejemplo 1, con bajo contenido en dialquil-fosfato, se compone principalmente de los compuestos de la Fórmula IV en la que R_4 es hidrógeno, R_5 es OH, Y es hidrógeno, t es 0 con uno o ambos grupos hidroxilo convertidos en ésteres de fosfato, w y w' son iguales a 0 ó 1 pero no pueden ser ambos de 0. La mezcla del Ejemplo 2, con conversión más alta del grupo hidroxilo y contenido más alto de éster de dialquilo, tendría menos grupos hidroxilo quedando y más de una cuarta parte de materia prima de amina se enlazaría en oligómeros fosfoanfóteros de estructura general I, en la que "m" es un número entero bajo (1 ó 2) siendo el resto principalmente los ésteres de mono- y di-fosfato de bis-etoxilato de amina grasa.

CUADRO 1

Formulaciones de Glifosato

Componente	Solución A	Solución B
Rodeo	7,63 g	7,63 g
Producto del Ejemplo 1	1,00 g	
Producto del Ejemplo 2		1,17 g
Agua desionizada	1,37 g	1,20 g

CUADRO 2

Estabilidad de la Formulación

Formulación	72 Horas a 55° C	72 Horas a 4° C
A	Ninguna separación de fases	Ninguna separación de fases
B	Ninguna separación de fases	Ninguna separación de fases

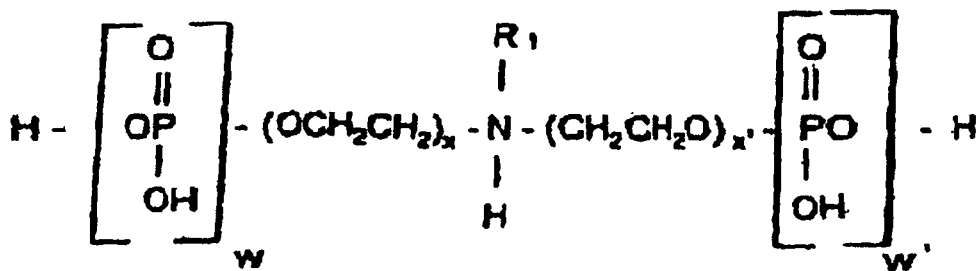
Los compuestos de los Ejemplos 1 y 2 pasaron ambos la evaluación de estabilidad a alta y baja temperatura contrastando con otros aditivos de agentes tensioactivos aniónicos evaluados tal como Rhodacal DSB, oxo-dodecil-difenil-disulfonato disódico, Rhodapon OLS, octal-sulfato sódico, Rhodapon CAV, isodecil-sulfato sódico, Rhodapex CO-436, etoxi-nonil-4-fenol sulfato amónico (EO), Soprophor 4D384, etoxi-tris-16-fenol sulfato amónico (EO), (todos los anteriormente mencionados son marcas comerciales de Rhodia Inc.), SXS-40, xilén-sulfonato sódico al 40% (acuoso), ácido graso de resina líquida etoxilada, no-iónicos tales como el di- y tri-etilén-glicol, polietilén-glicol (400 mol. en peso), glicerina, Antarox 17-R-4 (copolímero de EO/PO), marca comercial de Rhodia Inc., para el polietilén-glicol encapsulado por óxido de polipropileno, copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno inverso, y dietilén-glicol-monobutil-éter.

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende:

- a) N-fosfono-metil-glicina o una sal de la misma;
- b) del 20 al 70% en peso de un agente tensioactivo anfótero que tiene múltiples cargas iónicas; y
- c) agua

caracterizada porque el agente tensioactivo anfótero comprende un compuesto de Fórmula general



en la que,

- R_1 está seleccionado a partir de los grupos alquilo de cadena recta o ramificada de C_1 a C_{36} y las mezclas de los mismos,
- w y w' son independientemente de 0 ó 1 con la condición de que ambos no sean iguales a 0; y
- x y x' son independientemente de 0 a 50 y se pueden obtener mediante la fosfatación de bis-etoxilato de 5-polioxi-etilén-cocoamina con ácido polifosfórico.