

COMPOSICIÓN HERBICIDA

La presente invención se refiere a una composición herbicida de concentrado emulsionable (CE) que comprende carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo como compuesto activo como herbicida, y al uso de tal composición para controlar malezas en cultivos de plantas útiles.

Las composiciones de CE son atractivas en la industria agroquímica por proporcionar principios activos que son solubles en disolventes orgánicos. Por lo general, ofrecen una buena estabilidad química, proporcionan una alta actividad biológica, son fáciles de verter y medir y su fabricación es sencilla. Normalmente, las composiciones de CE se elaboran disolviendo el principio activo de interés en el disolvente orgánico (por ejemplo, un aceite), junto con un tensioactivo o tensioactivos emulsionantes que garantizan la emulsificación espontánea de la composición de CE cuando se añade al agua, por ejemplo, en un tanque de pulverización.

Si bien las composiciones de CE son una opción atractiva para el formulador de productos agroquímicos, desafortunadamente muchos pesticidas no son lo suficientemente solubles como para suministrarse económicamente como composiciones de CE. Para intentar aumentar la solubilidad de un principio activo particular, el formulador de productos agroquímicos a menudo intentará

combinar el disolvente orgánico con uno o más disolventes polares para formar una mezcla de disolventes.

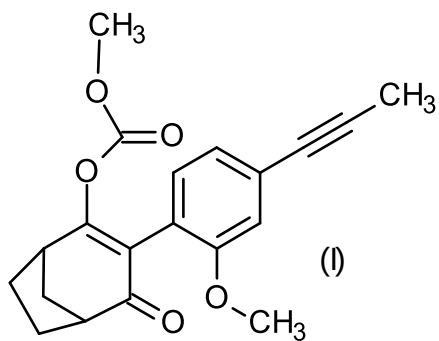
En el documento WO2015/197468, se divulga que el carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo (N.º de reg. CAS 1848207-89-5) es un compuesto herbicida y que exhibe una acción herbicida selectiva contra malezas en ciertos cultivos tales como la soja, especialmente contra pastos tales como *Sorghum halepense*, *Digitaria insularis* y *Eleusine indica*. El documento WO2015/197468 describe que los compuestos descritos en él se pueden formular en numerosos tipos de composiciones que incluyen, por ejemplo, una composición de CE. Sin embargo, el carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo no es particularmente soluble en los disolventes que se emplean habitualmente en una composición de CE, tales como los que se mencionan por lo general en el documento WO2015/197468. Por lo tanto, la presente invención se basa en el descubrimiento de que la solubilidad del carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo se puede mejorar enormemente utilizando una mezcla de disolventes específica, hasta el punto de que la solubilidad en la mezcla de disolventes es sorprendentemente mayor que la observada con respecto a los componentes de disolventes individuales. Esta sinergia de la solubilidad observada

proporciona ventajosamente composiciones de CE más concentradas.

Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de concentrado emulsionable que comprende:

- (a) carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo;
- (b) una mezcla de disolventes que comprende carbonato de propileno y uno o más disolventes orgánicos; y
- (c) uno o más emulsionantes.

El carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo tiene la estructura química que se muestra a continuación:



y se describe, por ejemplo, en el documento WO2015/197468.

Preferiblemente, la composición de concentrado emulsionable de la presente invención comprende de un 1 a un 50 % p/v de carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo, más

preferentemente de un 10 a un 30 % p/v, y especialmente de un 15 a un 25 % p/v.

La mezcla de disolventes, además del carbonato de propileno, contiene uno o más disolventes orgánicos. Algunos
5 ejemplos de tales disolventes orgánicos incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno, cumeno, mezclas de hidrocarburos aromáticos que tienen un punto de ebullición de 160 °C a 180 °C (Solvesso® 100) o de 180 °C a 210 °C (Solvesso® 150) o de 230 °C a 290 °C (Solvesso® 200),
10 hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos (Exxsol™ D80, Exxsol™ D100, Exxsol™ D120, lsopar™ H e lsopar™ V), acetatos de alcoholes grasos (Exxate™ 700, Exxate™ 1000), acetato de isobornilo, acetato de bencilo (por ejemplo, Jeffsol® AG 1705, Huntsman Corporation Australia Pty Ltd), ésteres de
15 alquilos inferiores de ácidos dicarboxílicos tales como ácido maleico, fumárico, succínico, glutárico y adípico (disolvente DBE), éster etílico del ácido láctico (por ejemplo, Purasolv® EL), ésteres de ácido benzoico tales como benzoato de bencilo, benzoato de metilo (Polynt S.p.A., Italia), benzoato
20 de butilo (por ejemplo, Jeffsol® AG 1700) y dibenzoato de dipropilenglicol, así como ésteres de alquilos inferiores de ácidos grasos superiores tales como ésteres metílicos de ácidos grasos C₈-C₁₀ y ésteres metílicos de ácidos grasos C₁₆-C₁₈, alcohol bencílico, 5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato de metilo (Rhodiasolv® Polarclean) y cetonas
25

tales como ciclohexanona, acetofenona, cetona metil n-pentílica. Se prefiere particularmente Solvesso™ 200 (o la versión empobrecida en naftaleno Solvesso™ 200ND), ya que presenta una sorprendente sinergia de solubilidad del
5 carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo con el carbonato de propileno.

Aunque la mezcla de disolventes puede contener uno o más de estos disolventes orgánicos, se prefiere que la mezcla de
10 disolventes consista en carbonato de propileno y solo un disolvente orgánico adicional. En una realización más preferida de la presente invención, dicho un disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en benzoato de metilo, acetofenona, benzoato de bencilo, acetato de bencilo
15 (por ejemplo, Jeffsol® AG 1705), benzoato de butilo (por ejemplo, Jeffsol® AG 1700), éster etílico del ácido láctico (Purasolv® EL), alcohol bencílico y mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición de 230 a 290 °C (Solvesso® 200). En una realización más preferida, dicho un
20 disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en benzoato de metilo, acetofenona, benzoato de bencilo, alcohol bencílico, acetato de bencilo (por ejemplo, Jeffsol® AG 1705), benzoato de butilo (por ejemplo, Jeffsol® AG 1700) y mezclas de hidrocarburos aromáticos con un punto de
25 ebullición de 230 a 290 °C (Solvesso® 200). En una

realización más preferida, dicho un disolvente orgánico es una mezcla de hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición de 230 a 290 °C (Solvesso® 200).

5 En una realización de la presente invención, la relación de carbonato de propileno:disolvente orgánico es de 100:1 a 1:100 p/v, más preferentemente de 5:1 a 1:5, más preferentemente de 1:3 a 3:1. En una realización de la presente invención, la composición herbicida de concentrado emulsionable comprende de un 50 % a un 70 % p/v de una mezcla
10 de disolventes.

A partir de los datos presentados en la Figura 1 y la Figura 2 más adelante, se puede observar que la sinergia de solubilidad observada se produce entre el carbonato de propileno y muchos disolventes orgánicos, lo que
15 sorprendentemente aumenta la solubilidad en mayor medida que la de los disolventes individuales solos. Esta sinergia de solubilidad proporciona beneficios significativos, incluida la provisión de una mezcla de disolventes que hace que las formulaciones sean más fáciles de emulsionar y maximiza la
20 carga de principio activo en la composición de CE, al tiempo que proporciona más solidez a bajas temperaturas. La sinergia se observa tanto a 5 °C (Figura 1) como a 25 °C (Figura 2). La sinergia positiva es especialmente evidente para las mezclas de carbonato de propileno con benzoato de bencilo,
25 Jeffsol® AG1700, Jeffsol® AG1705 y muy significativa para

Solvesso® 200ND. Es de particular interés el aumento de la solubilidad observado con carbonato de propileno/Solvesso® 200ND. A menudo se utiliza convenientemente Solvesso® 200ND como disolvente en composiciones de CE, pero prácticamente se descartó como parte de una formulación de alta carga para el carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo debido a la solubilidad relativamente baja del herbicida en Solvesso® 200ND por sí solo. Sin embargo, las mezclas de disolventes con carbonato de propileno han resuelto con éxito este inconveniente.

Para dicho uno o más componentes emulsionantes de la composición, es posible utilizar los emulsionantes utilizados habitualmente en relación con los CE. La naturaleza exacta del(los) emulsionante(s) no está relacionada con la presente invención y el experto conoce muchos sistemas tensioactivos emulsionantes que permiten la formación de una emulsión de aceite en agua cuando el concentrado emulsionable se diluye con una solución acuosa. Un sistema tensioactivo emulsionante de este tipo puede comprender uno o más tensioactivos emulsionantes. El tensioactivo o tensioactivos emulsionantes pueden ser no iónicos, aniónicos, catiónicos o zwitteriónicos. Los ejemplos de tensioactivos adecuados particulares incluyen, pero no se limitan a, poliglicósidos de alquilo, copolímeros en bloque de poli(óxido de alquilenos)

y fosfatos de éteres poliaril fenílicos. Los poliglicósidos de alquilo incluyen Agnique PG ("APG") 8107 (Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio, EE. UU.) (un poliglicósido de alquilo en el que el grupo alquilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono y tiene un grado promedio de polimerización de 1.7), Agnique PG 9116 (Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio, EE. UU.) (un poliglicósido de alquilo 20 en el que el grupo alquilo contiene de 9 a 11 átomos de carbono y tiene un grado promedio de polimerización de 1.6) y Agnique PG 8105 (Cognis Corporation, Cincinnati, Ohio, EE. UU.) (un poliglicósido de alquilo en el que el grupo alquilo contiene de 8 a 10 átomos de carbono y tiene un grado promedio de polimerización de 1.5). Los copolímeros en bloque de poli(óxido de alquilenos) pueden ser copolímeros di- y tribloque, tales como copolímeros en bloque ABA o BAB o copolímeros en bloque BA. Los ejemplos incluyen la serie Genapol PF (Clariant), la serie Pluronic (BASF), la serie Synperonic PE (Uniqema) y la serie Toximul (Stepan Chemical Co.). Un grupo de copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno que pueden utilizarse en las composiciones de esta invención son los copolímeros en bloque de poli(oxipropileno)/poli(oxietileno) basados en butilo que tienen un peso molecular promedio en el intervalo de 2400 a 3500, por ejemplo, Toximul 8320, Stepan Chemical Co. Los ejemplos adecuados incluyen Pluronic L10, Pluronic L44, Pluronic L63, Pluronic L64, Pluronic L84,

Pluronic P104, Pluronic P105, Step-Flow 26, Toximul 8323 y Toximul 8320. Los fosfatos de éteres poliaril fenílicos incluyen fosfatos de triestirilfenol etoxilados tales como Soprophor 35 3D33 (Rhodia), Soprophor 3D33 LN (Rhodia), Soprophor BSU (Rhodia), Emulsogen 57 (Clariant), Agnique PE TSP-16A (BASF), Agrhospec 7822 (Rhodia), Dispersogen TP 160 (Clariant), Stepfac TP 160 (Stepan), Stepfac TSP-PE (Stepan). El grado de etoxilación de los fosfatos de éteres poliaril fenílicos para este propósito está preferentemente entre 8 y 20, más preferentemente entre 14 y 18. Los ejemplos preferidos que se pueden mencionar en el contexto de la composición de la presente invención son etoxilatos de aceite de ricino, por ejemplo, Emulsogen EL 360 (Clariant) y especialmente etoxilatos de aceite de ricino con calidad de iones especialmente baja, tales como Tergitol™ ECO-30 HP (Dow) o Alkamuls EL-620/LI (Solvay) con etoxilatos de triestirilfenol (tales como Soprophor BSU), mezclas de estos en combinación con compuestos tensioactivos aniónicos tales como la sal cálcica del ácido dodecilbencenosulfónico o la sal sódica del ácido dioctilsulfosuccínico (NANSA® EVM).

Preferiblemente, en la composición de CE de la invención, hay de un 0.5 a un 50 % p/v presente de dicho uno o más emulsionantes. Se prefiere especialmente un contenido de un 2 a un 30 % p/v, especialmente de un 2 a un 10 % p/v.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender, además del carbonato de 2-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo, uno o más herbicidas adicionales que sean compatibles con la formulación de CE. En este contexto, "compatible" significa que la combinación de herbicidas es químicamente estable y físicamente estable en la formulación de CE. Las composiciones de CE de acuerdo con la invención también pueden incluir protectores frente a herbicidas, dándose preferencia a cloquintocet-mexilo, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo y metcamifeno y/o derivados de estos, tales como las sales y ácidos correspondientes.

La preparación de los CE de acuerdo con la invención se lleva a cabo sustancialmente de acuerdo con el método habitual conocido de disolver el herbicida en la mezcla de disolventes y a continuación añadir un emulsionante habitual. La mezcla obtenida de este modo se agita hasta que se forma una solución transparente.

Aunque los productos comerciales se formularán preferentemente como concentrados, el usuario final normalmente empleará formulaciones diluidas con agua. El usuario final también puede emplear adyuvantes de mezcla en tanque tales como sulfato de amonio (por ejemplo, al 2.5 %) y concentrado de aceite de cultivo al 1.0 %. Otros productos adyuvantes disponibles comercialmente que se pueden mezclar

en tanque para producir una formulación de pulverización con la composición de la presente invención incluyen Adigor® (Syngenta - un adyuvante basado en aceite de colza metilado), Aureo (Bayer AG - éster metílico de aceite de soja), HASTEN™ (Victorian Chemical Co. Pty. Ltd. - mezcla de un aceite vegetal esterificado y tensioactivos no iónicos), OCHIMA® (Syngenta - éster alquílico de ácido fosfórico (formulación de CE)), LEDNA™ (Polaquimia - formulación de CE que comprende un éster metílico de aceite de soja), Atplus® 463 (CRODA Europe Limited - aceite de parafina al 60 % con mezcla de tensioactivos), Actirob® B (Bayer AG - éster metílico de aceite de colza (aceite vegetal esterificado)), Destiny® HC (Winfield Solutions LLC - aceite de soja metilado), DYNE-AMIC® (HELENA - mezcla de aceite vegetal (metilado) y tensioactivos no iónicos basados en organosilicona), FS Optique™ (GROWMARK, Inc - éster metílico de aceite de canola) y fosfato de tris(2-etilhexilo) (TEHP, n.º de CAS 78-42-2), Synergen™ TEHP (Clariant GmbH), Disflamoll® TOF (Lanxess)) y Marlox RT64 (Sasol - alcoxilato de alcohol graso).

Las composiciones de acuerdo con la invención también se pueden mezclar en tanque con otros productos agroquímicos, especialmente uno o más productos herbicidas adicionales, especialmente glufosinato o glufosinato-P (L-glufosinato).

Ejemplo 1

Se preparan varias muestras de manera que el carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo esté presente en el disolvente (o mezcla de disolventes) con una concentración de 300 g/L. A continuación, las muestras se incuban con agitación suave en hornos de almacenamiento durante dos semanas a 5 °C y 25 °C. Una vez transcurrido este tiempo, se realiza un análisis de HPLC en el sobrenadante de cada muestra para obtener una concentración disuelta del carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo en el disolvente o mezcla de disolventes (% p/v). Los resultados observados se muestran en la Tabla 1 y 2 a continuación y se resumen en la Figura 1 y la Figura 2. Como se puede observar, la solubilidad del carbonato de 3-[2-metoxi-4-(1-propin-1-il)fenil]-4-oxobiciclo[3.2.1]oct-2-en-2-ilo y metilo se mejora inesperadamente cuando se utilizan mezclas de carbonato de propileno/disolvente orgánico en lugar de un 100 % de carbonato de propileno (punto de datos de un 0 % de disolvente) frente a un 100 % de disolvente orgánico (punto de datos de un 100 % de disolvente).

Tabla 1. Resultados de solubilidad a 5 °C - Solubilidad (% p/v)

% de carbonato	100	75	50	25	0
----------------	-----	----	----	----	---

	de propileno					
	% de disolvente orgánico	0	25	50	75	100
5	Alcohol bencílico	11	16	17	20	18
	Jeffsol AG 1700	11	16	17	12	6
	Jeffsol AG 1705	11	15	17	18	15
	Benzoato de metilo	11	16	18	20	16
10	Purasolv EL	11	14	14	9	6
	Rhodiasolv Polarclean	11	12	13	12	9
	Solvesso 200 ND	11	17	17	14	7

15 **Tabla 2.** Resultados de solubilidad a 25 °C - Solubilidad (% p/v)

	% de carbonato de propileno	100	75	50	25	0
20	% de disolvente orgánico	0	25	50	75	100
	Acetofenona	21	27	29	29	29
	Alcohol bencílico	21	26	30	29	29
25	Benzoato de	21	26	28	23	18

bencilo					
Jeffsol AG 1700	21	24	25	20	11
Jeffsol AG 1705	21	27	30	29	23
Benzoato de metilo	21	28	29	29	27
Purasolv EL	21	23	20	17	13
Rhodiasolv Polarclean	21	23	21	21	19
Solvesso 200 ND	21	28	30	24	12

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.