

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 022**

51 Int. Cl.:

**C07C 217/28** (2006.01)

**C07C 215/12** (2006.01)

**A01N 25/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/AU2016/051246**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17100856**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16874147 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3390348**

54 Título: **Dendrímero y sus formulaciones**

30 Prioridad:

**16.12.2015 AU 2015905221**

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

**08.11.2024**

73 Titular/es:

**LOVELAND PRODUCTS, INC. (50.0%)  
3005 Rocky Mountain Avenue  
Loveland, CO 80538, US y  
DENDRITIC NANOTECHNOLOGIES, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VARDHAN, HARSH;  
RAJESH, SARIGAMA y  
KARELLAS, PETER**

74 Agente/Representante:

**IZQUIERDO BLANCO, María Alicia**

ES 2 986 022 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

Dendrímero y sus formulaciones

## 5 CAMPO

[0001] La presente invención se refiere a formulaciones que comprenden un dendrímero con características mejoradas. Por ejemplo, la presente invención se refiere a formulaciones que comprenden plaguicidas tales como formulaciones líquidas solubles con características de estabilidad mejoradas.

10

## FONDO

15

[0002] La aparición de plagas es un problema constante al que se enfrentan los agricultores en cultivos, pastos y otros entornos. Por ejemplo, las malas hierbas compiten con los cultivos y afectan negativamente a su rendimiento, mientras que algunas especies de insectos se comen los cultivos y otras afectan negativamente a la salud animal. El uso de plaguicidas químicos es una herramienta importante para controlar especies indeseables como plantas e insectos. En un esfuerzo por superar este problema, los investigadores han desarrollado múltiples líneas de ataque, incluida la producción de nuevos compuestos sintéticos, y la combinación de éstos con pesticidas conocidos o novedosos para obtener nuevas formulaciones que muestren una gran eficacia en la erradicación de plantas e insectos no deseados.

20

[0003] Los dendrímeros son moléculas muy ramificadas, a menudo esféricas, en las que las ramas terminales pueden adaptarse para incluir una serie de grupos funcionales, por ejemplo grupos amino cargados. Estos grupos pueden adaptarse a aplicaciones específicas. Gracias a su síntesis química controlada, los dendrímeros tienen un tamaño muy preciso y una forma definida.

25

[0004] Klajnert y Bryszewska informaron sobre los dendrímeros como una nueva clase de materiales poliméricos en Acta Biochimica Polonica (Vol. 48 No. 1/2001, pp. 199-208). Los dendrímeros se describieron como macromoléculas monodispersas muy ramificadas con una estructura que tiene un gran impacto en sus propiedades físicas y químicas. Klajnert y Bryszewska informaron de que, como resultado de su comportamiento único, los dendrímeros son adecuados para una amplia gama de aplicaciones biomédicas e industriales, y ofrecieron una revisión de las propiedades fisicoquímicas de los dendrímeros y sus posibles usos en diversas áreas de investigación, tecnología y tratamiento.

30

35

[0005] El documento WO2007/149500 se refiere a dendrímeros híbridos que comprenden una mezcla, en la misma proporción o en proporciones diferentes, de al menos dos polímeros dendríticos o polímeros dendronizados que tienen al menos una diferencia entre ellos. Las superficies del polímero dendrítico o del polímero dendronizado pueden modificarse aún más mediante métodos conocidos. También se divulgan formulaciones de dendrímeros híbridos en las que los polímeros dendríticos tienen el mismo fármaco presente a concentraciones de carga idénticas o diferentes, pero tienen perfiles de liberación diferentes. Tales formulaciones de dendrímeros híbridos pueden tener diferentes moléculas huéspedes presentes a concentraciones de carga idénticas o diferentes, pero con diferentes perfiles de liberación. Además, se describe un método de utilización de un dendrímero híbrido para la administración de un fármaco o una fracción huésped con el fin de aumentar la solubilidad de fármacos o fracciones huéspedes poco solubles.

40

[0006] El documento US 2012/053057 se refiere a un anfífilo y a un proceso para preparar el anfífilo y a una composición que comprende el anfífilo y un ingrediente activo poco soluble en agua. Se refiere además a un proceso para producir la composición poniendo en contacto el anfífilo y el ingrediente activo, y al uso del anfífilo para solubilizar un ingrediente activo poco soluble en agua en soluciones acuosas. También se divulga el uso del anfífilo en una formulación agroquímica que comprende el anfífilo y un pesticida para controlar hongos fitopatógenos y/o vegetación no deseada y/o infestación de insectos o ácaros no deseados y/o para regular el crecimiento de las plantas, y finalmente al material de propagación vegetal que comprende el anfífilo.

45

[0007] Fernández et al. en la Revista Brasileña de Ingeniería Química (Vol. 28, No. 04, pp.679-689, Oct-Dic 2011) informaron de investigaciones sobre la mejora de la solubilidad acuosa del albendazol (ABZ) utilizando dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) como potenciadores de la solubilidad.

50

[0008] Baig et al. en el International Journal of Advances in Pharmacy, Biology and Chemistry (2015, Volume 4, No. 1 Jan-Mar, pp.44-59) revisaron los dendrímeros en relación con la síntesis, caracterización y aplicaciones en la administración de fármacos. Los estudios han explorado las posibilidades biológicas de los dendrímeros, como el transporte de genes, el desarrollo de vacunas, terapias antivirales, antibacterianas y anticancerígenas. Esta revisión también describe cómo los dendrímeros se interrelacionan con numerosos fármacos y la perspectiva de estas macromoléculas además de los nanotransportadores de fármacos en la vía de administración transdérmica, ocular, respiratoria, oral e intravenosa. Los dendrímeros aseguran una protrusión superior de la perspectiva para la biomedicina. En esta revisión se analizan brevemente las propiedades fisicoquímicas de los dendrímeros y su posible uso en diversos ámbitos de la investigación, la tecnología y el tratamiento.

55

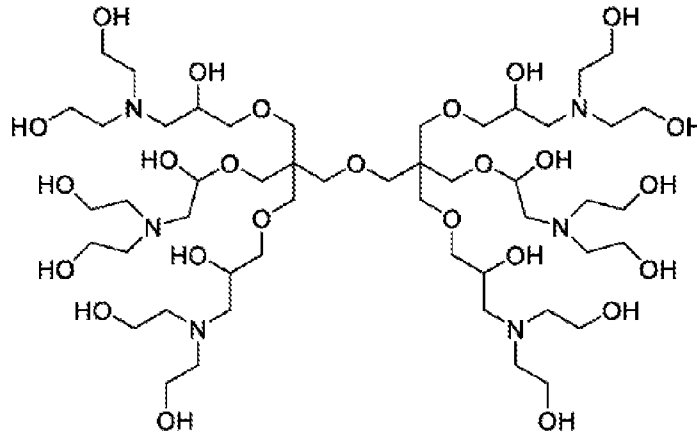
60

[0009] Existe la necesidad de identificar dendrímeros novedosos que tengan características mejoradas deseables. Además, sigue existiendo la necesidad de composiciones químicas para el control de plagas con propiedades mejoradas.

RESUMEN

[0010] La invención proporciona en un aspecto:

- 5 1. Una formulación que comprende un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4



Compuesto 4

un herbicida fenoxi, y uno o más portadores aceptables.

2. La formulación de la cláusula 1, en la que el herbicida fenoxi es un herbicida fenoxiacético seleccionado entre: Ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido 2-(4-clorofenoxi)acético, 1-(dimetoxifosfinil)etil 2-(2,4-diclorofenoxi)acetato, ácido 2-(3,4-diclorofenoxi)acético, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético, 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)etanotioato de S-etilo y ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)acético, o sales y ésteres de los mismos.

3. La formulación de la cláusula 2, en la que el herbicida fenoxiacético es ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D) o una sal o éster del mismo.

4. La formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 3 que es una formulación líquida soluble y/o una solución acuosa.

5. La formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 3 es un concentrado en suspensión (SC), un concentrado soluble (SL), una emulsión de aceite en agua (EW) o un concentrado emulsionable (EC).

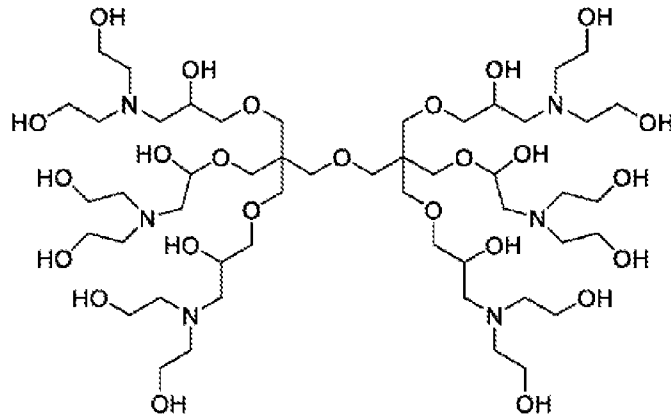
6. La formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 5, en la que el portador es agua o alcohol primario, secundario o terciario.

7. La formulación de cualquiera de las cláusulas 1 a 6, que comprende además un tensioactivo, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico o catiónico y/o un tensioactivo a base de amina y/o un tensioactivo de baja molaridad.

8. La formulación de una cualquiera de las cláusulas 1 a 7, en la que el Compuesto 4 está en una concentración en un rango de 5% a 20% (p/p) o en un rango de 2% a 10% (p/p), o en un rango de 6% a 10% (p/p).

[0011] En un segundo aspecto, la invención proporciona:

9. Método de control de una o varias plagas en una zona, que comprende la aplicación a la zona de una formulación que comprende un dendrímero con la estructura del Compuesto 4:

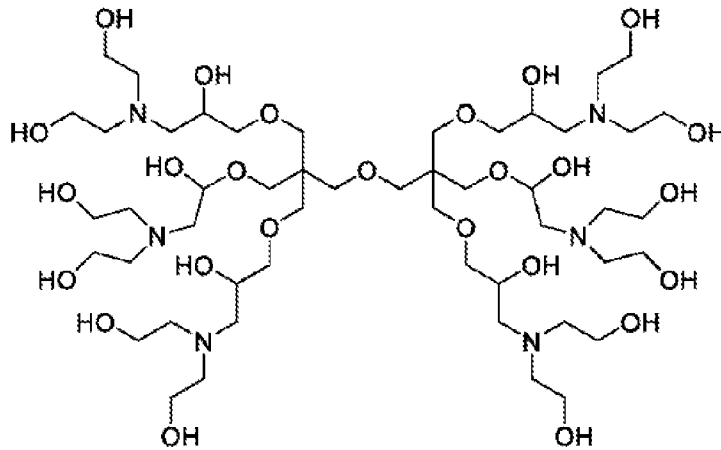


Compuesto 4

y un herbicida fenoxi.

10. Uso de:

- un dendrímero con la estructura del compuesto 4:



Compuesto 4

y

- un herbicida fenoxi, en la producción de una formulación para controlar una plaga o plagas en una zona.

11. El método de la cláusula 9, en el que la(s) plaga(s) es(son) una(s) mala(s) hierba(s).

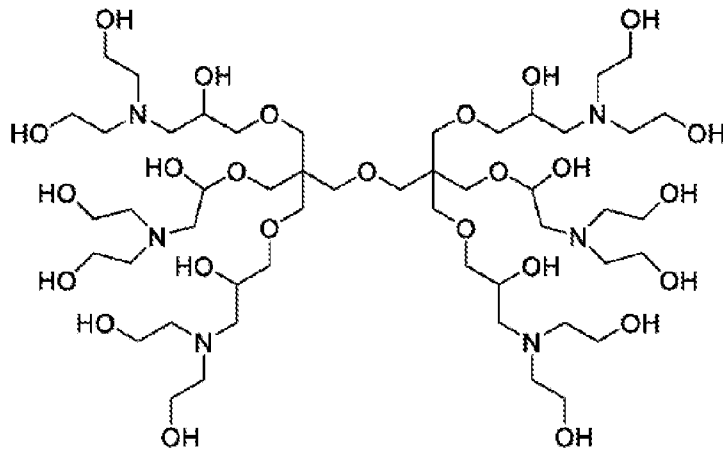
12. El método de la cláusula 9 u 11, en el que la formulación tiene una o más de las características definidas en cualquiera de las cláusulas 1 a 8.

13. El uso de la cláusula 10, en el que la(s) plaga(s) es(son) una(s) mala(s) hierba(s).

14. El uso de la cláusula 10 o 13, en el que la formulación tiene una o más de las características definidas en cualquiera de las cláusulas 1 a 8.

**[0012]** Los presentes inventores han identificado un dendrímero novedoso que posee una serie de características útiles.

**[0013]** Así, en un aspecto no según la presente invención se proporciona un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4:

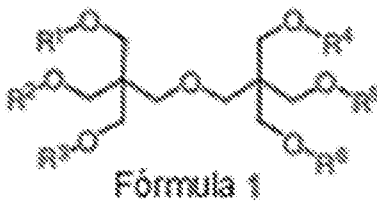


Compuesto 4

9,9'-(Oxibis(metileno))bis(9-((3-(bis(2-hidroxietil)amino)-2-hidroxipropoxi)metil)-3,15-bis(2-hidroxietil)-7,11-dioxa-3,15-diazaheptadecano-1,5,13,17-tetraol) (en adelante "Compuesto 4").

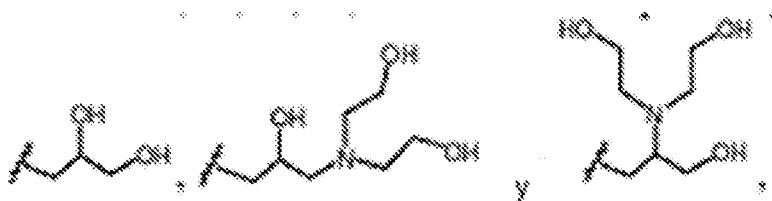
[0014] En un aspecto no según la presente invención se proporciona una composición que comprende un dendrímoro que tiene la estructura del Compuesto 4 y uno o más excipientes o portadores aceptables.

[0015] En otro aspecto no según la presente invención se proporciona una composición que comprende una mezcla de dendrímoros de Fórmula 1:



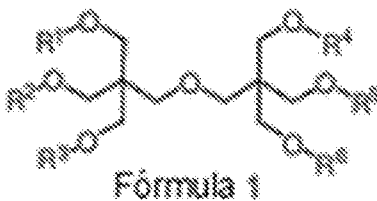
Fórmula 1

en el que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre:



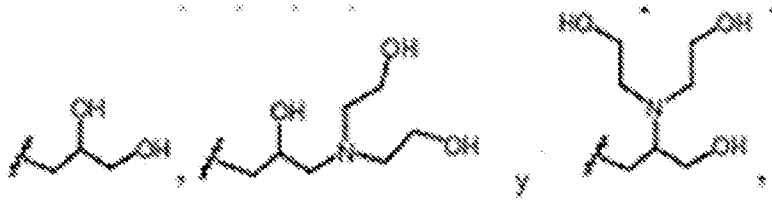
con la condición de que el Compuesto 4 esté presente en la mezcla de dendrímoros.

[0016] En otro aspecto no según la presente invención se proporciona una formulación que comprende una mezcla de dendrímoros de Fórmula 1:



Fórmula 1

en el que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre:



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

con la condición de que el Compuesto 4 esté presente en la mezcla de dendrímeros, y uno o más portadores aceptables.

**[0017]** En una realización no según la invención, el Compuesto 4 está presente en la mezcla de dendrímeros en una cantidad de: al menos aproximadamente 30 % (p/p), o al menos aproximadamente 40 %, o al menos aproximadamente 50 % (p/p), o al menos aproximadamente 60 % (p/p), o al menos aproximadamente 70 % (p/p), o al menos aproximadamente 80 % (p/p), o al menos aproximadamente 90 % (p/p), o al menos aproximadamente 95 % (p/p).

**[0018]** En realizaciones de otro aspecto, no según la invención, se proporciona una formulación que comprende el Compuesto 4 y uno o más portadores aceptables, y la formulación comprende además un pesticida tal como un herbicida, fungicida o insecticida, que no es un herbicida fenoxi. Ejemplos de pesticidas que pueden utilizarse en la formulación no según la invención incluyen, pero no se limitan a, un herbicida de ácido dicloro-benzoico, un herbicida de ácido triclorobenzoico, un herbicida de imidazolinona, un insecticida neonicotinoide y un insecticida organofosforado.

**[0019]** En una realización no conforme a la invención, el pesticida se selecciona entre: un herbicida de ácido dicloro-benzoico y un herbicida de ácido tricloro-benzoico.

**[0020]** Según un primer aspecto según la invención se proporciona una formulación que comprende un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4, un herbicida fenoxi, y uno o más portadores aceptables.

**[0021]** En otra realización de la invención, el herbicida fenoxi es un herbicida mono o di clorofenoxi o un herbicida fenoxi acético. En otra realización, el herbicida fenoxi es un herbicida fenoxiacético.

**[0022]** Ejemplos de herbicidas fenoxiacéticos que pueden usarse en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido 2-(4-clorofenoxi)acético, 1-(dimetoxifosfinil)etil 2-(2,4-diclorofenoxi)acetato, ácido 2-(3,4-diclorofenoxi)acético, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético, 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)etanotioato de S-etilo y ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)acético, o sales y ésteres de los mismos.

**[0023]** En una realización preferida de la invención, el herbicida fenoxiacético es el ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D) o una sal o éster del mismo. En una realización, la sal o éster de 2,4-D es una sal o éster de amina.

**[0024]** Ejemplos de herbicidas de ácido dicloro-benzoico o herbicidas de ácido tricloro-benzoico que pueden usarse en una formulación no conforme a la invención incluyen, pero no se limitan a, (fenilimino)di-2,1-etanodil bis(3,6-dicloro-2-metoxibenzoato), ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico, ácido 2,3,6-triclorobenzoico y ácido 2,3,5-tricloro-6-metoxibenzoico, o sales y ésteres de los mismos.

**[0025]** En una realización, la formulación de la invención es una formulación concentrada. En otra realización de la invención, la formulación es un líquido soluble.

**[0026]** Ejemplos del portador aceptable que puede estar presente en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, agua, o alcoholes primarios, secundarios o terciarios. La formulación puede ser una solución acuosa. La formulación puede ser un concentrado. La formulación puede ser una solución acuosa concentrada. La formulación puede ser un concentrado en suspensión (SC), un concentrado soluble (SL), una emulsión de aceite en agua (EW) o un concentrado emulsionable (EC).

**[0027]** En una realización, la formulación de la invención comprende además un tensioactivo. Puede utilizarse cualquier tensioactivo adecuado, como un tensioactivo no iónico, aniónico o catiónico. En una realización, el tensioactivo es un tensioactivo a base de aminas.

**[0028]** En una realización según la invención, el dendrímero se encuentra en una concentración de al menos un 5%, al menos un 8% o al menos un 10% (p/p). En otra realización, el dendrímero se encuentra en una concentración de entre el 5% y el 20% (p/p), o en una concentración de entre el 2% y el 10% (p/p), o en una concentración de entre el 6% y el 10% (p/p).

**[0029]** En una realización, la formulación de la invención, que puede ser una formulación concentrada o una formulación líquida soluble, ha aumentado la estabilidad de la formulación, preferentemente una o más o todas las de cristalización reducida o incompatibilidad reducida con agua dura o vida útil aumentada, cuando se compara con una formulación que

comprende los mismos componentes pero carece del dendrímero y/o cuando se compara con una formulación en la que el dendrímero se ha sustituido por

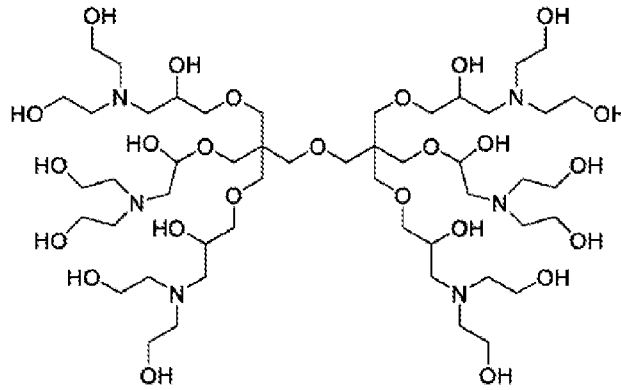
(i) otros dendrímeros de grupo hidroxil terminal de primera generación como el 9-((3-(bis(2-hidroxietil)amino)-2-hidroxipropoxi)metil)-9-etil-3,15-bis(2-hidroxietil)-7,11-dioxa-3,15-diazaheptadecano-1,5,13,17-tetraol (Compuesto 1), descrito en los documentos WO06/065266 y WO11/053605; o

(ii) otros dendrímeros de núcleo G1 PETGE, tales como:

(a) grupos terminales morfolina, tales como 3,3'-((2-etil-2-((2-hidroxil-3-morfolinopropoxi)metil)propano-1,3-diil)bis(oxi))bis(1-morfolinopropan-2-ol (compuesto 3), descrito en el documento WO06/115547, Ejemplo 65; o  
 (b) dendrímeros de grupo metoxi terminal, como (11-((3-(bis(2-metoxietil)amino)-2-hidroxipropoxi)metil)-11-etil-5,17-bis(2-metoxietil)-2,9,13,20-tetraoxa-5,17-diazahenicosano-7,15-diol (compuesto 8) descrito en el documento WO11/053605, Ejemplo 15.

**[0030]** En una realización, la formulación de la invención, que puede ser una formulación concentrada o una formulación líquida soluble, no forma cristales tras el almacenamiento a 0 °C durante siete días.

**[0031]** En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método de control de una(s) plaga(s) en un área, comprendiendo el método aplicar al área una formulación que comprende un dendrímero del Compuesto 4 que tiene la estructura:

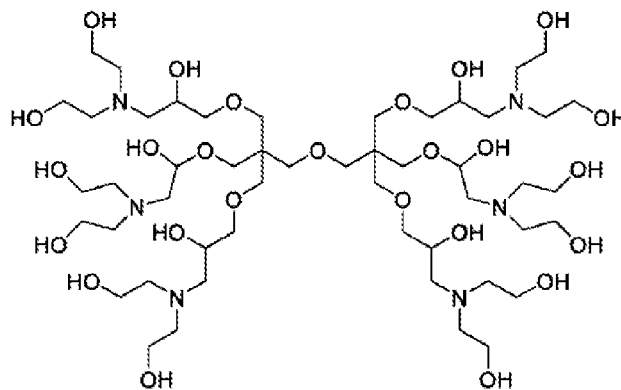


Compuesto 4

y un herbicida fenoxi.

**[0032]** En un tercer aspecto, la presente invención proporciona el uso de:

- un dendrímero del Compuesto 4 que tenga la estructura:



Compuesto 4

y

- un herbicida fenoxi,

**[0033]** en la producción de una formulación para controlar una(s) plaga(s) en una zona.

[0034] En una realización de la invención, la(s) plaga(s) es(son) una(s) mala(s) hierba(s) o un(os) insecto(s).

5 [0035] Cualquier encarnación según la invención aquí será tomada para aplicarse mutatis mutandis a cualquier otra encarnación según la invención a menos que específicamente indicado de otra manera.

[0036] El alcance de la presente invención no debe limitarse a las realizaciones específicas descritas en el presente documento, que se han concebido únicamente a modo de ejemplo.

10 [0037] La invención se describe a continuación mediante los siguientes Ejemplos no limitativos y con referencia a las figuras adjuntas.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

15 Técnicas generales y definiciones

[0038] A menos que se defina específicamente de otro modo, se entenderá que todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en la materia (por ejemplo, en química agrícola, química de dendrímeros, química y formulaciones de plaguicidas y bioquímica).

20 [0039] El término "y/o", p. ej., "X y/o Y" se entenderá en el sentido de "X e Y" o "X o Y" y se considerará que proporciona apoyo explícito para ambos significados o para cualquiera de ellos.

25 [0040] Tal como se utiliza aquí, el término "aproximadamente", a menos que se indique lo contrario, se refiere a +/- 10%, más preferiblemente +/- 5%, más preferiblemente +/- 1%, del valor designado.

[0041] A lo largo de la presente especificación, varios aspectos y componentes de la invención pueden presentarse en un formato de gama. Debe considerarse que la descripción de un intervalo ha revelado específicamente todos los posibles subintervalos, así como los valores numéricos individuales dentro de ese intervalo, a menos que se indique específicamente. Por ejemplo, debe considerarse que la descripción de un intervalo tal como de 1 a 5 tiene subintervalos específicamente divulgados tales como de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5, de 2 a 4, de 2 a 5, de 3 a 5, así como números individuales y parciales (excepto cuando se requieran números enteros), dentro del intervalo recitado, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 5,5 y 6. Esto se aplica independientemente de la amplitud de la gama divulgada. Cuando se requieran valores específicos, éstos se indicarán en el pliego de condiciones.

35 [0042] A lo largo de esta especificación, se entenderá que la palabra "comprende", o variaciones como "comprende" o "que comprende", implica la inclusión de un elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas, pero no la exclusión de cualquier otro elemento, número entero o etapa, o grupo de elementos, números enteros o etapas.

40 [0043] Tal como se utiliza aquí, el término "formulación(es)" significa un producto que comprende ingredientes especificados en cantidades o proporciones predeterminadas, así como cualquier producto que resulte, directa o indirectamente, de combinar ingredientes especificados en cantidades especificadas.

45 [0044] Por "estabilidad de la formulación", tal como se utiliza en el presente documento, se entiende la propensión de la formulación a degradarse, volverse inestable, separarse, precipitarse, cristalizarse o flocular.

[0045] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "plaguicida" o términos afines significa capaz de ser tóxico para un organismo u organismos plaga objetivo (por ejemplo, malas hierbas, hongos o plagas de insectos), controlar el organismo u organismos plaga objetivo, matar el organismo u organismos plaga objetivo, inhibir el crecimiento del organismo u organismos plaga objetivo, y/o inhibir la reproducción del organismo u organismos plaga objetivo.

55 [0046] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "herbicida" o términos relacionados significa capaz de ser tóxico para una planta (por ejemplo, una mala hierba), controlar una planta, matar una planta, inhibir el crecimiento de una planta y/o inhibir la reproducción de una planta.

[0047] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "fungicida" o términos relacionados significa capaz de ser tóxico para un hongo, controlar un hongo, matar un hongo, inhibir el crecimiento de un hongo y/o inhibir la reproducción de un hongo.

60 [0048] Como se usa aquí, el término "insecticida" o términos relacionados significa capaz de ser tóxico para un insecto, controlar un insecto, matar un insecto, inhibir el crecimiento de un insecto, y/o inhibir la reproducción de un insecto.

65 [0049] Tal y como se utiliza aquí, el término "control" o "controlando" como en, por ejemplo, la frase: el "control" de una(s) plaga(s), significa prevenir, reducir, matar, inhibir el crecimiento de, inhibir la reproducción de, y/o eliminar al menos una plaga objetivo como una planta (mala hierba) o insecto. De hecho, "control" o "control", tal y como se utiliza aquí, se refiere

a cualquier indicio de éxito en la prevención, muerte, inhibición, eliminación, reducción o mejora de al menos una plaga objetivo.

**[0050]** Tal como se utiliza en el presente documento, el término "maleza" se refiere a cualquier planta objeto de tratamiento con una formulación de la invención. Las plantas objetivo pueden ser plantas o vegetación molestas, no deseadas, nocivas, malas hierbas, invasoras o dañinas (por ejemplo, dañinas para los animales, dañinas para las plantas ornamentales o los cultivos). Por "planta(s) deseable(s)" se entiende cualquier planta que no sea objetivo de dicho tratamiento o que pueda beneficiarse del control o eliminación de las malas hierbas objetivo.

**[0051]** Las formulaciones de la invención se utilizarán en una cantidad eficaz. Tal como se utilizan en el presente documento, los términos "cantidad eficaz", "concentración eficaz" o "dosis eficaz" se refieren a la cantidad, concentración o dosis de al menos un ingrediente activo (por ejemplo, 2,4-D) suficiente para controlar al menos el organismo plaga objetivo. La dosis efectiva real en valor absoluto depende de factores que incluyen, entre otros, las interacciones sinérgicas o antagonicas entre los demás ingredientes activos o inertes que pueden potenciar o reducir los efectos de control del al menos un ingrediente activo y/o la estabilidad del al menos un ingrediente activo en la formulación. La "cantidad efectiva", "concentración efectiva" o "dosis efectiva" del al menos un principio activo puede determinarse, por ejemplo, mediante un experimento rutinario de dosis-respuesta.

#### Activos

**[0052]** Las formulaciones de la invención comprenderán típicamente uno o más componentes activos.

**[0053]** En realizaciones según la invención, el activo es un pesticida que es un herbicida fenoxi, pero en realizaciones no según la invención el activo es otro pesticida o es un fungicida o un insecticida. En realizaciones no conformes a la invención, el pesticida se selecciona de entre: un herbicida de ácido dicloro-benzoico, un herbicida de ácido tricloro-benzoico, un herbicida de imidazolinona, un insecticida neonicotinoide y un insecticida organofosforado.

**[0054]** En una realización de la invención, el pesticida está en forma de ácido libre.

**[0055]** En una realización de la invención, el pesticida está en forma de sal.

**[0056]** En una realización de la invención, el pesticida está en forma de éster.

**[0057]** Ejemplos de herbicidas fenoxi que pueden estar presentes en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a: herbicidas fenoxiacéticos, herbicidas fenoxibutíricos, herbicidas fenoxipropiónicos y herbicidas ariloxifenoxipropiónicos. Otros ejemplos de herbicidas fenoxi que pueden estar presentes en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, 3,5-dibromo-4-hidroxibenzaldehído O-(2,4-dinitrofenil)oxima, 2-(2,4-dicloro-3-metilfenoxi)-N-fenilpropanamida, 2-(2,4-diclorofenoxi)benzoato de etilo, tris[2-(2,4-diclorofenoxi)etil] fosfito, ácido (2E)-4-[4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenoxi]-2-pentenoico, hidrogenosulfato de 2-(2,4-diclorofenoxi)etilo, 2-(2,4,5-triclorofenoxi)etil 2,2-dicloropropanoato, 2-[5-(2,4-diclorofenoxi)-2-nitrofenoxi]-N-etilpropanamida, 2-(2,4,5-triclorofenoxi)etanol, y 2-propanona O-[(2R)-1-oxo-2-[4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenoxi]propil] oxima, o sales y ésteres de los mismos.

**[0058]** En una realización de la invención, el herbicida fenoxi es un herbicida fenoxiacético. Ejemplos de herbicidas fenoxiacéticos que pueden estar presentes en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido 2-(4-clorofenoxi)acético, 1-(dimetoxifosfinil)etil 2-(2,4-diclorofenoxi)acetato, ácido 2-(3,4-diclorofenoxi)acético, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético, 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)etanotioato de S-etilo y ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)acético, o sales y ésteres de los mismos. En una realización preferida, el herbicida fenoxiacético es el ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), o una sal o éster del mismo. En una realización, la sal o éster de 2,4-D es una sal o éster de amina. En una realización, el pesticida es 2,4-D en forma de ácido libre. En una realización, el pesticida es 2,4-D en forma de sal. En una realización, el pesticida es 2,4-D en forma de éster. Las sales y ésteres apropiados de 2,4-D incluyen, pero no se limitan a: sales de colina, dimetilamina, isopropilamina o dietanolamina; ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos o isoocílicos; o una mezcla de uno o más de ellos. En una realización, la sal de amina es una sal de dimetilamina o una sal de dietanolamina; o una mezcla de ambas.

**[0059]** Ejemplos de herbicidas fenoxibutíricos que pueden estar presentes en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 4-(4-clorofenoxi)butanoico, ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butanoico, ácido 4-(3,4-diclorofenoxi)butanoico, ácido 4-(4-cloro-2-metilfenoxi)butanoico, y ácido 4-(2,4,5-triclorofenoxi)butanoico o sales y ésteres de los mismos.

**[0060]** Ejemplos de herbicidas fenoxipropiónicos que pueden estar presentes en una formulación de la invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-(3-clorofenoxi)propanoico, ácido 2-(4-clorofenoxi)propanoico, ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)propanoico, ácido (2R)-2-(2,4-diclorofenoxi)propanoico, ácido 2-(3,4-diclorofenoxi)propanoico, ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)propanoico, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico y ácido (2R)-2-(4-cloro-2-metilfenoxi)propanoico o sales y ésteres de los mismos.

**[0061]** Ejemplos de herbicidas ariloxifenoxipropiónicos que pueden estar presentes en una formulación de la invención

incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-[4-[(3,5-dicloro-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido (2R)-2-[4-[(5-cloro-3-fluoro-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido 2-[4-(4-clorofenoxi)fenoxi]propanoico, ácido (2R)-2-[4-(4-ciano-2-fluorofenoxi)fenoxi]propanoico, ácido 2-[4-(2,4-diclorofenoxi)fenoxi]propanoico, ácido 2-[4-[(6-cloro-2-benzoxazolil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido (2R)-2-[4-[(6-cloro-2-benzotiazolil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido 2-[4-[(5-(trifluorometil)-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido (2R)-2-[4-[(5-(trifluorometil)-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido 2-[4-[(3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, (2R)-2-[4-[(3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil)oxi]fenoxi]propanoico, 2-[2-[4-[(3,5-dicloro-2-piridinil)oxi]fenoxi]-1-oxopropil]isoxazolidina, 1-(etoxicarbonil)-2-metil-2-propen-1-il 2-[4- [(6-cloro-2-quinoxalil)oxi]fenoxi]propanoato, (2R)-2-[4- [(6-cloro-2-benzoxazolil)oxi]fenoxi]-N-(2-fluorofenil)-N-metilpropanamida, 2-[(1-metiletilideno)amino]oxi]etil (2R)-2-[4- [(6-cloro-2-quinoxalil)oxi]fenoxi]propanoato, ácido 2-[4-[(6-cloro-2-quinoxalil)oxi]fenoxi]propanoico, ácido (2R)-2-[4- [(6-cloro-2-quinoxalil)oxi]fenoxi]propanoico, y ácido 2-[4-[4-(trifluorometil)fenoxi]fenoxi] propanoico, o sales y ésteres de los mismos.

**[0062]** Ejemplos de herbicidas de ácido dicloro-benzoico o de ácido tricloro-benzoico que pueden estar presentes en una formulación no conforme a la invención incluyen, pero no se limitan a, (fenilimino)di-2, 1-etanodil bis(3,6-dicloro-2-metoxibenzoato), ácido 3-amino-2,5-diclorobenzoico, ácido 3,6-dicloro-2-metoxibenzoico, ácido 2,3,6-triclorobenzoico y ácido 2,3,5-tricloro-6-metoxibenzoico, o sales y ésteres de los mismos.

**[0063]** Ejemplos de herbicidas de imidazolinona que pueden estar presentes en una formulación no según la invención incluyen, pero no se limitan a, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-4(o 5)-metilbenzoico, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-(metoximetil)-3-piridinocarboxílico, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-metil-3-piridinocarboxílico, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-piridinocarboxílico, ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolinocarboxílico, y ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-5-etil-3-piridinecarboxílico, o sales y ésteres de los mismos.

**[0064]** Ejemplos de insecticidas neonicotinoides que pueden estar presentes en una formulación no según la invención incluyen, pero no se limitan a, [C(E)]-N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N'-nitroguanidina, N-metil-N'-nitro-N'-[(tetrahidro-3-furanil)metil]guanidina, (2E)-1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimina, 1-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-4,5-dihidro-N-nitro-1H-imidazol-2-amina, 3-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-5-metil-N-nitro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-imina, (1E)-N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-etil-N'-metil-2-nitro-1,1-etendiamina, tetrahidro-2-(nitrometileno)-2H-1,3-tiazina, (1E)-N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N'-ciano-N-metiletanidamida, (2E)-1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimina, (1E)-N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-etil-N'-metil-2-nitro-1,1-etendiamina, y 1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-1,2,3,5,6,7-hexahidro-7-metil-8-nitro-5-propoximidazo[1,2- $\alpha$ ]piridina, (Z)-[3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidinilideno]cianamida, o sales y ésteres de los mismos.

**[0065]** Ejemplos de insecticidas organofosforados que pueden estar presentes en una formulación no según la invención de la invención incluyen, pero no se limitan a, 2-bromo-1-(2,4-diclorofenil)etenil dietil fosfato, 2,2-dicloroetenil dimetil fosfato compuesto con bis(2,2-dicloroetenil metil fosfato) de calcio (2: 1), 2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)etenil dietilfosfato, 1-feniletil (2E)-3- [(dimetoxifosfinil)oxi]-2-butenato, 2,2-dicloroetenil dimetilfosfato, (1E)-3-(dimetilamino)-1-metil-3-oxo-1-propen-1-il dimetilfosfato, (1Z)-2-cloro-1-(2,4-diclorofenil)etenil dimetilfosfato, 3,5,6-tricloro-2-piridinil dimetilfosfato, 7-clorobenciclo[3.2.0]hepta-2,6-dien-6-il dimetilfosfato, (1E)-3-(metoximetilamino)-1-metil-3-oxo-1-propen-1-il dimetilfosfato, 3-[(dimetoxifosfinil)oxi]-2-butenato de metilo, dimetil (1E)-1-metil-3-(metilamino)-3-oxo-1-propen-1-il fosfato, 1,2-dibromo-2,2-dicloroetil dimetilfosfato, 2-[(dietoxifosfinil)oxi]-1H-benz[*ie*]isoquinolina-1,3(2H)-diona, 2-cloro-3-(dietilamino)-1-metil-3-oxo-1-propen-1-il dimetilfosfato, 4-(metiltio)fenil dipropilfosfato, tetraetil difosfato, y (1Z)-2-cloro-1-(2,4,5-triclorofenil)etenil dimetilfosfato, o sales y ésteres de los mismos.

**[0066]** En una realización no conforme a la invención, el pesticida es un fungicida. El fungicida puede seleccionarse entre, pero sin limitarse a: fungicidas alifáticos nitrogenados, fungicidas amida, fungicidas antibióticos, fungicidas estrobilurínicos, fungicidas aromáticos, fungicidas arsenicales, fungicidas aril fenil cetona, fungicidas bencimidazoles, fungicidas precursores de bencimidazoles, fungicidas benzotiazoles, fungicidas botánicos, fungicidas de difenilo puenteado, fungicidas de carbamato, fungicidas de conazol, fungicidas de cobre, fungicidas de cianoacrilato, fungicidas de dicarboximida, fungicidas de dinitrofenol, fungicidas de ditiocarbamato, fungicidas de ditiolano, fungicidas fumigantes, fungicidas de hidrazida, fungicidas de imidazol, fungicidas inorgánicos, fungicidas de mercurio, fungicidas de morfolina, fungicidas organofosforados, fungicidas organoestánicos, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, fungicidas de polisulfuro, fungicidas de pirazol, fungicidas de piridina, fungicidas de pirimidina, fungicidas de pirrol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, fungicidas de tiadiazol, fungicidas de tiazol, fungicidas de tiazolidina, fungicidas de tiocarbamato, fungicidas de tiofeno, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, fungicidas de triazolpirimidina, fungicidas de urea y fungicidas de zinc. En otra realización, el fungicida es una sal de cobre.

**[0067]** Tal como se utilizan en el presente documento, las sales y los ésteres se refieren a sales y ésteres que presentan actividad plaguicida, como herbicida, fungicida o insecticida, o que se convierten o pueden convertirse en plantas, agua o suelo en el plaguicida al que se hace referencia.

**[0068]** Ejemplos de ésteres aceptables adecuados son aquellos que son o pueden ser hidrolizados, oxidados, metabolizados o convertidos de otro modo, por ejemplo, en plantas, agua o suelo, al ácido carboxílico correspondiente

que, dependiendo del pH, puede estar en forma disociada o no disociada. Por ejemplo, el éster incluye ésteres derivados de: alcoholes alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoholes alquénílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, alcoholes alquínílicos C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> o alcoholes alquílicos C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> sustituidos por arilo. Ejemplos de alcoholes específicos son, entre otros: alcohol metílico, alcohol isopropílico, 1-butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, metoxipropanol, alcohol alílico, alcohol propargílico, ciclohexanol o alcoholes bencílicos no sustituidos o sustituidos.

**[0069]** Los ésteres adecuados pueden prepararse mediante técnicas conocidas en la técnica, esto incluye: el acoplamiento de un ácido apropiado que contenga plaguicida con un alcohol utilizando un agente activador adecuado, como los utilizados para acoplamientos peptídicos como la dicitclohexilcarbodiimida (DCC) o el carbonildiimidazol (CDI); haciendo reaccionar los ácidos con agentes alquilantes como alquilhalogenuros o alquilsulfonatos en presencia de una base como la trietilamina o el carbonato de litio; haciendo reaccionar el cloruro ácido correspondiente de un ácido con un alcohol apropiado; haciendo reaccionar el ácido correspondiente con un alcohol apropiado en presencia de un catalizador ácido; o por transesterificación.

**[0070]** Ejemplos de sales adecuadas incluyen sales derivadas de metales alcalinos o alcalinotérreos y las derivadas de amoníaco y aminas. Ejemplos de cationes apropiados incluyen, pero no se limitan a: sodio, potasio y magnesio. Las sales de amina apropiadas pueden incluir las derivadas de: amoníaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, isopropilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, morfolina, ciclododecilamina, tetraalquilamonio, colina o bencilamina.

**[0071]** Pueden prepararse sales adecuadas tratando un plaguicida apropiado con un hidróxido metálico, como hidróxido de sodio, con una amina, como amoníaco, trimetilamina, dietanolamina, 2-metiltiopropilamina, bisalilamina, 2-butoxietilamina, morfolina, ciclododecilamina o bencilamina, o con un hidróxido de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de colina.

**[0072]** En una realización, una formulación de la invención que comprende un herbicida fenoxi, tal como el ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético, no forma cristales después del almacenamiento a 0°C durante siete días.

#### Otros componentes

**[0073]** Las formulaciones de la invención pueden comprender otros componentes como portadores, protectores y/o agentes dispersantes.

**[0074]** En una realización, las formulaciones de la invención comprenden al menos un portador aceptable tal como un portador agrícolamente aceptable. Como comprenderá el experto, los portadores adecuados no deben ser fitotóxicos para los cultivos valiosos, en particular a las concentraciones empleadas en la aplicación de las formulaciones para el control selectivo de malas hierbas en presencia de cultivos, y no deben reaccionar químicamente con los componentes plaguicidas u otros ingredientes de la formulación. Dichas mezclas pueden estar diseñadas para su aplicación directa a las malas hierbas o a su locus o pueden ser concentrados o formulaciones que normalmente se diluyen con portadores adicionales antes de su aplicación. Pueden ser sólidos, como, por ejemplo, polvos, gránulos, gránulos dispersables en agua, microcápsulas o polvos mojables, polvos solubles o líquidos, como, por ejemplo, concentrados emulsionables, soluciones, emulsiones o suspensiones. La formulación también puede suministrarse como premezcla o mezclada en tanque. Por ejemplo, la formulación puede ser una formulación in can o un concentrado que se diluye (por ejemplo, en un tanque o una mochila) antes de la aplicación a un área que necesita tratamiento.

**[0075]** Los portadores agrícolas adecuados incluyen, entre otros, agua, alcoholes primarios, alcoholes secundarios, alcoholes terciarios, concentrado de aceite de cultivo; etoxilato de nonilfenol; sal de amonio cuaternario benzilcocoalquildimetil; mezcla de hidrocarburo de petróleo, ésteres alquílicos, ácido orgánico y tensioactivo aniónico; alquilpoliglicósido C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>; etoxilato de alcohol fosfatado; etoxilato de alcohol primario natural (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>); copolímero en bloque de di-sec-butilfenol EO-PO; polisiloxano-metilcap; etoxilato de nonilfenol+nitrato de amonio ureico; aceite de semillas emulsionado metilado; etoxilato de alcohol tridecil (sintético); etoxilatos de amina de sebo; dioleato de PEG(400)-99.

**[0076]** Los portadores líquidos que pueden emplearse incluyen agua y disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos incluyen, entre otros, fracciones de petróleo o hidrocarburos como aceite mineral, disolventes aromáticos, aceites parafínicos; aceites vegetales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de tung; ésteres de los aceites vegetales mencionados; ésteres de monoalcoholes o polialcoholes dihidrícos, trihidrícos u otros polialcoholes inferiores (con 4-6 hidroxil), como estearato de 2-etilhexilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de dioctilo, adipato de butilo, ftalato de dioctilo; ésteres de ácidos mono, di y policarboxílicos. Los disolventes orgánicos específicos incluyen, entre otros, tolueno, xileno, nafta de petróleo, aceite de cultivo, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, tricloroetileno, percloroetileno, acetato de etilo, acetato de amilo, acetato de butilo, éter monometílico de propilenglicol y éter monometílico de dietilenglicol, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, alcohol amílico, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilalquilamidas, dimetilsulfóxido, fertilizantes líquidos. En ciertas realizaciones, el agua es el portador para la dilución de las formulaciones concentradas antes de la aplicación.

[0077] Los portadores sólidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, talco, arcilla pirofilita, sílice, arcilla attapulgu, arcilla caolín, kieselguhr, tiza, tierra de diatomeas, cal, carbonato cálcico, arcilla bentonita, tierra de Fuller, cáscaras de semillas de algodón, harina de trigo, harina de soja, piedra pómez, harina de madera, harina de cáscara de nuez, lignina, celulosa.

[0078] Los agentes dispersantes se añaden a las formulaciones agroquímicas para facilitar la dispersión y la suspensión durante la fabricación, y para garantizar que las partículas se redispersen en agua, por ejemplo en un tanque de pulverización. Algunos ejemplos de agentes dispersantes son los tensioactivos o los agentes tensioactivos.

[0079] En algunas realizaciones, las formulaciones de la invención comprenden además uno o más agentes tensioactivos. En algunas realizaciones, dichos agentes tensioactivos se emplean tanto en composiciones sólidas como líquidas, y en ciertas realizaciones los diseñados para diluirse con portador antes de la aplicación. Los agentes tensioactivos pueden ser de carácter aniónico, catiónico o no iónico y pueden emplearse como agentes emulsionantes, humectantes, agentes de suspensión o para otros fines.

[0080] Los tensioactivos que también pueden utilizarse en las presentes formulaciones se describen, *entre otros*, en McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, MC Publishing Corporation: Ridgewood, N.J., 1998 y en Encyclopaedia of Surfactants, Vol. I-III, Chemical Publishing Company: Nueva York, 1980-81. En este caso, puede utilizarse un único tensioactivo o una mezcla de varios tensioactivos.

[0081] Los tensioactivos no iónicos son tensioactivos que no tienen carga eléctrica cuando se disuelven o dispersan en un medio acuoso. Pueden utilizarse uno o más tensioactivos no iónicos, ya que proporcionan las acciones de humectación y emulsificación deseadas y no inhiben significativamente la estabilidad y actividad de las esporas. Los tensioactivos no iónicos pueden ser tensioactivos no iónicos solubles en agua, tensioactivos no iónicos insolubles en agua o una combinación de tensioactivos no iónicos solubles en agua y tensioactivos no iónicos insolubles en agua.

[0082] Entre los ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos solubles en agua se incluyen los etoxilatos de alcohol de ácido graso de sorbitán y los etoxilatos de éster de ácido graso de sorbitán. Los tensioactivos no iónicos solubles en agua disponibles en el mercado pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

[0083] Ejemplos no limitantes de tensioactivos no iónicos insolubles en agua incluyen alquil y aril: éteres de glicerol, éteres de glicol, etanolamidas, sulfoanilamidas, alcoholes, amidas, etoxilatos de alcohol, ésteres de glicerol, ésteres de glicol, etoxilatos de éster de glicerol y ésteres de glicol, poliglicósidos de alquilo a base de azúcar, ácidos grasos polioxietilenados, condensados de alcanolamina, alcanolamidas, glicoles acetilénicos terciarios, mercaptanos polioxietilados, ésteres de ácidos carboxílicos, polioxiprolenglicoles polioxietilados, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de etoxilato de sorbitol, o combinaciones de los mismos. También se incluyen los copolímeros en bloque EO/PO (EO es óxido de etileno, PO es óxido de propileno), los polímeros y copolímeros EO, las poliaminas y las polivinilpirrolidonas. Los tensioactivos no iónicos insolubles en agua disponibles en el mercado pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

[0084] También pueden utilizarse tensioactivos aniónicos o mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos en la formulación de las composiciones aquí descritas. Los tensioactivos aniónicos son tensioactivos que tienen una fracción hidrófila en un estado aniónico o cargado negativamente en solución acuosa. Las formulaciones de las composiciones aquí descritas pueden comprender al menos un tensioactivo aniónico. Los tensioactivos aniónicos pueden ser tensioactivos aniónicos solubles en agua, tensioactivos aniónicos insolubles en agua o una combinación de tensioactivos aniónicos solubles en agua y tensioactivos aniónicos insolubles en agua. Ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos son los ácidos sulfónicos, los ésteres de ácido sulfúrico, los ácidos carboxílicos y sus sales. Ejemplos no limitantes de tensioactivos aniónicos solubles en agua incluyen alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil amido éter sulfatos, alquil aril poliéter sulfatos, alquil aril sulfatos, alquil aril sulfonatos, monoglicéridos sulfatos, alquil sulfonatos, alquil amido sulfonatos, alquil aril sulfonatos, benceno sulfonatos, tolueno sulfonatos, xileno sulfonatos, cumeno sulfonatos, alquil benceno sulfonatos, alquil difenilóxido sulfonato, sulfonatos de alfaolefina, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de parafina, sulfonatos de lignina, sulfosuccinatos de alquilo, sulfosuccinatos etoxilados, sulfosuccinatos de alquil éter, sulfosuccinatos de alquilamida, sulfosuccinamato de alquilo, sulfoacetatos de alquilo, fosfatos de alquilo, ésteres de fosfato, fosfatos de éter de alquilo, sarconsinatos de acilo, isetionatos de acilo, N-acil tauratos, N-acil-N- alquiltauratos, carboxilatos de alquilo, o una combinación de los mismos.

[0085] Las formulaciones de la invención pueden comprender uno o más tensioactivos poliméricos. Los tensioactivos poliméricos adecuados pueden incluir uno o más tensioactivos poliméricos no iónicos, tensioactivos poliméricos aniónicos, tensioactivos poliméricos anfotéricos, tensioactivos poliméricos catiónicos y combinaciones de los mismos.

[0086] Ejemplos no limitantes de tensioactivos poliméricos no iónicos incluyen copolímeros en bloque de óxido de polialquileño, copolímeros en bloque de butilo, copolímeros en bloque no iónicos, soluciones de copolímeros acrílicos, polímeros poliméricos aleatorios no iónicos, polioxietileno poliaryl fenoles y dispersantes poliméricos no iónicos. Los tensioactivos poliméricos no iónicos disponibles en el mercado pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

**[0087]** Ejemplos no limitantes de tensioactivos poliméricos aniónicos incluyen polímeros acrílicos de estireno, polímeros acrílicos de estireno modificados y dispersantes poliméricos aniónicos. Los tensioactivos poliméricos aniónicos disponibles en el mercado pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

5 **[0088]** Los tensioactivos anfóteros poliméricos adecuados para formular las composiciones aquí descritas incluyen, entre otros, dispersantes anfóteros poliméricos. Los dispersantes anfóteros poliméricos disponibles comercialmente pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

10 **[0089]** Los tensioactivos poliméricos catiónicos adecuados para formular las composiciones aquí descritas incluyen, entre otros, polímeros de condensación poliéster/poliamina. Los tensioactivos poliméricos catiónicos disponibles en el mercado pueden ser adecuados para las formulaciones aquí descritas.

15 **[0090]** Ejemplos no limitantes de tensioactivos de baja molaridad, que también pueden denominarse tensioactivos de baja molaridad o tensioactivos de bajo peso molecular, pueden incluir tensioactivos disponibles comercialmente en Huntsman, Dow, Solvay Clariant o Akzo Nobel, por ejemplo tensioactivos con cadenas alquílicas lineales o ramificadas de C<sub>8-20</sub>, tensioactivos de baja cadena etoxilada, etilatos de nonofenilo y nonofenilo, etoxilatos de alquilfenol, oxilatos de alquilo y aminas de sebo. Los tensioactivos de baja molaridad incluyen tensioactivos iónicos y anfifílicos. Los tensioactivos de baja molaridad incluyen, entre otros, el alcohol laurílico etoxilado-3 y alcoholes etoxilados de baja molaridad similares, como EO-3 a EO-6. Normalmente se utilizan tensioactivos de baja molaridad como agentes humectantes.

20 **[0091]** En otra realización, las formulaciones de las composiciones aquí descritas pueden comprender tensioactivos organosilicónicos, antiespumantes a base de silicona utilizados como tensioactivos en antiespumantes a base de silicona y a base de aceite mineral. En otra realización, las formulaciones de las composiciones descritas en el presente documento también pueden comprender sales de metales alcalinos de ácidos grasos (por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos grasos solubles en agua y/o sales de metales alcalinos de ácidos grasos insolubles en agua).

30 **[0092]** Otros aditivos ejemplares para uso en formulaciones de la invención incluyen, pero no se limitan a, agentes compatibilizantes, agentes antiespumantes, agentes secuestrantes, agentes neutralizantes y tampones, inhibidores de corrosión, colorantes, odorantes, agentes esparcidores, ayudas a la penetración, agentes adherentes, agentes dispersantes, agentes espesantes, depresores del punto de congelación, agentes antimicrobianos. Las formulaciones también pueden contener otros componentes compatibles, por ejemplo, otros pesticidas como herbicidas reguladores del crecimiento de las plantas, fungicidas, insecticidas, y pueden formularse con fertilizantes líquidos o sólidos, portadores de partículas fertilizantes como nitrato de amonio, urea.

35 **[0093]** En algunas realizaciones, una formulación de la invención comprende uno o más protectores herbicidas, para mejorar su selectividad. En algunas realizaciones, los protectores se emplean en entornos de arroz, cereales, maíz o maíz.

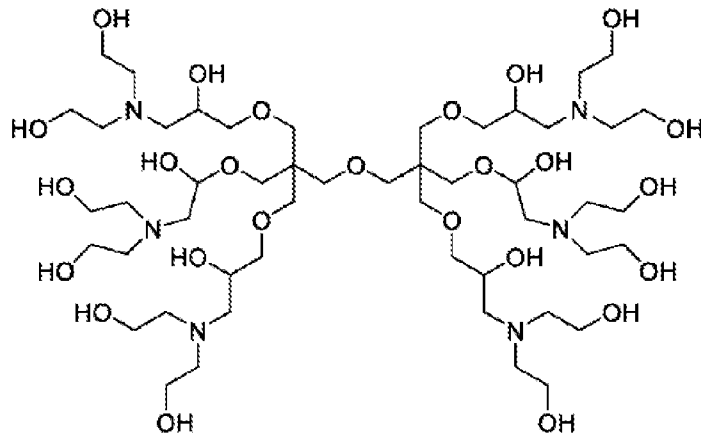
40 **[0094]** En algunas realizaciones, la formulación concentrada es un líquido límpido y homogéneo que es una formulación estable a temperaturas en un rango de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 30 °C. Por ejemplo, la formulación puede ser un líquido límpido y homogéneo que es estable a temperaturas comprendidas entre 0 °C y 30 °C aproximadamente, durante un período de al menos 7 días, o al menos 14 días, o al menos 21 días. Además, la formulación puede ser un líquido límpido y homogéneo que es estable a temperaturas comprendidas entre 0 °C y 30 °C, aproximadamente, durante un largo período de tiempo, por ejemplo, 1 año, 2 años o 3 años. En algunas realizaciones, la formulación es un concentrado que ha reducido la precipitación o no presenta cristalización a temperaturas de 0 °C o superiores. En algunas realizaciones, la formulación es un concentrado que ha reducido o no presenta separación, precipitación o cristalización de los componentes activos o de cualquier otro componente a bajas temperaturas o con el paso del tiempo. Por ejemplo, el concentrado sigue siendo una solución límpida a temperaturas iguales o inferiores a aproximadamente 0 °C (por ejemplo, inferiores a -5 °C, inferiores a -10 °C, inferiores a -15 °C).

50 **[0095]** En algunas realizaciones, la formulación es estable a 0 °C durante aproximadamente 7, aproximadamente 14 o aproximadamente 21 días. La estabilidad de la formulación puede medirse a los 7, 14 o 21 días, 1 año, 2 años o 3 años después de la formulación. En algunas realizaciones, la formulación tiene una vida útil de aproximadamente 2 años. Un método para probar la vida útil de 2 años es la prueba acelerada a 54 °C durante 14 días.

55 **[0096]** En algunas realizaciones, la formulación tiene una incompatibilidad reducida con el agua dura y/o la mezcla o dilución resultante del tanque para su uso es límpida o tiene una precipitación reducida. En algunas realizaciones es límpida, por ejemplo, durante unas 6 horas, o unas 12 horas o unas 24 horas después de la mezcla. En algunas realizaciones, la formulación reduce la sedimentación o precipitación tras la mezcla con agua dura.

60 **[0097]** En este caso, una formulación de la invención puede comprender el compuesto 4:

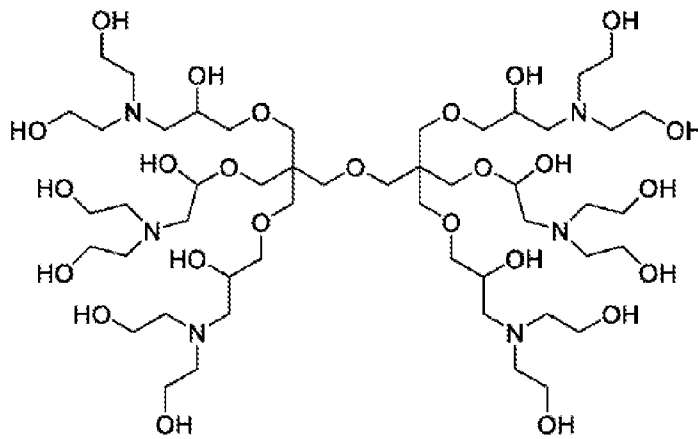
65



Compuesto 4

en una cantidad superior a aproximadamente el 0,1% e inferior a aproximadamente el 40% (basado en un % p/p de la formulación total). Por ejemplo, el Compuesto 4 puede proporcionarse en una cantidad de al menos aproximadamente 0,1%, 0,25%, 5%, 0,75%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8%, 9%, 10%, 15% o 20% (basado en un % p/p de la formulación total). El compuesto 4 puede proporcionarse en una cantidad inferior a aproximadamente el 40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15% o 10% (basado en un % p/p de la formulación total). El compuesto 4 puede proporcionarse en un intervalo comprendido entre cualquiera de estas dos cantidades superior e inferior. En una realización, el Compuesto 4 puede proporcionarse en un rango de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% (p/p) o de aproximadamente 6% a aproximadamente 10%.

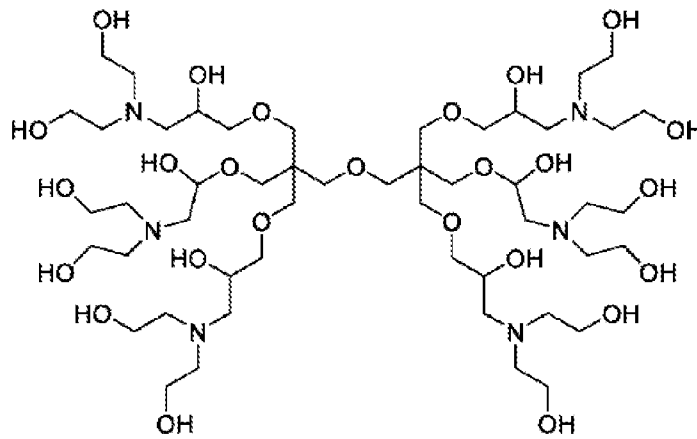
**[0098]** En una realización, una formulación de la invención comprende un herbicida fenoxi, uno o más portadores aceptables y el Compuesto 4:



Compuesto 4

en el que el herbicida y el Compuesto 4 están presentes en una proporción p/p de herbicida: Compuesto 4, de aproximadamente 2000: 1 a aproximadamente 1:20, por ejemplo en un intervalo de aproximadamente 1000: 1 a aproximadamente 1: 1, en un intervalo de aproximadamente 500: 1 a aproximadamente 1:1, o aproximadamente 900: 1 a aproximadamente 10: 1, aproximadamente 500: 1 a aproximadamente 50: 1 o aproximadamente 625: 1 a aproximadamente 62,5 a 1.

**[0099]** En una realización una formulación de la invención comprende un ácido fenoxiacético, tal como 2,4-D, o una sal o éster del mismo, y el Compuesto 4:



Compuesto 4

en el que el ácido fenoxiacético, como el 2,4-D, o una sal o éster del mismo, y el Compuesto 4 están presentes en una proporción p/p de ácido fenoxiacético: Compuesto 4, de aproximadamente 10: 1 a 800: 1, por ejemplo en un intervalo de aproximadamente 20: 1 a 600 aproximadamente: 1, o en un intervalo de aproximadamente 50: 1 a aproximadamente 400: 1. La proporción p/p de ácido fenoxiacético:Compuesto 4 puede estar en un intervalo de aproximadamente 625: 1,4 a aproximadamente 625: 10.

**[0100]** En otro aspecto, que no forma parte de la presente invención, puede proporcionarse un método de uso o utilización del dendrímero que tiene la estructura del compuesto 4 para la solubilización mejorada de un tensioactivo de baja molaridad en una solución acuosa. Se apreciará que algunos de los tensioactivos descritos en el presente documento pueden proporcionar tensioactivos de bajo peso molecular. Los tensioactivos de baja molaridad incluyen tensioactivos iónicos y anfílicos. Un ejemplo de tensioactivo de baja molaridad es el alcohol laurílico-3 etoxilado. En una realización, el dendrímero puede proporcionarse en una cantidad (% p/p de la formulación total) del orden del 1 al 30%, del 2 al 25% o del 5 al 20%.

**[0101]** En otro aspecto, que no forma parte de la presente invención, puede proporcionarse un método de utilización o uso de un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4 para la solubilización de un aceite a base de hidrocarburos en una solución acuosa. Se apreciará que los aceites a base de hidrocarburos pueden ser proporcionados por algunos de los aceites descritos en el presente documento. Un ejemplo de aceites a base de hidrocarburos es el aceite de semillas metilado. En una realización, el dendrímero puede proporcionarse en una cantidad (% p/p de la formulación total) del orden del 1 al 40%, del 2 al 30% o del 5 al 25%.

**[0102]** En otro aspecto, que no forma parte de la presente invención, puede proporcionarse un método de uso o utilización de un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4 para reducir la viscosidad de una formulación. La formulación puede ser una solución acuosa. Se apreciará que la formulación puede incluir otros componentes, por ejemplo pesticidas como los descritos aquí, como imidacloprid y otros neonicotinoides y fungicidas como tebaconozole y otros azoles.

**[0103]** En otro aspecto, que no forma parte de la presente invención, puede proporcionarse un método de uso o utilización de un dendrímero que tenga la estructura del compuesto 4 en una formulación para facilitar al menos una de las siguientes acciones: dispersar la formulación en agua, como dispersar una formulación concentrada en agua, estabilizar la formulación o la formulación concentrada y mejorar las propiedades humectantes del activo.

**[0104]** La formulación puede ser una solución acuosa, como una solución acuosa concentrada. La formulación puede ser un concentrado en suspensión (SC), un líquido soluble (SL), una emulsión de aceite en agua (EW) o un concentrado emulsionable (EC). La formulación puede comprender uno o más portadores como los descritos aquí, para agua, o alcoholes primarios, secundarios o terciarios. La formulación puede comprender uno o más tensioactivos como los descritos en el presente documento.

**[0105]** El concentrado en suspensión (SC) puede ser un concentrado acuoso en suspensión. Se apreciará que un SC puede proporcionar una suspensión estable de constituyente(s) activo(s) con agua como fluido, que está destinada a diluirse con agua antes de su uso. Se apreciará que un concentrado soluble (SL) puede proporcionar un líquido entre límpido y opalescente, que se aplicará como solución del componente activo tras diluirlo en agua. El líquido puede contener formulantes insolubles en agua. Se apreciará que una emulsión de aceite en agua (EW) puede proporcionar una formulación fluida y heterogénea que comprende una solución de pesticida en un líquido orgánico dispersado como glóbulos finos en una fase acuosa continua. Se apreciará que un concentrado emulsionable (CE) puede proporcionar una formulación líquida y homogénea que se aplicará como emulsión tras diluirse en agua.

Usos

[0106] El uso de una formulación de la invención dependerá del activo presente en ella.

[0107] En una realización de la invención, la formulación comprende un herbicida fenoxi y se utiliza para controlar las malas hierbas. Dichas formulaciones pueden aplicarse con cualquier técnica conocida de aplicación de herbicidas. Las técnicas de aplicación ejemplares incluyen, entre otras, la pulverización, la atomización, el espolvoreado, el esparcido o la aplicación directa en el agua. El método de aplicación puede variar en función de la finalidad prevista.

[0108] En una realización, la formulación para uso como herbicida (puro o diluido) se aplica a un área que comprende, o que puede comprender en el futuro, una o más especies de plantas indeseables (malas hierbas). Normalmente, la zona será un campo, pero puede estar en un espacio más reducido, como un jardín o un invernadero.

[0109] Las formulaciones de la invención pueden aplicarse en pre-emergencia (antes de la emergencia de la vegetación indeseable) o en post-emergencia (es decir, durante y/o después de la emergencia de la vegetación indeseable). En algunas realizaciones, cuando la formulación se utiliza en cultivos, la formulación puede aplicarse después de la siembra o después de la emergencia de las plantas de cultivo. En algunas realizaciones, las formulaciones de la invención muestran una buena tolerancia de los cultivos incluso cuando el cultivo ya ha emergido, y las formulaciones pueden aplicarse durante o después de la emergencia de las plantas de cultivo. Las formulaciones pueden aplicarse a las semillas.

[0110] En algunas realizaciones, las formulaciones de la invención se aplican a la vegetación o a un área adyacente a la vegetación o se aplican al suelo o al agua para prevenir la emergencia o el crecimiento de la vegetación mediante pulverización (por ejemplo, pulverización foliar). En algunas realizaciones, las técnicas de pulverización utilizan, por ejemplo, agua como portador y tasas de licor de pulverización de aproximadamente 0,5 litros por hectárea (Uha) a aproximadamente 2000 Uha o de aproximadamente 10 litros por hectárea (Uha) a aproximadamente 2000 Uha (por ejemplo, de aproximadamente 50 Uha a aproximadamente 1000 L/ha, o de aproximadamente 100 a aproximadamente 500 Uha).

[0111] Las formulaciones de la invención pueden utilizarse para controlar la vegetación no deseada en una variedad de aplicaciones agrícolas y no agrícolas. En algunas realizaciones, las formulaciones de la invención pueden utilizarse para controlar la vegetación no deseada en cultivos o zonas no cultivadas.

[0112] Las formulaciones herbicidas de la invención son eficaces contra una variedad de tipos de vegetación indeseable. En algunas realizaciones, las formulaciones de la invención pueden utilizarse para controlar la vegetación indeseable, como las malas hierbas de hoja ancha, las plantas leñosas o las plantas semileñosas.

[0113] En una realización, no según la invención, la formulación comprende un insecticida y se utiliza para controlar insectos. La aplicación de la formulación puede llevarse a cabo tanto antes como después de la infección de los animales, plantas, materiales de propagación de plantas, tales como semillas, suelo, superficies, materiales o habitaciones por los insectos.

[0114] En una realización, no según la invención, la formulación que comprende un insecticida se presenta en forma de cebo que puede ser un líquido, un sólido o un preparado semisólido (por ejemplo, un gel).

[0115] En algunas realizaciones, no según la invención, la formulación comprende un fungicida y es útil para controlar infecciones fúngicas.

[0116] En este caso, la concentración de la formulación puede variar desde aproximadamente 5 g/L hasta aproximadamente 800 g/L o desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 600 g/L de activo. En otras realizaciones, las formulaciones herbicidas de diclorofenoxi, que se presentan en forma de líquidos solubles, pueden formularse a una concentración de aproximadamente 400 g/L a aproximadamente 800 g/L, o de aproximadamente 600 g/L a aproximadamente 700 g/L, o de aproximadamente 625 g/L de activo.

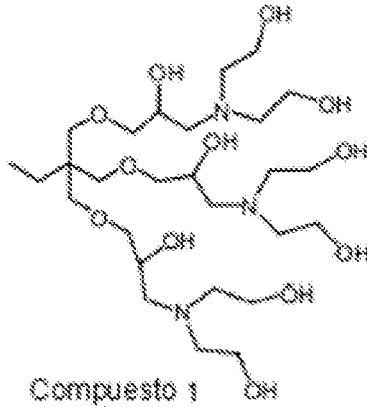
**EJEMPLOS**

[0117] El dendrímero Compuesto 1 estrechamente relacionado [9-((3-(bis(2-hidroxietil)amino)- 2-hidroxiopropoxi)metil)-9-etil-3, 15-bis(2-hidroxietil)-7, 11 -dioxo-3, 15-diazaheptadecano-1,5,13,17-tetraol] se preparó utilizando el procedimiento descrito en el documento WO2006/065266 A2.

5

10

15



Compuesto 1

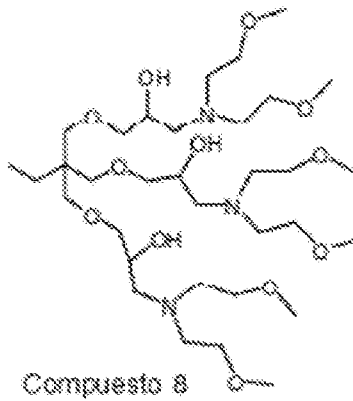
[0118] El dendrímero Compuesto 8 estrechamente relacionado [11-((3-(bis(2- metoxietil)amino)-2-hidroxi)propoxi)metil)-11-etil-5,17-bis(2-metoxietil)- 2,9,13,20-tetraoxa-5,17-diazahenicosano-7,15-diol] se preparó como se describe en el documento el documento WO2006/065266 A2.

20

25

30

35



Compuesto 8

[0119] El compuesto 1 y el compuesto 8 se sintetizan como moléculas comparativas y no forman parte de la presente invención.

40

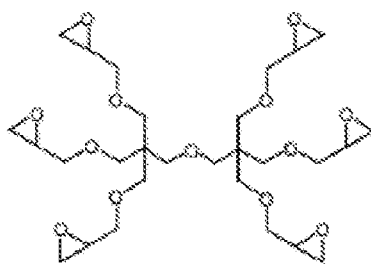
Ejemplo 1 - Síntesis de Dipentaeritritol-Epóxido

[0120]

45

50

55



Dipentaeritritol-Epóxido

[0121] Se preparó una solución agitada de dipentaeritritol (200 g, 0,78 mol) en DMSO (1,0 L) bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. A esto se añadió KOH en polvo (528 g, 9,4 mol) por porciones, y la mezcla de reacción se dejó agitar durante 2 horas a RT.

60

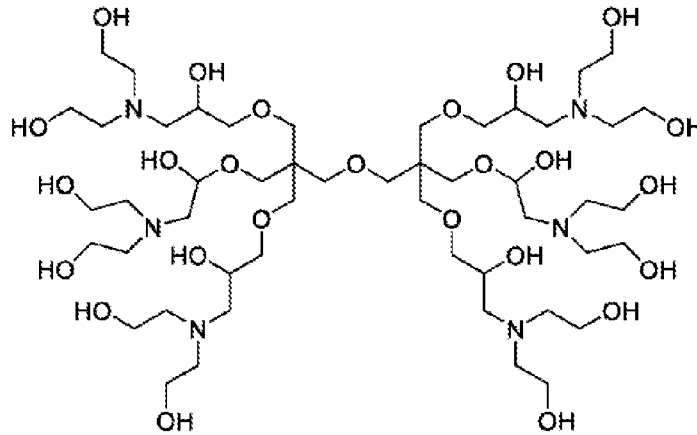
[0122] Se añadió epíclorhidrina (1351 g, 14,2 mol) gota a gota durante un periodo de 1-2 horas, manteniendo la temperatura de reacción a 20-25 °C. La mezcla de reacción resultante se dejó agitar durante 24 horas. El contenido se filtró sobre un lecho de auxiliar de filtración Hyflo (preparado en éter dietílico) y se lavó con ~2 litros de éter dietílico. El filtrado se lavó con salmuera y después con agua y los extractos orgánicos combinados totales se secaron sobre sulfato sódico. La solución se filtró y se concentró *in vacuo* para producir el intermedio Dipentaeritritol-Epóxido, de color marrón espeso (320 g, 68,9%), (<sup>1</sup>H- NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 2,53-2,64 (m, 6H); 2,72-2,82 (m, 6H); 3,06-3,18 (m, 6H);

65

3,25-3,59 (m, 24H) 3,6-3,79 (m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 43,6 (epóxido CH<sub>2</sub>); 43,8 (C); 50,3 (epóxido CH); 71,6 (CH<sub>2</sub>-O).

**Ejemplo 2 - Síntesis del dendrímero 9,9'-(oxibis(metileno))bis(9-((3-(bis(2-hidroxi)etil)amino)-2-hidroxi)propoxi)metil)-3,15-bis(2-hidroxi)etil)-7,11-dioxia-3,15-diazaheptadecano-1,5,13,17-tetraol (Compuesto 4)**

[0123]



Compuesto 4

[0124] A una solución agitada de Dipentaeritritol-Epóxido (100 g, 0,17 mol) en metanol (MeOH) (1000 mL) se añadió dietanolamina (128 g, 1,12 mol). La mezcla de reacción resultante se dejó agitar durante 30 minutos y después se calentó a reflujo a 65 °C durante 12 horas. Se dejó enfriar el contenido y se eliminó el MeOH por destilación *in vacuo* para obtener un semisólido espeso de color marrón, que dio como resultado el dendrímero del compuesto 4 (180 g, rendimiento del 87,3%) (<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 2,55-2,85 (m, 36H); 3,33-3,48 (m, 23H); 3,58-3,69 (m, 30H); 3,84-3,92 (m, 6H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 49,9 (C); 56,4 (CH<sub>2</sub>); 59,2 (CH<sub>2</sub>); 59,8 (CH<sub>2</sub>); 68,0 (CH); 74,0 (CH<sub>2</sub>)).

[0125] Se genera una mezcla de dendrímeros de Fórmula 1 según HPLC.

**Ejemplo 3 - Dendrímero 2,4-D/Compuesto 4 - Prueba de agua dura**

[0126] Se preparó agua dura de 342 ppm según el método CIPAC MT18. El agua dura se calentó a 30 °C. Se combinaron 98 ml del agua dura calentada con 2 ml de 2,4-D Amina (2,4-D 625 g/l Rygel, Adama Australia) y se añadieron diversos % de dendrímeros según se indica en la tabla siguiente (los dendrímeros son los descritos anteriormente), y se mantuvieron a 30 °C durante 24 horas, tras lo cual se observó la composición en cuanto a separación, sedimentación y aspecto general. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Todas las muestras eran límpidas en el momento de la dilución y ninguna mostraba separación o sedimentación.

Tabla 1 - Claridad de las soluciones de agua dura que contienen Dendrímero y 2,4-D.

Dendrímero	% Dendrímero (p/p)	% Diluyente (p/p)	Adición a 342 ppm de agua HW a 30 °C	
			Aspecto en la adición	Aspecto /Sedimentación Después de 24 H
Estándar (mercado)	-		Límpida	Límpida
Compuesto -1	2		Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -1	5		Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -1	10		Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -1	1,4	0,6% DEG	Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -1	3,5	1,5% DEG	Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -1	7	3% DEG	Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -4	2		Límpida	Límpida
Compuesto -4	5		Límpida	Límpida
Compuesto -4	10		Límpida	Límpida
Compuesto -4	1,4	0,6% DEG	Límpida	Límpida
Compuesto -4	3,5	1,5% DEG	Límpida	Límpida
Compuesto -4	7	3% DEG	Límpida	Límpida
Compuesto -8	2		Límpida	Brumosa con sedimentos
Compuesto -8	5		Límpida	Brumosa con sedimentos

(continuación)

Compuesto -8	10		Limpida	Brumosa con sedimentos
-	-	2% agua	Limpida	Limpida
-	-	5% agua	Limpida	Limpida
-	-	10% agua	Limpida	Limpida

[0127] El compuesto 4 produjo soluciones límpidas de 2,4-D a todas las concentraciones probadas (de 1,4 a 10%) en agua dura, mientras que los compuestos 1 y 8, estrechamente relacionados, dieron lugar a soluciones turbias con sedimentos.

#### Ejemplo 4 - Estudio de Estabilidad de la Formulación 2'4 D/Compuesto 4

[0128] Se transfirieron 20 ml de 2,4-D Amina (2,4-D 625 g/l muestra de mercado, Rygel, Adama Australia) a viales transparentes de 25 ml y se añadió el dendrímero (con o sin 30% de Dietilenglicol). Se apretaron los taponeros para garantizar que no entrara humedad en los viales. Las formulaciones se colocaron en un congelador a 0°C. Tras 7 días a 0°C, se sacaron las formulaciones del congelador y se observó si había separación de líquidos y cristalización de sólidos. En un experimento relacionado, se prepararon formulaciones con siembra con sal de amina 2,4-D (Shanghai Biochemical Sci. Ltd., pureza 98 para acelerar la velocidad de cristalización. Los resultados figuran en la Tabla 2. En el experimento sin siembra, la muestra de mercado y el 2 y 5% del compuesto 1 dieron lugar a cristalización, mientras que el uso del compuesto 4 en todos los niveles probados no dio lugar a cristalización. El compuesto 4 fue más eficaz que el compuesto 1, especialmente por debajo del 10%.

[0129] De forma similar, con la siembra, las muestras con el Compuesto 1 cristalizaron en todas las dosificaciones, mientras que las muestras con el Compuesto 4 permanecieron estables con 7 y 10% de dendrímero. En el experimento en el que la probabilidad de cristalización era mayor, el compuesto 4 fue más eficaz que el compuesto 1 por encima del 5%, y en particular al 7%.

Tabla 2 Cristalización de soluciones que contienen dendrímeros y 2,4D

Dendrímero	% Dendrímero	% Dietilenglicol	Cristalización tras 14 días a 0° C	Cristalización tras 7 días a 0° C	Cristalización tras 7 días a 0° C con siembra
Control (muestra de mercado de 2,4-D)	0	0	Cristalizada	Cristalizada	-
Compuesto 1	1,4	0,6	Cristalizada	-	Cristalizada
	2		Cristalizada	Cristalizada	-
	3,5	1,5	Cristalizada		Cristalizada
	5		Cristalizada	Cristalizada	-
	7	3	Cristalizada	-	Cristalizada
	10		Cristalizada	No	-
Compuesto 4	1,4	0,6	Cristalizada	-	Cristalizada
	2		Cristalizada	No	Cristalizada
	3-5	1,5	No	-	Cristalizada
	5		Cristalizada	No	Cristalizada
	7	3	No	-	No, límpido
	10		No	No	No, límpido
Sin dendrímero	-	0,6	No	No	-
	-	1,5	Cristalizada	No	-
	-	3	Cristalizada	Cristalizada	-

#### Ejemplo 5 - Solubilización de tensioactivos insolubles en agua: Alcohol laurílico etoxilado-3 M (tensioactivo de baja molaridad)

[0130] Se preparó una solución acuosa al 5% p/p de alcohol laurílico etoxilado-9 molar (tensioactivo soluble en agua) en agua desionizada (2,5 g en 47,5 ml). Los compuestos dendrímeros 1 y 4 se diluyeron 70:30 p/p en dietilenglicol. La solución al 5% de alcohol laurílico etoxilado-9 M (LA-9) se combinó con la solución de dendrímero DEG a 90:10, 80:20 y 70:30 p/p (peso total 50 g).

[0131] A la solución de 50 g de LA-9 (con o sin dendrímero) se añadió gota a gota alcohol laurílico etoxilado-3 mol (tensioactivo insoluble en agua), sin dejar de remover, hasta que se volvió turbia. Se registró el peso del alcohol laurílico etoxilado-3 M añadido.

[0132] La inclusión del compuesto 4 permitió una mejor solubilización del tensioactivo de baja molaridad, alcohol laurílico etoxilado-3 M. El compuesto 4 aumentó la solubilización en un 72% con respecto al LA-9 sin dendrímero. Estos tensioactivos de baja molaridad pueden utilizarse para formulaciones de concentrados en suspensión (SC), concentrados

solubles (SL), emulsiones de aceite en agua (EW) y concentrados emulsionables (EC).

**Tabla 3 Solubilización del alcohol laurílico etoxilado-3M**

Relación solución LA-9:dendrímtero/solución DEG (p/p)	Cantidad de LA-3 añadida (g) a la solución de LA-9 (con y sin dendrímtero).			
	100:0	90:10	80:20	70:30
% dendrímtero (p/p)	0%	7%	14%	21%
Compuesto 1	1,87	1,83	2,00	1,96
Compuesto 4	1,87	2,11	2,86	2,01
Sin dendrímtero	1,87	ND	1,91	ND

**Ejemplo 6 - Solubilización de aceite de semillas metilado (MSO) (aceite insoluble en agua) en solución acuosa de alcohol laurílico etoxilado-9 M**

[0133] Se preparó una solución acuosa al 10% de alcohol laurílico etoxilado-9 molar (tensioactivo soluble en agua) en agua desionizada (5 g en 45 ml). Los compuestos dendrímteros 1 y 4 se prepararon 70:30 p/p en dietilenglicol (DEG). La solución de alcohol laurílico etoxilado -9 M (LA-9) al 10% se combinó con la solución de dendrímtero DEG a 80:20 y 60:40 p/p (peso total de 50 g).

[0134] El aceite de semillas metilado (MSO) (STEOSOL- ROE-W, éster metílico de aceite de canola, Stepan) se añadió gota a gota bajo agitación a la solución al 10% de LA-9 (con o sin dendrímteros), hasta que la solución se volvió turbia. Se registró el peso de MSO añadido.

[0135] El compuesto 4 aumentó la solubilización del aceite insoluble en agua, aceite de semillas metilado en solución acuosa en un 110%.

**Tabla 4 Solubilización del aceite de semillas metilado**

Relación solución LA-9:dendrímtero/solución DEG (p/p)	Cantidad de MSO añadida (g) a la solución de LA-9 al 10% (con o sin dendrímtero)		
	100:0	80:20	60:40
% dendrímtero (p/p)	0%	14%	28%
Compuesto 1	0,44	0,54	0,56
Compuesto 4	0,44	0,92	0,81

**Ejemplo 7 - Estudios de puntos nubosos**

[0136] 1 gm. de solución de dendrímtero (70:30 p/p de dendrímtero [Compuesto 1 o Compuesto 4]; Dietilenglicol) se disolvió en 99 gm. de solución de NaOH al 10% en agua desionizada y se calentó hasta que se volvió turbia. La temperatura de la solución se midió con un termómetro calibrado.

[0137] La solución que contenía el compuesto 1 se volvió turbia a 65°C, mientras que la solución que contenía el compuesto 4 permaneció límpida a más de 80°C. Esto demostró la mejora de las características de formulación del Compuesto-4 en agua en comparación con el Compuesto-1. El punto de turbidez es un indicador importante de la solubilidad del compuesto y está relacionado con la estabilidad de almacenamiento y, en particular, con la separación de fases y la inestabilidad.

**Ejemplo 8- Valor hídrico de los dendrímteros con disolvente**

[0138] Se prepararon 50 g de solución acuosa de dendrímtero que contenía 7% de dendrímtero y 3% de dietilenglicol (DEG) en peso. Solvesso 200 (disolvente de hidrocarburo aromático CIO-13) se añadió gota a gota bajo agitación hasta que la solución se volvió turbia. Se registró el peso de Solvesso añadido.

[0139] El aumento máximo de solubilización del Solvesso en solución acuosa se consiguió con el Compuesto 4.

**Tabla 5 Solubilización del disolvente**

	Cantidad Solvesso 200 añadida (g)
Sin dendrímtero	0
Compuesto 1	1,31
Compuesto 4	2,15

[0140] Solvesso 200 es insoluble en agua. El dendrímtero 4 fue capaz de incorporar este disolvente orgánico a una solución acuosa, apta para formulaciones EC y EW.

**Ejemplo 9 - Viscosidad dinámica**

[0141] Se prepararon 50 g de solución acuosa de dendrímero (7% de dendrímero y 3% de DEG) en agua desionizada en un vaso de precipitados, y se sometieron a una medición de viscosidad dinámica utilizando un viscosímetro Brookfield a temperatura ambiente. Los estudios de viscosidad se realizaron con el husillo n.º 63 a 50 rpm. Se observó que la viscosidad de la solución del compuesto 1 era de 1,8 cps y la de la solución del compuesto 4 era de 0,6 cps.

**Ejemplo 10 - Tebuconazol 600 SC/Dendrímero del compuesto 4 - Prueba de agua dura (Ejemplo de referencia)**

*Tebuconazol 600 SC formulación*

[0142] Las formulaciones se prepararon mezclando agua, tensioactivo, agente dispersante, agente humectante y antiespumante y, a continuación, añadiendo gradualmente el activo. Mezclar a alto cizallamiento durante 20-30 minutos para dispersar los ingredientes de la formulación en el agua antes de añadir el activo y mezclar hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla se molió en un molino de bolas Dyno (1m/s) con bolas de 0,4-0,6 mm a máx. 40°C hasta que el tamaño de las partículas fue <4µm. Se añadió el compuesto dendrímero (en DEG) y se agitó durante 20 minutos. A continuación, se añadieron el espesante y el antimicrobiano y se agitó durante 20 minutos. Las formulaciones se desairearon por sonicación.

**Tabla 6 - Mezcla molida**

	<b>Función</b>	<b>1,40 g (92%)</b>
tebuconazol tech (97,4%)		56
Propilenglicol	humectante	2,5
Rhodasurf 860P	Tensioactivo	0,7
Soprofor TSP/461	Dispersión	2,7
Geronol CF/AR	Tensioactivo	4,7
Gensil 2030	Antiespumante	0,09
Agua		26,29

**Tabla 7 - Adiciones posteriores a la molienda**

	<b>Control (g)</b>	<b>formulación que contiene dendrímeros (g)</b>
Dendrímero	0	0,7
DEG	0	0,3
Rhodapol 23 (espesante)	0,08	0,08
Agua (diluyente del espesante)	3,92	3,92
Glomkill 77 (antimicrobiano)	0,2	0,2

[0143] 98ml de agua dura de 342ppm (preparada según el método CIPAC MT18) se calentó a 30°C antes de añadir 2 ml. de la formulación Tebuconazol 600 SC. La temperatura se mantuvo a 30°C durante 24 horas y se estudiaron las características de la formulación en cuanto a estabilidad de la suspensión, humectación, disolución/separación de la columna y sedimentación.

[0144] Los estudios de humectación se realizaron colocando una gota de la formulación de Tebuconazol 600 SC en 342 ppm de agua dura a 30°C y registrando el tiempo en que todas las partículas de la formulación estaban húmedas y dispersas en el agua.

**Tabla 8 Características de la formulación de Tebuconazol 600 SC**

<b>Tebuconazol 600 SC Formulación</b>	<b>Dendrímero (%)</b>	<b>Viscosidad</b>			<b>Humectación (Sec.)</b>	<b>Suspensibilidad (sedimentos)</b>	
		<b>RT</b>	<b>0C</b>	<b>54C</b>		<b>Disolución de columnas</b>	<b>Sedimentos (ml.)</b>
<b>Estándar (sin dendrímero)</b>	0	970	1035	1130	29	20 mL Disolución superior	0,5/ Compacto
<b>Compuesto-1</b>	0,7	720	786	743	33,3	10 ml. Disolución superior	0,5/ Compacto
<b>Compuesto-4</b>	0,7	730	744	730	9,9	Sin disolución	< 0,5/ Compacto

[0145] Se desarrollaron formulaciones adicionales y se estudiaron las características de la formulación en cuanto a estabilidad de la suspensión y viscosidad.

Tabla 9 Observaciones de viscosidad

	Observación	Viscosidad (cP) 0C	Viscosidad (cP) RT	
5	<b>Control: (Sin dendrimero) 0,8% DS100.25- (super esparcidor organo-silicona)</b>	Denso, sedimento medio a 0C y RT	1038	945
	<b>0,8% Compuesto 1</b>	Líquido pseudoplástico, sin sedimentos a 0C y RT	2644	2566
10	<b>0,8% Compuesto 4</b>	Sin sedimentos a 0C, esponjoso, poco sedimentado a RT	514	612

[0146] El compuesto 4 mostró un tiempo de humectación reducido, una formulación estable y una viscosidad reducida.

#### Ejemplo 11 - Formulaciones de Imidacloprid 700SC con viscosidad reducida (Ejemplo de referencia)

[0147] Las formulaciones de imidacloprid se prepararon utilizando mezclado de alto cizallamiento para dispersar los ingredientes de la formulación en el 75% del agua requerida antes de añadir el activo y mezclar hasta homogeneidad. La mezcla se molió en un molino de bolas (4 m/s) a 30-35 °C durante 1 pasada completa. A continuación, se añadieron el espesante, la glicerina y el agua residual con una mezcla de alto cizallamiento.

Tabla 10 - Formulación de imidacloprid

	g/L
Imidacloprid tech (97%)	721,65
Aflax 4913	70
Tersperse 4884	20
Gensil 2030	4,8
Glicerina	100
Glokill 77	0,85
gel activo 53	1,05
Supragil MNS/25	5
Compuesto dendrimero (o agua como control)	20
Agua	285,85
Glicerina	25
Cellulon PX (1%)- espesante	0,25
Total	1245

[0148] Se probó la viscosidad de las formulaciones (utilizando un viscosímetro Brookfield LV), la estabilidad a baja temperatura (0C durante 7 días) y la estabilidad a temperatura ambiente. Muchos otros dendrímeros que contienen formulaciones preparadas se solidifican en la molienda o en la premolienda. El compuesto 4 redujo la viscosidad y proporcionó una mayor estabilidad a la formulación.

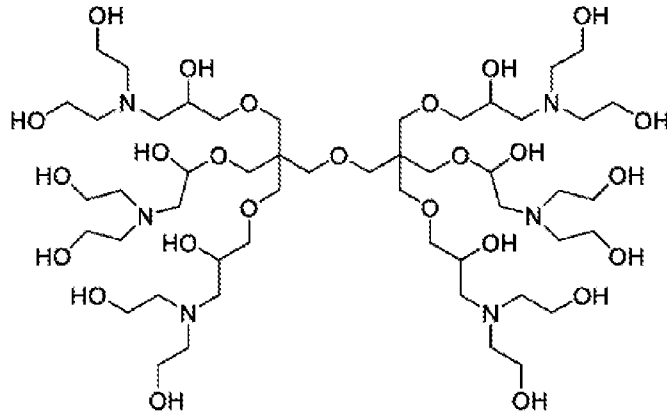
Tabla 11- 700g/L Características de la formulación

	Observación	Viscosidad (cP) 0C	Viscosidad (cP) RT
<b>Sin dendrimero</b>	Denso, sedimento medio a 0C y RT	1500	3000
<b>Compuesto 4 (2-OH)</b>	Sin sedimentos a 0C, esponjoso, poco sedimentado, a RT	552	574

[0149] La sedimentación baja es inferior al 5% del volumen total. La sedimentación media es del 5 al 30% del volumen total.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende un dendrímero que tiene la estructura del Compuesto 4



Compuesto 4

un herbicida fenoxi, y uno o más portadores aceptables.

2. La formulación de la reivindicación 1, en la que el herbicida fenoxi es un herbicida fenoxiacético seleccionado entre: Ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido 2-(4-clorofenoxi)acético, 1-(dimetoxifosfinil)etil 2-(2,4-diclorofenoxi)acetato, ácido 2-(3,4-diclorofenoxi)acético, ácido 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)acético, 2-(4-cloro-2-metilfenoxi)etanotioato de S-etilo y ácido 2-(2,4,5-triclorofenoxi)acético, o sales y ésteres de los mismos.

3. La formulación de la reivindicación 2, en la que el herbicida fenoxiacético es ácido 2-(2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D) o una sal o éster del mismo.

4. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que es una formulación líquida soluble y/o una solución acuosa.

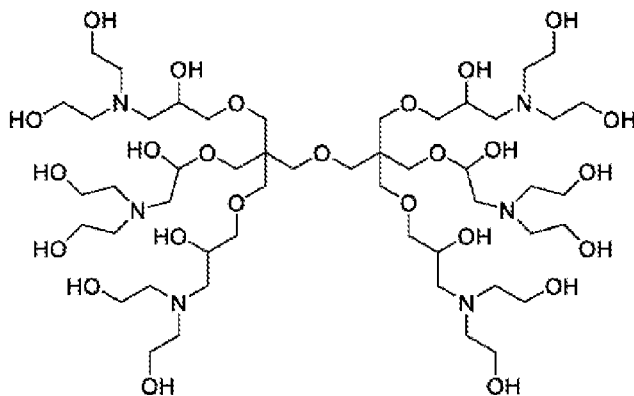
5. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que es un concentrado en suspensión (SC), concentrado soluble (SL), emulsión de aceite en agua (EW) o concentrado emulsionable (EC).

6. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el portador es agua o alcohol primario, secundario o terciario.

7. La formulación de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 comprende además un tensioactivo, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico o catiónico y/o un tensioactivo a base de amina y/o un tensioactivo de baja molaridad.

8. La formulación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el Compuesto 4 está en una concentración en un rango de 5% a 20% (p/p) o en un rango de 2% a 10% (p/p), o en un rango de 6% a 10% (p/p).

9. Método de control de una o varias plagas en una zona, que comprende la aplicación a la zona de una formulación que comprende un dendrímero con la estructura del Compuesto 4:

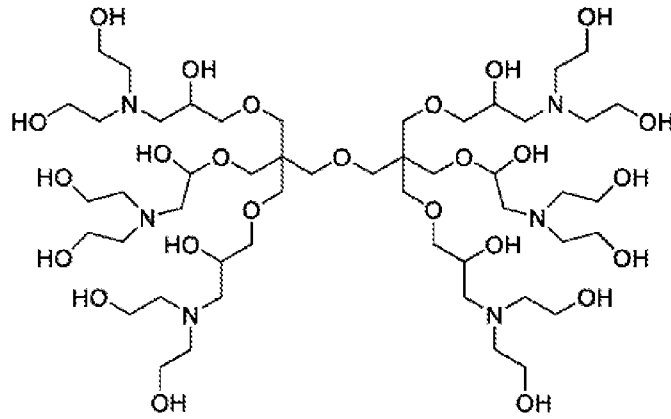


Compuesto 4

y un herbicida fenoxi.

10. Uso de:

5 - un dendrímero con la estructura del compuesto 4:



Compuesto 4

25 y

- un herbicida fenoxi, en la producción de una formulación para controlar una plaga o plagas en una zona.

30 11. El método de la reivindicación 9, en el que la(s) plaga(s) es(son) una(s) mala(s) hierba(s).

12. El método de la reivindicación 9 u 11, en el que la formulación tiene una o más de las características definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

35 13. El uso de la reivindicación 10, en el que la(s) plaga(s) es(son) una(s) mala(s) hierba(s).

14. El uso de la reivindicación 10 o 13, en el que la formulación tiene una o más de las características definidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

40

45

50

55

60

65