



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 078**

51 Int. Cl.:
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05745245 .0**
96 Fecha de presentación : **21.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1755380**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Dispersiones concentradas de agentes fitoprotectores sobre la base de agua.**

30 Prioridad: **01.06.2004 DE 10 2004 026 935**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2009

73 Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es: **Frisch, Gerhard y**
Maier, Thomas

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Dispersiones concentradas de agentes fitoprotectores sobre la base de agua.

5 El invento se refiere al sector técnico de los preparados (las formulaciones) para sustancias activas en el sector de la protección de las plantas (para sustancias activas agroquímicas), formulaciones acuosas especialmente concentradas de varias sustancias activas como agentes fitoprotectores (formulaciones concomitantes), en particular formulaciones acuosas de sustancias activas como agentes fitoprotectores a modo de sales, tales como glufosinato-amonio, con sustancias activas como agentes fitoprotectores, ampliamente insolubles en agua.

10 Los agentes fitoprotectores se pueden formular en principio de muchas diferentes maneras, pudiendo las propiedades de las sustancias activas y la modalidad de la formulación plantear problemas en lo que se refiere a la estabilidad, la actividad y la aplicabilidad de las formulaciones. Además, determinadas formulaciones, por motivos económicos y ecológicos, son más ventajosas que otras.

15 Las formulaciones sobre la base de agua tienen por regla general la ventaja de que necesitan una pequeña proporción, o no necesitan ninguna proporción, de disolventes orgánicos. Por otro lado, tales formulaciones tienen con frecuencia una insuficiente distribución de las sustancias constituyentes, cuando no se emplean combinaciones apropiadas de sustancias auxiliares. Las propiedades técnicas para aplicaciones de tales formulaciones dependen con frecuencia de muchos parámetros variables, por lo que no es posible escoger de una manera sencilla los componentes de sistemas conocidos y combinarlos con las sustancias activas que se han de formular de nuevas, cuando la formulación resultante debe de ser eficaz biológicamente, estable en almacenamiento e irreprochable en cuanto a la técnica de aplicaciones.

25 Las formulaciones clásicas son, por consiguiente, raramente apropiadas para cumplir requisitos especiales, y uno debe de tomarse la molestia de desarrollar una receta adaptada y conveniente mediante mucho trabajo de ensayos.

30 Como formulaciones concentradas acuosas han de entenderse aquí, en primer término, las que tienen agua como fase de soporte. Esto no debe de excluir que puedan estar presentes disolventes orgánicos en una forma disuelta o emulsionada de manera estable. En tal contexto entran en cuestión, sobre todo, disolventes orgánicos totalmente miscibles con agua. De manera preferida, las formulaciones no contienen ningún disolvente orgánico miscible con agua.

35 Las sustancias activas pueden estar disueltas en las formulaciones acuosas, o dispersas o bien parcialmente disueltas y parcialmente dispersas en forma de pequeñas partículas.

Ejemplos de formulaciones con una sustancia activa en forma disuelta (glufosinato-amonio) son conocidas a partir del documento de patente europea EP-A-0048436. Ejemplos de formulaciones con sustancias activas dispersas en agua (p.ej. isoproturón) se describen en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-2924403. A partir del documento EP-A-0297305 se conocen formulaciones concomitantes de una sustancia activa contenida en forma disuelta (p.ej. glufosinato, glifosato, paraquat, CMPP, 2,4-D, 2,4-DP, MCPA) y por lo menos una sustancia activa contenida en forma dispersa (p.ej. triazinas tales como simazina, atrazina, cianazina, fenil-ureas tales como isoproturón, clorotolurón, linurón, monolinurón, diurón, piridinas tales como triclopir o fluroxipir, hidroxibenzonitrilos tales como bromoxinilo e ioxinilo, difenil-éteres tales como oxifluorfenol o deltametrina, carbendazim o endosulfán).

45 El documento de patente suiza CH 459658 describe unas suspensiones herbicidas, que contienen un herbicida orgánico soluble en agua y un herbicida orgánico insoluble en agua, así como agentes de suspensión de alto peso molecular.

50 Junto a las fuerzas de van der Waals, y a las influencias eléctricas, estéricas y entrópicas, los factores de forma desempeñan un gran cometido, con el fin de mantener físicamente estables a los sistemas dispersos durante un prologando período de tiempo. Unas buenas propiedades de almacenamiento se pueden conseguir también con unos correspondientes apropiados agentes estabilizadores, agentes espesantes, agentes auxiliares tixotropos, etc.

55 Subsistía la misión de poner a disposición una formulación concomitante concentrada sobre la base de agua, que sea apropiada para la combinación de una o varias sustancias activas solubles en agua y de una o varias sustancias activas dispersas en agua.

60 Son objeto del invento unos agentes fitoprotectores acuosos líquidos, que están caracterizados porque ellos contienen

(a) una o varias sustancias activas como agentes fitoprotectores, solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),

65 (b) una o varias sustancias activas como agentes fitoprotectores, dispersas en agua, en forma de partículas sólidas (sustancias activas del tipo (b)),

(c) uno o varios agentes tensioactivos, tomados de la clase de los derivados de poli(ácidos acrílicos),

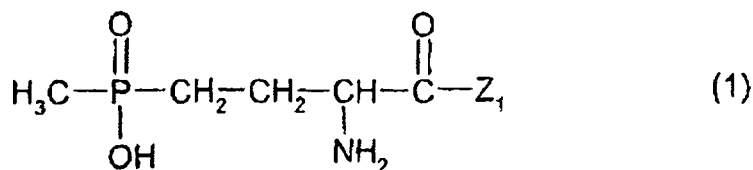
- (d) uno o varios silicatos de aluminio como agente estabilizador,
- (e) eventualmente otros agentes tensioactivos aniónicamente activos o también no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (f) eventualmente otros usuales agentes auxiliares de formulación y
- (g) agua.

El invento aquí presente se refiere a un sistema, en el que una o varias sustancias activas están disueltas en la fase de soporte y una o varias sustancias activas están dispersas en la fase de soporte como partículas sólidas finas. La fase de soporte propiamente dicha se compone preferiblemente de agua, que entonces puede contener también los agentes tensioactivos y/o los materiales influyentes sobre la viscosidad y/u otros agentes auxiliares de formulación, tales como agentes protectores contra las heladas y/o agentes antiespumantes y/o bactericidas y/o agentes de otro tipo, que estabilizan al sistema.

Se conoce también una formulación, en la que, en vez de unas partículas finamente dispersas, se describen unas gotas finamente emulsionadas con las sustancias activas que entran en cuestión en una forma disuelta (documento WO 96/22692). Aquí constituye una desventaja el hecho de que no se obtiene una formulación exenta de disolventes, que se basa solamente en agua.

Las formulaciones acuosas conformes al invento pueden contener como sustancias activas disueltas en agua (o también combinaciones de las mismas), por ejemplo las tomadas del conjunto de sustancias activas como agentes fitoprotectores solubles en agua, tales como glufosinato, glifosato, paraquat, diquat y otras similares tales como MCPA, CMPP, ioxinilo, bromoxinilo, 2,4-D, TCA, 2,4-DP y preferiblemente sus sales.

Se prefieren las formulaciones con sustancias activas del tipo (A) tomadas del conjunto que contiene uno o varios compuestos de la fórmula (1) o sus sales,

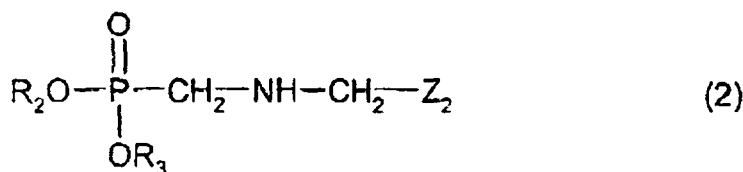


en la que

Z_1 significa un radical de la fórmula $-\text{OM}$, $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{M}$ o $-\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CO}_2\text{M}$ y en tal caso

M significa H o un catión que forma sales,

y/o uno o varios compuestos de la fórmula (2) o sus sales



en la que

Z_2 significa un radical de la fórmula CN o CO_2R_1 , en la que R_1 es Q o un catión que forma sales y en este contexto Q significa H , alquilo, alqueno, alcoialquilo o arilo de C_8-C_{10} , que está sin sustituir o sustituido y preferiblemente sin sustituir o sustituido con uno o varios radicales tomados entre el conjunto formado por alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3 , NO_2 y CN , y

R_2 , R_3 en cada caso independientemente uno de otro, significan H , alquilo, arilo de C_6-C_{10} , que está sin sustituir o sustituido, y preferiblemente está sin sustituir con uno o varios radicales tomados del conjunto formado por alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3 , NO_2 y CN o significa bifenilo o un catión que forma sales.

De manera preferida, los radicales que contienen carbono tienen, en conexión con Q , R_2 o respectivamente R_3 hasta 10 átomos de C , en particular hasta 6 átomos de C .

ES 2 322 078 T3

Los compuestos de la fórmula (1) contienen un átomo de C asimétrico. El enantiómero L es considerado en este contexto como un isómero biológicamente activo. Por lo tanto, la fórmula (1) abarca todos los estereoisómeros y sus mezclas, en particular el racemato y el enantiómero que en cada caso es biológicamente eficaz. Ejemplos de sustancias activas de la fórmula (1) son los siguientes:

- ♦ glufosinato y su sal de amonio en forma racémica, es decir el ácido 2-amino-4- [hidroxi(metil)fosfinoil]-butanoico o respectivamente su sal de amonio,
- ♦ el enantiómero L de glufosinato y su sal de amonio,
- ♦ bilanafos/bialafos, es decir L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinoil]-butanoil-L-alaninil-L-alanina y su sal de sodio.

El racemato de glufosinato-amonio es esparcido a solas usualmente en unas dosificaciones, que están situadas entre 200 y 1.000 g de i.a./ha (= gramos de sustancia activa por hectárea). El glufosinato-amonio es eficaz en estas dosificaciones, sobre todo cuando es recogido a través de partes verdes de las plantas; véase “The Pesticide Manual” [el manual de los plaguicidas], 13ª edición, British Crop Protection Council 2003. El glufosinato-amonio es empleado predominantemente para la represión de malezas y malas hierbas en cultivos de plantaciones y en un terreno no cultivado, así como, mediante especiales técnicas de aplicación, también para la represión entre surcos en cultivos llanos agrícolas tales como los de maíz, algodón etc. Tiene una importancia creciente también el empleo en cultivos transgénicos, que son resistentes o tolerantes frente a la sustancia activa.

En el caso de los compuestos de la fórmula (2) se trata de una N-(fosfonoalquil)-glicina y por consiguiente de derivados del aminoácido glicina. Las propiedades herbicidas de la N-(fosfonometil)-glicina (“glifosato”) se describen p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. US nº 3799758.

Por regla general el glifosato se utiliza en formulaciones de agentes fitoprotectores en forma de las sales solubles en agua, siendo de importancia en conexión con el presente invento, sobre todo, la sal de isopropilamonio; véase “The Pesticide Manual” 13ª edición, British Crop Protection Council 2003.

La proporción de las sustancias activas (a) se puede hacer variar ampliamente y está situada, por regla general, en el intervalo de 1 a 60% en peso, de manera preferida de 5 a 55% en peso y de manera muy especialmente preferida de 8 a 35% en peso de una sustancia activa (a), referida al peso de la formulación.

Como sustancias activas del tipo (b), que como partículas finamente molidas se encuentran en la fase dispersa, entran en cuestión por ejemplo las siguientes: herbicidas tomados del conjunto de los difenil-éteres, carbamatos, tio-carbamatos, compuestos de trifenil-estaño y tributil-estaño, halógeno-acetanilidas, derivados de ácidos fenoxi-fenoxi-alcano-carboxílicos así como derivados de ácidos heteroariloxi-fenoxi-alcano-carboxílicos, tales como ésteres de los ácidos quinoliloxi-, quinoxaliloxi-, piridiloxi-, benzoxazoliloxi- y benzotiazoliloxi-fenoxi-alcano-carboxílicos.

También entran en cuestión correspondientemente unas sustancias activas insolubles tomadas entre las clases de sustancias, que normalmente contienen sustancias activas con diferentes solubilidades, p.ej. sustancias activas tomadas entre el conjunto de los derivados de ciclohexanodiona, imidazolinonas, derivados de ácidos pirimidiloxi-piridina-carboxílicos, derivados de ácido pirimidiloxi-benzoico, sulfonil-ureas, derivados de triazolo-pirimidina-sulfonamida, así como ésteres de ácidos S-(N-aril-N-alkil-carbamoil-metil)-ditiofosfóricos, por ejemplo sustancias activas tales como oxifluorfenol, lactofeno, bifeno, fluoroglicofeno, acifluorfenol, fomesafeno, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo o fenoxaprop-p-etilo.

Las mencionadas denominaciones abreviadas (en inglés “common names” = nombres comunes) para las sustancias activas, tales como glufosinato, glifosato, oxifluorfenol, MCPA, 2,4-D etc. son generalmente conocidas; véase por ejemplo “The Pesticide Manual” 13ª edición, British Crop Protection Council 2003; ellas abarcan en este caso también los conocidos derivados tales como sales, ésteres, amidas, y dentro de éstas, en particular las formas usuales en el comercio.

De un modo correspondiente a los mencionados herbicidas, pueden entrar en cuestión también sustancias activas tomadas entre el conjunto formado por los antídotos, los agentes reguladores del crecimiento de las plantas, los insecticidas y los fungicidas, como componentes (b) o respectivamente, en el caso de poseer una buena solubilidad en agua, como componentes (a).

Las índoles de las sustancias activas utilizadas de los tipos (a) y (b), determinan el tipo de los organismos dañinos, que pueden ser reprimidos mediante la utilización de los agentes fitoprotectores o de las formulaciones agroquímicas. En el caso de los herbicidas, los organismos dañinos son plantas indeseadas.

La proporción de las sustancias activas (b) está situada en la formulación, por regla general, en el intervalo de 0,5 a 30% en peso, de manera preferida de 1 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso de una sustancia activa, referida al peso de la formulación.

ES 2 322 078 T3

La relación ponderal de las sustancias activas disueltas (a) a las sustancias activas dispersas (b) en la formulación depende convenientemente de la actividad de las sustancias activas individuales y de las propiedades físicas, y es por ejemplo de 15:1 a 1:12, de manera preferida de 10:1 a 1:4.

- 5 Conforme al invento, la formulación es estabilizada por medio de una combinación de los componentes (c) y (d). Tan solo después de un gran número de ensayos, se ha mostrado de un modo sorprendente que las formulaciones concomitantes acuosas con las mencionadas sustancias activas (a) y (b) muy diferentes físicamente, en particular cuando las mencionadas sustancias activas (a) están disueltas en forma de sales, y las formulaciones, además de esto, tienen todavía una alta proporción de agente humectante, pueden ser estabilizadas muy bien por medio de una
10 combinación de un agente tensioactivo tomado de la clase de los derivados de poli(ácidos acrílicos) (componente (c)) y de un agente estabilizador, tomado del conjunto de los silicatos de aluminio (componente (d)).

Como componente (c) son apropiados derivados de poli(ácidos acrílicos), tales como por ejemplo

- 15 - [®]Sokalan CP10 (la sal de sodio de un poli(ácido acrílico) modificado; de BASF)
- poliacrilatos tomados de la serie de [®]Sokalan CP 13 S, PA 15, PA 20, PA 20 S, PA 25, PA 30, PA 40, PA 50, PA 70 PN, 80 S (de BASF);
- 20 - copolímeros de poliacrilatos tales como los tomados de la serie de [®]Carbopol (de Noveon Inc., antes B. F. Goodrich Co.);
- poliacrilatos de amonio y de sodio de la serie de [®]Degapas (de Degussa);
- 25 - un Dispersant HB (poliacrilato de sodio, de Rhodia),
- [®]Permulsin (poliacrilato de Na, Polygon Chemie).

- En el caso del agente estabilizador tomado del conjunto formado por los silicatos de aluminio (componentes
30 (d)) se trata preferiblemente de una fibra de material mineral, por ejemplo una attapulgita de silicato de magnesio y de aluminio a modo de un material fibroso, de manera preferida [®]Clarsol ATC (de la entidad CECA, Düsseldorf). Son apropiados también [®]Bentone EW (de la entidad Rheox) o Attapulgit Select 615[®] (de la entidad Oil Dry), que asimismo contienen attapulgita como material de base.

- 35 El derivado de poli(ácido acrílico) (c) está contenido en la formulación, por regla general, en el intervalo de 0,05 a 15% en peso, de manera preferida de 0,1 a 10% en peso, en particular de 0,4 a 5% en peso. El silicato de aluminio (d) está contenido, por regla general, en el intervalo de 0,05 a 15% en peso, de manera preferida de 0,1 a 8% en peso, en particular de 0,3 a 5% en peso, en la formulación.

- 40 La relación ponderal del agente tensioactivo al silicato de aluminio es de manera preferida de 15:1 a 1:20, en particular de 10:1 a 1:14.

- Las formulaciones conformes al invento contienen como componentes (e) eventualmente compuestos activos superficialmente (agentes tensioactivos), aniónicamente activos, catiónicamente activos, iónicos híbridos y/o no ionóge-
45 nos, que pueden contribuir a obtener una mejorada estabilidad, disponibilidad para las plantas o efecto de los agentes fitoprotectores formulados.

Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicamente activos, son (significando OE = unidades de óxido de etileno, OP = unidades de óxido de propileno y OB = unidades de óxido de butileno):

- 50 e1-1) derivados aniónicos de alcoholes grasos con 10 - 24 átomos de carbono con 0-60 de OE y/o 0-20 de OP y/o 0-15 de OB en cualquier orden de sucesión, en forma de éter-carboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalino-térreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o alcanolaminas) tales como Genapol[®]LRO, las marcas Sandopan[®] y las marcas Hostaphat/Hordaphos[®] de Clariant;
- 55 e1-2) derivados aniónicos de copolímeros que se componen de unidades de OE, OP, y/u OB con un peso molecular de 400 a 10⁸ en forma de éter-carboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalino-térreos) y orgánicas (p., ej. sobre la base de aminas o alcanolaminas);
- 60 e1-3) derivados aniónicos de aductos con óxidos de alquileo de alcoholes de C₁-C₈ en forma de éter-carboxilatos, sulfonatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalino-térreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o alcanolaminas);
- 65 e1-4) derivados aniónicos de compuestos alcoxilados de ácidos grasos en forma de éter-carboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalino-térreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o alcanolaminas).

ES 2 322 078 T3

Agentes tensioactivos aniónicamente activos preferidos, son en este contexto alquil-poliglicol-éter-sulfatos, en particular un (alcohol graso)-di(etilenglicol) éter-sulfato (p.ej. Genapol LRO®, de Clariant), o alquil-poliglicol-éter-carboxilatos (p.ej. un 2-(isotridecilo-xi-poli(etileno-xi))-etil-carboximetil-éter, Marlowet 4538®, de Hüls)

5 Ejemplos de agentes tensioactivos catiónicamente activos o iónicos híbridos son (significando OE = unidades de óxido de etileno, OP = unidades de óxido propileno y OB = unidades de óxido de butileno):

e2-1) aductos con óxidos de alquileo de aminas grasas, compuestos de amonio cuaternarios con 8 a 22 átomos de carbono (C₈-C₂₂) tales como p.ej. las marcas Genamin® C, L, O, T de Clariant;

10 e2-2) compuestos iónicos híbridos, activos superficialmente, tales como tauridas, betaínas y sulfobetaínas en forma de las marcas Tegotain® de Goldschmidt, Hostapon®T y Arkopon®T de Clariant.

15 Ejemplos de agentes tensioactivos no ionógenos son:

e3-1) alcoholes grasos con 10-24 átomos de carbono con 0-60 EO y/o 0-20 de OP y/o 0-15 de OB en cualquier orden de sucesión. Ejemplos de tales compuestos son las marcas Genapol® C, L, O, T, UD, UDD, X de Clariant, las marcas Plurafac® y Lutensol®A, AT, ON, TO de BASF, las marcas Marlupal®24 y 013 de Condea, las marcas Dehypon® de Henkel, las marcas Ethylan® de Akzo-Nobel tales como Ethylan CD 120;

20 e3-2) compuestos alcoxilados de ácidos grasos y triglicéridos, tales como las marcas Serdax® NOG de Condea o las marcas Emulsogen® de Clariant;

25 e3-3) compuestos alcoxilados de amidas de ácidos grasos, tales como las marcas Comperlan® de Henkel o las marcas Amam® de Rhodia;

30 e3-4) aductos con óxidos de alquileo de alquino-dioles tales como las marcas Surfynol® de Air Products; derivados de azúcares tales como amino- y amido- azúcares de Clariant;

e3-5) glucitales de Clariant;

35 e3-6) compuestos activos superficialmente sobre la base de siliconas o respectivamente silanos, tales como las marcas Tegopren® de Goldschmidt y las marcas SE® de Wacker, así como las marcas Bevaloid®, Rhodorsil® y Silcolapse® de Rhodia (Dow Corning, Reliance, GE, Bayer),

e3-7) sulfonamidas activas interfacialmente, p.ej. de Bayer;

40 e3-8) derivados poliacrílicos y polimetacrílicos activos interfacialmente, tales como las marcas Sokalan® de BASF;

e3-9) poliamidas activas superficialmente tales como gelatinas modificadas o poli(ácidos aspárticos) derivatizados de Bayer y sus derivados,

45 e3-10) compuestos polivinílicos tensioactivos tales como una PVP modificada tal como las marcas Luviskol® de BASF y las marcas Agrimer® de ISP, o los poli(acetatos de vinilo) derivatizados tales como las marcas Mowilith® de Clariant o los poli(butiratos de vinilo) tales como las marcas Lutonal® de BASF, las marcas Vinnapas® y Pioloform® de Wacker o los poli(alcoholes vinílicos) modificados, tales como las marcas Mowiol® de Clariant,

50 e3-11) polímeros activos superficialmente sobre la base de anhídrido de ácido maleico y/o productos de reacción de anhídrido de ácido maleico, así como copolímeros que contienen anhídrido de ácido maleico y/o productos de reacción de anhídrido de ácido maleico, tales como las marcas Agrimer®-VEMA de ISP,

55 e3-12) derivados activos superficialmente de ceras montánicas, polietilénicas y polipropilénicas, tales como las ceras Hoechst® o las marcas Licowet® de Clariant,

60 e3-13) ésteres de sorbitán en forma de las marcas Span® o Tween® de Uniqema,

e3-14) derivados de celulosas, algina, pectina y guar, activos superficialmente, tales como las marcas Tylose® de Clariant, las marcas Manutex® de Kelco y derivados de guar de Cesalpina,

65 e3-15) aductos con óxidos de alquileo sobre la base de polioles, tales como las marcas Polyglykol® de Clariant,

e3-16) poliglicéridos activos interfacialmente y sus derivados, de Clariant,

ES 2 322 078 T3

- e3-17) alquil-polisacáridos y sus mezclas tales como por ejemplo las de la serie de [®]Atplus (Uniqema) sin o con adición de sales inorgánicas tales como sulfato de amonio,
- e3-18) alquil-poliglicósidos en forma de las marcas APG[®] de Henkel, por ejemplo [®]Plantaren APG 225 (glucósido de alcoholes grasos de C₈-C₁₀),
- e3-19) ésteres o éteres de ciclodextrina de Wacker,
- e3-20) mezclas de alquil-poliglicósidos y alquil-polisacáridos sobre la base de alcoholes grasos de C₈-C₁₀ tales como [®]Glucopon 225 DK y [®]Glucopon 215 CSUP (de Cognis).

Las formulaciones conformes al invento contienen como componentes (f) usuales agentes auxiliares de formulación (por ejemplo materiales inertes, tales como agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes y protectores contra las heladas, materiales de carga, de soporte y colorantes, agentes inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH (tampones, ácidos o bases) o sobre la viscosidad (p.ej. agentes espesantes) o agentes antiespumantes. La adición de sales inorgánicas puede ser ventajosa especialmente en combinación con algunos agentes tensioactivos.

Como agentes auxiliares de formulación entran en cuestión también disolventes orgánicos, sobre todo disolventes orgánicos miscibles con agua, por ejemplo

- ♦ alcoholes alifáticos, tales como p.ej. alcoholes inferiores tales como metanol y etanol, y alcoholes plurivalentes tales como etilenglicol, glicerol,
- ♦ éteres polares, tales como éteres monoalquílicos y éteres dialquílicos de alquilenglicoles, tales como p.ej. éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter monometílico o éter monoetílico de etilenglicol, diglima y tetraglima;
- ♦ amidas, tales como dimetil-formamida (DMF), dimetil-acetamida, dimetil-caprilamida, dimetil-capramida ([®]Hallcomide) y N-alquil-pirrolidonas;
- ♦ cetonas tales como acetona;
- ♦ nitrilos tales como acetonitrilo;
- ♦ sulfóxidos y sulfonas, tales como dimetil-sulfóxido (DMSO) y sulfolano.

Se prefieren en este contexto disolventes orgánicos ampliamente miscibles con agua, tales como por ejemplo N-metil-pirrolidona (NMP), dimetil-formamida (DMF), dimetil-acetamida (DMA) o Dowanol[®] PM (éter monometílico de propilenglicol).

Los disolventes orgánicos se deben emplear solamente en aquellas cantidades con las que la fase acuosa sea estable, y preferiblemente se presente en forma de una solución acuosa termodinámicamente estable.

Usuales agentes auxiliares de formulación (f) son por ejemplo los mencionados materiales inertes, agentes protectores contra las heladas, agentes inhibidores de la evaporación, agentes conservantes, colorantes, etc.; preferidos agentes auxiliares de formulación (f) son

- ♦ agentes protectores contra las heladas y agentes inhibidores de la evaporación, tales como glicerol o etilenglicol, p.ej. en una proporción de 2 a 10% en peso, y
- ♦ sustancias conservantes, p.ej. Mergal K9N[®] (de Riedel) o Cobate C[®],
- ♦ agentes antiespumantes.

En los casos de las formulaciones acuosas es con frecuencia conveniente añadir agentes antiespumantes. Como agentes antiespumantes entran en cuestión todos los usuales agentes antiespumantes, preferiblemente agentes antiespumantes sobre la base de siliconas, tales como por ejemplo aceites de siliconas.

Agentes antiespumantes preferidos son aquellos que se toman del conjunto de los poli(dimetilsiloxanos) lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25°C, situada en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas (mPas = milipascal-segundos), de manera preferida de 1.200 a 6.000 mPas, y con un cierto contenido de un ácido silícico. Como ácidos silícicos han de entenderse formas/modificaciones tales como poli(ácidos silícicos), ácido metasilícico, ácido ortosilícico, gel de sílice, geles de ácidos silícicos Kieselgur (tierras de infusorios), SiO₂ precipitado, etc.

ES 2 322 078 T3

Los agentes antiespumantes tomados del conjunto de los poli(dimetilsiloxanos) lineales contienen como entramado químico un compuesto de la fórmula $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{H}$, estando los grupos extremos modificados, por ejemplo eterificados, o por regla general unidos con los grupos $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

El contenido de ácido silícico se puede modificar dentro de un amplio intervalo y está situado por regla general en el intervalo de 0,1 a 10 por ciento en peso, de manera preferida de 0,2 a 5 por ciento en peso, en particular de 0,2 a 2% en peso, de ácido silícico, referido al peso de un poli(dimetilsiloxano).

Ejemplos de tales agentes antiespumantes son [®]Rhodorsil Antifoam 416 (de Rhodia) y [®]Rhodorsil Antifoam 481 (de Rhodia).

El [®]Rhodorsil Antifoam 416 es un aceite de silicona con viscosidad mediana, que tiene una viscosidad dinámica a 25°C de aproximadamente 1.500 mPas y un cierto contenido de un agente tensioactivo y de un ácido silícico. A causa del contenido de agente tensioactivo, la densidad está reducida frente a la del aceite de silicona puro, y es de aproximadamente 0,995 g/cm³.

El [®]Rhodorsil Antifoam 481 es un aceite de silicona de viscosidad mediana que tiene una viscosidad dinámica a 25°C de aproximadamente 4.500 mPas y un cierto contenido de un ácido silícico. La densidad es de aproximadamente 1,045 g/cm³.

Otros agentes antiespumantes tomados del conjunto de las siliconas son Rhodorsil 1824, Antimussol 4459-2 (de Clariant), Entschäumer V 4459 (de Clariant), SE Visk y AS EM SE 39 (de Wacker).

Los aceites de siliconas se pueden emplear también en forma de emulsiones.

Los agentes auxiliares necesarios para la preparación de las formulaciones arriba señaladas, tales como en particular agentes tensioactivos son conocidos en principio y se describen por ejemplo en las obras: "Detergents and Emulsifiers Annual" [Anual de detergentes y emulsionantes] de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents" [Enciclopedia de agents tensioactivos], Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" [Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos], Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" [Tecnología química], tomo 7, editorial Hanser, München, 4ª edición de 1986, y la bibliografía citada allí en cada caso.

Con ayuda de las mezclas de componentes se pueden preparar por consiguiente de manera preferida formulaciones acuosas de sustancias activas como agentes fitoprotectores solubles en agua (a modo de sales) tales como glufosinato-amonio, las cuales contienen

- (a) de 1 a 60% en peso, de manera preferida de 5 a 55% en peso, en particular de 8 a 55% en peso, de sustancias activas como agentes fitoprotectores solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- (b) de 0,5 a 30% en peso, de manera preferida de 1 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso, de sustancias activas como agentes fitoprotectores, dispersas como partículas sólidas, insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) de 0,05 a 15% en peso, de manera preferida de 0,1 a 10% en peso, en particular de 0,4 a 5% en peso, de agentes tensioactivos tomados de la clase de los derivados de poli(ácidos acrílicos),
- (d) de 0,05 a 15% en peso, de manera preferida de 0,1 a 8% en peso, en particular de 0,3 a 5% en peso, de silicatos de aluminio como agente estabilizador,
- (e) de 0 a 80% en peso, de manera preferida de 0 a 70% en peso, en particular de 0 a 60% en peso, de agentes tensioactivos no iónicos, aniónicamente activos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (f) de 0 a 30% en peso, de manera preferida de 0 a 20% en peso, de manera más preferida de 0 a 15% en peso, de usuales agentes auxiliares de formulación y
- (g) de 0,1 a 90% en peso, de manera preferida de 5 a 70% en peso, de manera más preferida de 10 a 50% de agua.

La preparación de las formulaciones conformes al invento se efectúa de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, en los que se mezclan y homogenizan agua, una sustancia activa (a) en forma sólida o ya disuelta, todos los agentes auxiliares y finalmente la sustancia activa (b) que se ha de dispersar, eventualmente mediando agitación, p.ej. dentro de un recipiente, y se desmenuzan con medios apropiados, por ejemplo a través de molinos de coloides o de bolas con fricción y se desmenuzan hasta el necesario tamaño de partículas.

Las formulaciones conformes al invento se distinguen por una buena capacidad de almacenamiento y un buen comportamiento de fluidez. Es ventajosa también la total ausencia o la pequeña proporción de disolventes orgánicos.

ES 2 322 078 T3

Las formulaciones concomitantes presentan además una alta biodisponibilidad y por consiguiente una alta actividad de las sustancias activas como agentes fitoprotectores, combinadas.

5 Como consecuencia, las formulaciones conformes al invento son apropiadas en grado especial para la utilización en la protección de plantas, p.ej. en el caso, de que estén contenidas sustancias activas herbicidas, para la represión de una vegetación indeseada de plantas tanto en un terreno no cultivado como también en cultivos tolerantes.

10 En las siguientes Tablas 1 y 2 se exponen ejemplos de las formulaciones conformes al invento. Las formulaciones son estables en almacenamiento a 50°C a lo largo de 3 meses y en particular son estables también en lo que se refiere al comportamiento de fluidez.

TABLA 1

Formulaciones (conformes al invento)

	1 ⁽¹⁾	2	3	4	5	6	7	8	9
Glufosinato de amonio (SA)	21,74	21,55	21,55	21,55	21,55	21,55	21,55	21,55	21,55
Oxifluorfenó (SA)	4,51	4,47	4,38	4,47	4,38	4,56	4,43	4,38	4,43
Pasta de Genapol LRO	35,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
Sokalan CP 10	1,00	1,50	1,00	2,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Clarsol ATC	2,50	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Propilenglicol	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	6,00	5,00
Rhodorsil 416	1,50	1,50	1,50	1,50				1,50	1,50
Rhodorsil 1481 ⁽³⁾					1,50	1,00	0,75		
Agua (hasta 100 %)	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Abreviaturas: véanse después de la Tabla 2

TABLA 2

Formulaciones (conformes al invento)

	10 ⁽¹⁾	11	12	13	14	15	16
Glufosinato de amonio (SA)	21,55	17,24	15,68	14,37	10,78	21,55	10,78
Oxifluorfenó (SA)	4,36	3,25	3,20	2,93	2,43	4,31	2,15
Pasta de Genapol LRO	30,00	24,00	21,82	20,00	15,00	30,00	15,00
Sokalan CP 10	1,00	0,80	0,73	0,67	0,50	1,00	0,50
Clarsol ATC	3,00	2,40	2,18	3,00	1,00	3,00	1,50
Propilenglicol	10,00	8,00	7,27	10,00	6,67	10,00	5,00
Rhodorsil 416		1,20	1,09	1,00	0,75		
Rhodorsil 1481 ⁽³⁾	0,60					1,50	0,75
Agua (hasta 100 %)	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	Hasta 100

SA Dato cuantitativo referido a la sustancia activa (= ingrediente activo, i.a.)

(1) En las columnas se indican las composiciones de las formulaciones 1 a 9 (en la Tabla 1) o respectivamente 10 a 16 (en la Tabla 2) conteniendo la respectiva línea la cantidad del componente designado en la primera columna, en tanto por ciento en peso;

- pasta de ®Genapol LRO = alcohol graso C₁₂/C₁₄ di(etilenglicol)éter-sulfato, empleado como una solución acuosa al 68%, de Clariant)

ES 2 322 078 T3

- ®Sokalan CP10 = poli(ácido acrílico) modificado, sal de sodio; de BASF)
- ®Clarsol ATC = una attapulgita de silicato de magnesio y aluminio a modo de material fibroso
- ®Rhodorsil 481 (poli(dimetilsiloxano) con gel de sílice, de Rhodia)
- ®Rhodorsil 416 poli(dimetilsiloxano) con gel de sílice y un agente tensioactivo, de Rhodia)

la cantidad de agua se indica como hasta 100% e incluye también pequeñas cantidades de componentes secundarios no acuosos, que pueden estar contenidos en algunos componentes empleados, por ejemplo colorantes, sustancias conservantes, etc.

Ejemplos biológicos

Las formulaciones de acuerdo con las Tablas 1 y 2 fueron diluidas con agua y aplicadas con una cantidad consumida de agua de 200 l/ha sobre un terreno no cultivado, que contenía un espectro de plantas dañinas que habían brotado en condiciones naturales. La evaluación después de 4 semanas dio como resultado que las partes verdes de las plantas dañinas habían muerto, y por consiguiente se ha conseguido una buena represión de las plantas dañinas.

REIVINDICACIONES

1. Agentes fitoprotectores acuosos líquidos, **caracterizados** porque ellos contienen

- (a) una o varias sustancias activas como agentes fitoprotectores, solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- (b) una o varias sustancias activas como agentes fitoprotectores, dispersas en agua en forma de partículas sólidas (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) uno o varios agentes tensioactivos tomados de la clase de los derivados de poli(ácidos acrílicos),
- (d) uno o varios silicatos de aluminio como agente estabilizador,
- (e) eventualmente otros agentes tensioactivos aniómicamente activos o también no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (f) eventualmente otros usuales agentes auxiliares de formulación, y
- (g) agua.

2. Agentes fitoprotectores de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque ellos contienen,

- (a) de 1 a 60% en peso de sustancias como agentes fitoprotectores, solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- (b) de 0,5 a 30% en peso de sustancias activas como agentes fitoprotectores, dispersas como partículas sólidas, insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) de 0,05 a 15% en peso, de agentes tensioactivos tomados de la clase de los derivados de poli(ácidos acrílicos),
- (d) de 0,05 a 15% en peso, de silicatos de aluminio como agente estabilizador,
- (e) de 0 a 80% en peso, de agentes tensioactivos no ionógenos, aniómicamente activos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (f) de 0 a 30% en peso, de usuales agentes auxiliares de formulación y
- (g) de 0,1 a 90% en peso de agua.

3. Agentes fitoprotectores de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque como sustancia activa del tipo (a) está contenida una sustancia activa tomada del conjunto formado por las sales de glufosinato, glifosato, paraquat, diquat, MCPA, CMPP, ioxinilo, bromoxinilo, 2,4-D, TCA y 2,4-DP o sus mezclas.

4. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados** porque como sustancia activa del tipo (a) está contenida una sal de glufosinato.

5. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados** porque la sustancia activa del tipo (a) es glufosinato-amonio.

6. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque como sustancia activa del tipo (b) está contenida una sustancia activa tomada del conjunto formado por oxifluorfenol, lactofenol, bifenox, fluoroglicofenol, acifluorfenol, fomesafenol, diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo y fenoxaprop P-etilo.

7. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados** porque la sustancia activa del tipo (b) es oxifluorfenol.

8. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados** porque la relación ponderal de las sustancias activas disueltas (a) a las sustancias activas dispersas (b) es de 15:1 a 1:12.

9. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizados** porque la relación ponderal del agente tensioactivo (c) al silicato de aluminio (d) es de 15:1 a 1:20.

10. Procedimiento para la preparación de un agente fitoprotector definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque se mezclan los componentes (a) hasta (f) y eventualmente otros componentes, que están contenidos en la formulación, con agua (componente (g)).

ES 2 322 078 T3

11. Procedimiento para la represión de una vegetación indeseada de plantas, **caracterizado** porque una cantidad eficaz de un agente fitoprotector de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene por lo menos una sustancia activa herbicida, se aplica sobre las plantas, las partes de las plantas o la superficie cultivada.

- 5 12. Utilización de agentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, para la represión de organismos dañinos en la protección de las plantas o en un terreno no cultivado, siendo eficaces las sustancias activas, contenidas en los agentes, contra los organismos dañinos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65