

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 522**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/02** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2007 E 11165151 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2366287**

54 Título: **Preparaciones pobres en espuma para la protección de las plantas**

30 Prioridad:

**21.06.2006 EP 06012771**

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

**03.06.2014**

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 50**

**40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**BAUR, PETER, PROF. DR.;**

**GISSLER, STEPHANIE;**

**AULER, THOMAS y**

**DECKWER, ROLAND, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 464 522 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

Preparaciones pobres en espuma para la protección de las plantas

- La invención se refiere al sector técnico de las preparaciones (formulaciones) para productos agroquímicos, tales como sustancias activas en el sector de la protección de las plantas (sustancias activas agroquímicas, fertilizantes), especialmente formulaciones de sustancias activas de agentes fitosanitarios solubles en agua o parcialmente solubles en agua, en particular formulaciones de sustancias activas de agentes fitosanitarios del tipo de sales, muy especialmente de sales de glufosinato tales como la sal de amonio de glufosinato, designada también como glufosinato-amonio de acuerdo con la norma ISO. Además, la invención se refiere a mezclas de adyuvantes que se pueden emplear en combinación con los productos agroquímicos mencionados y sus formulaciones.
- Se conocen formulaciones acuosas de glufosinato-amonio, por ejemplo, por los documentos EP-A-0048436, EP-A-00336151, WO-A-0207519 y EP-A-1093722. En este contexto se usan preferentemente alquiletersulfatos con unas longitudes de las cadenas de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>, con 1 a 10 unidades de etilenoxi, que son apropiados para reforzar el efecto biológico del glufosinato al realizar la aplicación sobre las partes verdes de plantas. El mecanismo exacto del efecto de los alquiletersulfatos es desconocido en este contexto. Otros aditivos con propiedades comparables de agentes tensioactivos (adherencia de nieblas atomizadas, extensión sobre las plantas diana) inclusive otros agentes tensioactivos amónicos, conducen a un efecto aminorado con respecto a los mencionados alquiletersulfatos. También las sustancias con carácter de disolventes, tales como polieterglicoles, glicerol, aceites minerales, concentrados de aceites minerales, polímeros, tampones y otras sustancias, no se distinguen por un efecto comparable.
- A causa de los alquiletersulfatos C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> del tipo mencionado contenidos en las formulaciones, estas formulaciones, al ser diluidas con agua antes de la aplicación y al ser proyectadas durante la aplicación, muestran un comportamiento desfavorable de formación de espuma cuando no se añade ningún agente antiespumante.
- Las consecuencias son entonces, con frecuencia, un rebose de los equipos de proyección, contaminación del medio ambiente, recubrimiento irregular sobre las plantas y residuos de agentes fitosanitarios en los equipos de proyección.
- De acuerdo con el documento EP-A-0407874 se han propuesto, para agentes fitosanitarios líquidos acuosos, unos agentes antiespumantes eficaces seleccionados del grupo de los ácidos perfluoroalquilfosfónicos o -alquilfosfónicos. Tales agentes antiespumantes (p.ej. el @Fluowet PP de Clanant) se distinguen por un alto efecto antiespumante con una cantidad consumida comparativamente baja, permaneciendo estable el efecto antiespumante también en el caso de un almacenamiento prolongado a diferentes temperaturas y en el caso de una sollicitación mecánica de las formulaciones. Además de esto, mediante el contenido de agentes antiespumantes no se perjudica a la actividad biológica de los agentes fitosanitarios formulados.
- Los agentes antiespumantes conocidos que contienen flúor no son, sin embargo, apropiados de igual manera para todos los sectores de uso. Por ejemplo, en el caso de muchas de tales formulaciones, el efecto antiespumante es dependiente del grado de dureza del agua (del contenido de sales de calcio y magnesio) que se usa para la preparación de los caldos para proyectar. Según consideraciones ecotoxicológicas generales, es también deseable reducir la propagación de hidrocarburos que contienen flúor en el medio ambiente.
- El documento WO 2005117583 describe formulaciones de agentes fitosanitarios que contienen alquilpoliglicoletersulfatos. Se conoce específicamente el Genapol LRO (C<sub>12/14</sub>-(OE)<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub>Na).
- Por las razones mencionadas, subsiste una necesidad de soluciones alternativas que hagan posible la preparación de formulaciones pobres en espuma de productos agroquímicos, p.ej. sustancias activas de agentes fitosanitarios tales como glufosinato o fertilizantes, con buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena estabilidad en almacenamiento y una actividad biológica uniforme y alta.
- Son objeto de la invención formulaciones de adyuvantes líquidas pobres en espuma que se pueden usar para la preparación de las formulaciones agroquímicas concentradas citadas, preferiblemente formulaciones de agentes fitosanitarios o fertilizantes, o para la preparación de mezclas en tanque con productos agroquímicos, preferiblemente formulaciones de sustancias activas fitosanitarias o fertilizantes, o también se pueden aplicar por separado, simultáneamente o secuencialmente con la aplicación de sustancias activas (preferiblemente las sustancias activas (a) citadas) sobre las plantas o sobre el suelo sobre o en el que crecen las plantas.
- Tales formulaciones de adyuvantes se caracterizan porque contienen
- (c) de 0,1 a 99% en peso de alquiletersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y de 1 a 20 unidades de alquilenoxi,
- (d) de 0 a 30% en peso de tensioactivos aniónicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (e) de 0,1 a 95% en peso de agua,

(f1) de 0 a 40% en peso de disolventes orgánicos polares y

(f) de 0 a 15% en peso de otros coadyuvantes de formulaciones usuales,

en donde los alquiletersulfatos del componente (c) se seleccionan de

sal sódica de 2-etil-hexil-etilenglicoletersulfato,

5 sal sódica de 2-etil-hexil-dietilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-trietilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-pentaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-hexaetilenglicoletersulfato,

10 sal sódica de 2-etil-hexil-heptaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-octaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-nonaetilenglicoletersulfato, y

sal sódica de 2-etil-hexil-decaetilenglicoletersulfato.

Los alquiletersulfatos representan tensioactivos aniónicos. El contraión en estos compuestos aniónicos es sodio.

15 Son alquiletersulfatos

2-etil-hexil-etilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-dietilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-trietilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato,

20 2-etil-hexil-pentaetilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-hexaetilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-heptaetilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-octaetilenglicoletersulfato,

2-etil-hexil-nonaetilenglicoletersulfato,

25 2-etil-hexil-decaetilenglicoletersulfato,

siendo respectivamente su sal la sal sódica.

Los compuestos son nuevos y/o se pueden preparar de un modo análogo a procedimientos tal como son conocidos para los alquiletersulfatos con cadenas alquilo más largas. Los nuevos compuestos del componente (c) son por lo tanto asimismo objeto de la invención.

30 Las preparaciones pueden contener como componente (d) dado el caso agentes tensioactivos aniómicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos. Estos compuestos pueden ayudar a aumentar o ajustar a un nivel deseado la actividad interfacial, en particular cuando los alquiletersulfatos usados contienen radicales alquilo muy cortos.

35 Como agentes tensioactivos para el componente (d) entran en consideración por ejemplo los siguientes (significando en cada caso OE = unidades de óxido de etileno, OP = unidades de óxido de propileno y OB = unidades de óxido de butileno por parte de la preparación o unidades de alquilenoxi correspondientes en las moléculas de agente tensioactivo):

d1) agentes tensioactivos aniónicos tales como por ejemplo:

40 d1-1) derivados aniónicos de alcoholes grasos con 10-24 átomos de carbono con 0-60 OE y/o 0-20 OP y/o 0-15 OB en cualquier orden de sucesión en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y metales alcalinotérreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o

aicanolaminas) tales como Genapol®LRO, marcas de Sandopan®, marcas de Hostaphat/Hordaphos® de Clariant,

d1-2) derivados aniónicos de copolímeros que se componen de unidades de OE, OP y/o OB con un peso molecular de 400 a 108, en forma de étercarboxilatos, 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);

- 5 d1-3) derivados aniónicos de aductos con óxidos de alquileo de alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> en forma de etercarboxilatos, 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), siempre y cuando que sus estructuras no caigan dentro de la definición de los alquiletersulfatos del componente (c);

- 10 d1-4) derivados aniónicos de compuestos alcoxilados de ácidos grasos en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos, y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalinos-térreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o alcanolaminas);

Agentes tensioactivos aniómicamente activos preferidos son

alquilpoliglicolétersulfatos, en particular un (alcohol graso)-dietilenglicol-etersulfato (p.ej. Genapol LRO®, de Clariant), o

- 15 alquilpoliglicoletercarboxilatos (p.ej. 2-(isotrideciloxi-poli(etileno)xi)-etil-carboximetil-éter, Marlowet 4538®, de Hüls),

escogiéndose el contenido y la índole de los agentes tensioactivos aniónicos adicionales convenientemente de tal manera que no resulte ningún inaceptable comportamiento de formación de espuma de la formulación.

d2) agentes tensioactivos activos catiónicamente o iónicos híbridos, tales como por ejemplo:

- 20 d2-1) aductos con óxidos de alquileo de aminas grasas, compuestos cuaternarios de amonio con 8 a 22 átomos de carbono (de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>) tales como p.ej. las marcas Genamin® C, L, O, T de Clariant;

d2-2) 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.

d3) agentes tensioactivos no ionógenos, tales como por ejemplo:

- 25 d3-1) alcoholes grasos con 8-24 átomos de carbono con 0-60 OE y/o 0-20 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;

d3-2) compuestos alcoxilados de ácidos grasos y triglicéridos, tales como las marcas Serdox®NOG de Condea o las marcas Emulsogen® de Clariant;

- 30 d3-3) compuestos alcoxilados de amidas de ácidos grasos, tales como las marcas Comperlan® de Henkel o las marcas Amam® de Rhodia;

d3-4) aductos con óxidos de alquileo de alquinosodios, tales como las marcas Surfynol® de Air Products; derivados de azúcares tales como amino- y amido- azúcares de Clariant;

d3-5) glucitales de Clariant;

- 35 d3-6) 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 (de Dow Corning, Reliance, GE, Bayer),

d3-7) sulfonamidas activas interfacialmente, p.ej. de Bayer;

d3-8) derivados poliacrílicos y polimetacrílicos activos interfacialmente, tales como las marcas Sokalan® de la BASF;

- 40 d3-9) poliamidas activas superficialmente, tales como gelatinas modificadas o poli(ácidos aspárticos) derivatizados de Bayer y sus derivados,

- 45 d3-10) compuestos polivinílicos tensioactivos tales como PVP modificadas, tales 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 la BASF, las marcas Vtnnapas® y Pioioform® de Wacker o los poli(alcoholes vinílicos) modificados, tales como las marcas Mowiol® de Clariant,

d3-11) 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,

d3-12) derivados activos superficialmente de ceras montánicas, polietilénicas y polipropilénicas, tales como las ceras de Hoechst® o las marcas Licowet® de Clariant,

d3-13) aductos con óxidos de alquileno sobre la base de polioles, tales como las marcas Polygiykol® de Clariant,

d3-14) poliglicéridos tensioactivos y sus derivados, de Clariant,

5 d3-15) alquilpolisacáridos y sus mezclas tales como por ejemplo de la serie ®Aplus de Uniqema, preferiblemente Aplus 435,

d3-16) alquilpoliglicósidos en forma de las marcas APG® de Henkel, por ejemplo ®Plantaren APG 225 (glucósido de alcoholes grasos de C<sub>8</sub>-G<sub>10</sub>),

d3-17) esterres de sorbitán en forma de las marcas Span® o Tween® de Uniqema,

10 d3-18) esterres o éteres de ciclodextrina de Wacker,

d3-19) derivados de celulosa y de algina, pectina y guar, activos superficialmente, tales como las marcas Tylose® de Clariant, las marcas Manutex® de Kelco y los derivados de guar de Cesalpina,

d3-20) mezclas de alquilpoliglicósidos y de alquilpolisacáridos sobre la base de alcoholes grasos de C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>, tales como ®Glucopon 225 DK y ®Glucopon 215 CSUP (de Cognis).

15 Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener como componente (e) agua. Se prefieren formulaciones acuosas concentradas líquidas, aptas para el almacenamiento.

Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen como componente (f) dado el caso otros coadyuvantes de formulación usuales, tales como disolventes, 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 y bases) o sobre la viscosidad (p.ej. espesantes), y dado el caso también antiespumantes, siendo estos últimos convenientes a lo sumo en una cantidad reducida. Coadyuvantes de formulación (f) usuales son, por ejemplo, los mencionados materiales inertes, agentes protectores contra las heladas, agentes inhibidores de la evaporación, agentes conservantes, colorantes, etc.; son coadyuvantes de formulación (f) preferidos

25 ♦ agentes protectores contra las heladas e 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®.

Son posibles como componente (f), por ejemplo, disolventes orgánicos o disolventes inorgánicos o mezclas de los mismos. Por regla general, estos contienen, en el caso de formulaciones líquidas, agua (componente (e)) como disolvente. Para usos especiales, sin embargo, son posibles también agentes para espolvorear o granulados. También entran en consideración formulaciones anhidras sobre la base de disolventes orgánicos, tales como disolventes orgánicos no polares o polares.

30

Ejemplos de disolventes comparativamente no polares en el sentido de la invención son

35 ♦ hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como p.ej. aceites minerales o respectivamente tolueno, xilenos y derivados de naftaleno,

♦ hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, tales como cloruro de metileno o respectivamente clorobenceno,

♦ aceites, p.ej. sobre una base vegetal, tales como aceite de germen de maíz y aceite de colza, o derivados de aceites tales como un éster metílico de aceite de colza.

40 En conexión con la presente invención, el concepto de "disolventes orgánicos polares" designa por ejemplo a disolventes polares próticos o apróticos polares y a sus mezclas. Ejemplos de disolventes polares en el sentido de la invención son

♦ alcoholes alifáticos, tales como p.ej. alcanoles inferiores tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, o alcoholes plurivalentes tales como etilenglicol, glicerol,

45 ♦ éteres polares tales como tetrahidrofurano (THF), dioxano, alquilenglicol-monoalquiléteres y -dialquiléteres tales como p.ej. propilenglicol-monometiléter, propilenglicol-monoetiléter, etilenglicol-monometiléter o -monoetiléter, diglima y tetraglima;

♦ amidas tales como dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida, dimetilcaprilamida,

dimetilcaprinamida (@Halicomíde) y N-alquil-pirrolidonas;

- ◆ cetonas como acetona;
- ◆ ésteres sobre la base de glicerol y de ácidos carboxílicos, tales como mono-, di- y tri-acetato de glicerol,
- 5 ◆ lactamas,
- ◆ ésteres de lactato con unas longitudes de cadena de 1 a 10 átomos de C en la parte de éster,
- ◆ diésteres de ácido carbónico;
- ◆ nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo;
- ◆ sulfóxidos y sulfonas, tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano.

10 Con frecuencia, son apropiadas también combinaciones de diferentes disolventes, que contienen adicionalmente alcoholes tales como metanol, etanol, n- e i-propanol, n-, i-, t- y 2-butanol.

En el caso de soluciones acuosas-orgánicas monofásicas entran en consideración los disolventes o las mezclas de disolventes, total o ampliamente miscibles con agua.

15 Disolventes orgánicos preferidos en el sentido de la presente invención, son disolventes orgánicos polares, tales como N-metil-pirrolidona y Dowanol®PM (propilenglicol-monometil-éter).

Los coadyuvantes necesarios para la preparación de las formulaciones antes mencionadas, tales como en particular agentes tensioactivos, son conocidos en principio, y se describen por ejemplo en las obras: "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anuario de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents" (Enciclopedia de agentes 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 C. Hanser Munich, 4a edición de 1986, y bibliografía ahí citada.

25 Es objeto de la invención también el uso de los alquiletersulfatos, dado el caso en combinación con otros agentes tensioactivos, como aditivos pobres en espuma para el refuerzo del efecto de productos agroquímicos, preferiblemente sustancias activas de agentes fitosanitarios y/o fertilizantes, que son solubles en agua o parcialmente solubles en agua, preferiblemente de las sustancias activas fitosanitarias (a). A esto pertenece el uso de acuerdo con la invención en preparaciones que están destinadas a la preparación de caldos para proyectar, siendo las sustancias activas en los caldos para proyectar, de manera preferida, total o parcialmente solubles en agua, es decir que están disueltas por regla general en 1 a 100 por ciento en peso, de manera preferida en 5 a 100 por ciento en peso, de manera más aún preferida en 10 a 100 por ciento en peso, en particular en 20 a 100 por ciento en peso, muy especialmente en 30 a 100 por ciento en peso, referido al peso de la sustancia activa, en el caldo para proyectar, y ciertamente de modo preferido en las concentraciones usuales en la práctica de las sustancias activas. Se prefieren a este respecto las sustancias activas (a) anteriormente citadas y las sustancias activas citadas preferiblemente.

35 Los compuestos se pueden usar en este caso tanto en formulaciones individuales como en una formulación concomitante (coformulación) de sustancias activas o como adición en el procedimiento de mezcla en tanque (*tank-mix*).

40 A causa de sus propiedades de actividad superficial (tensioactivas) los alquiletersulfatos (c) aceleran la recepción de las sustancias activas del tipo a) y del tipo b) en la planta, especialmente la recepción a través de la hoja de la planta, y contribuyen de esta manera al mejor efecto de las sustancias activas. Sorprendentemente, las propiedades tensioactivas de los alquiletersulfatos c) usados de acuerdo con la invención, proporcionan favorables mejoramientos del efecto junto con una tendencia esencialmente disminuida a formar espuma de las preparaciones y de los caldos para proyectar.

45 La cantidad del alquiletersulfato en las preparaciones se escoge convenientemente de tal manera que, al formular los caldos para proyectar, resulte un caído para proyectar que no forme espuma o que forme comparativamente poca espuma. La cantidad se ajusta por lo general a la longitud de cadena escogida en la parte de alquilo y al número de las unidades de alquilenoxi o respectivamente de las unidades de OE en la parte de étersulfato.

50 La relación de pesos de la sustancia activa (a) (referida a 100 % de sustancia activa) al alquiletersulfato (c) (referida a la sustancia detergente) puede variar en amplios intervalos y está situada de manera preferida en el intervalo de 1:0,1 a 1:10, en particular de 1:0,5 a 1:5.

Con ayuda de las mezclas de componentes se pueden preparar formulaciones concentradas, pobres en espuma, de manera preferida formulaciones acuosas líquidas concentradas, pobres en espuma, de productos agroquímicos, de

manera preferida sustancias activas de agentes fitosanitarios del tipo de sales, tales como glufosinato-amonio, que contienen

5 (a) de 1 a 40 % en peso, de manera preferida de 2 a 30 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, de productos agroquímicos solubles o parcialmente solubles en agua, de manera preferida sustancias activas de agentes fitosanitarios o fertilizantes, (sustancias activas del tipo (a)),

(b) de 0 a 40 % en peso, de manera preferida de 0 a 20 % en peso, en particular de 0 a 10 % en peso de productos agroquímicos insolubles o ampliamente insolubles en agua, de manera preferida sustancias activas de agentes fitosanitarios o fertilizantes, (sustancias activas del tipo (b)),

10 (c) de 0,1 a 99 % en peso, de manera preferida de 1 a 80 % en peso, en particular de 2 a 70 % en peso, muy especialmente de 5 a 60 % de alquiletersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi,

(d) de 0 a 25 % en peso, de manera preferida de 0 a 20 % en peso, en particular de 1 a 20 % en peso, muy especialmente 3-15 % en peso, de agentes tensioactivos activos aniómicamente, no ionógenos, activos catiónicamente y/o iónicos híbridos,

15 (e) de 0 a 95 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 90 % en peso, de manera aún más preferida de 5 a 85 % en peso de agua, en particular de 10 a 60 % en peso de agua, y

(f) de 0 a 50 % en peso, de manera preferida de 0 a 20 % en peso, de manera más preferida de 0 a 15 % en peso, de otros coadyuvantes de formulación usuales.

20 "% en peso" significa en este contexto en cada caso "tanto por ciento en peso", es decir la relación del peso del componente y del peso de la formulación, en tanto por ciento. Se prefieren también formulaciones en las cuales el contenido de los componentes se compone de una combinación de dos o más de las proporciones preferentemente mencionadas de los componentes.

25 Las formulaciones líquidas se pueden preparar según procedimientos usuales en principio, es decir por mezcla de los componentes mediante agitación, sacudimiento, o mediante procedimientos de mezcla estática. Las formulaciones líquidas obtenidas son estables y aptas para el almacenamiento.

30 Son objeto de la invención formulaciones de adyuvantes líquidas pobres en espuma que se pueden usar para la preparación de las formulaciones agroquímicas concentradas mencionadas, de manera preferida formulaciones de agentes fitosanitarios o para la preparación de mezclas en tanque con productos agroquímicos, preferiblemente formulaciones de sustancias activas de agentes fitosanitarios o fertilizantes, o también se pueden aplicar por separado, simultáneamente o secuencialmente con la aplicación de sustancias activas (preferiblemente las sustancias activas (a) citadas) sobre las plantas o sobre el suelo sobre o en el que crecen las plantas.

Tales formulaciones de adyuvantes están caracterizadas porque contienen

35 (c) de 0,1 a 99% en peso, preferiblemente de 1 a 80% en peso, de forma particular de 2 a 70% en peso, muy especialmente de 5 a 60% en peso de alquiletersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y de 1 a 20 unidades de alquilenoxi,

(d) de 0 a 30% en peso, en particular de 1 a 25% en peso, muy especialmente de 5 a 20% en peso de tensioactivos aniómicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,

(e) de 0,1 a 95% en peso, preferiblemente de 5 a 90% en agua, preferiblemente de 10 a 75% en peso de agua,

(f1) de 0 a 40% en peso, en particular de 0 a 30% en peso de disolventes orgánicos polares y

40 (f) de 0 a 15% en peso de otros coadyuvantes de formulaciones usuales,

en donde los alquiletersulfatos del componente (c) se seleccionan de

sal sódica de 2-etil-hexil-etilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-dietilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-trietilenglicoletersulfato,

45 sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-pentaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-hexaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-heptaetilenglicoletersulfato,  
 sal sódica de 2-etil-hexil-octaetilenglicoletersulfato,  
 sal sódica de 2-etil-hexil-nonaetilenglicoletersulfato, y  
 sal sódica de 2-etil-hexil-decaetilenglicoletersulfato,

5 Las formulaciones líquidas que contienen sustancias activas, o respectivamente las formulaciones de adyuvantes, son pobres en espuma y aptas para el almacenamiento. Estas presentan por regla general en su aplicación propiedades técnicas muy favorables en muchos casos. Por ejemplo, las formulaciones se distinguen por una pequeña tendencia a la formación de espuma al diluirlas con agua, p.ej, en el caso de la preparación de mezclas en tanque o en el caso de la aplicación de las formulaciones según el procedimiento de proyección. Las formulaciones con una sustancia activa o respectivamente las formulaciones de adyuvantes tienen, en el caso de la aplicación en común con sustancias activas o con formulaciones de sustancias activas, además un efecto biológico comparativamente muy bueno, cuando se compara el efecto con el efecto de las formulaciones conocidas con alquilétersulfatos de cadena larga.

10 Como consecuencia, las formulaciones de acuerdo con la invención son apropiadas en medida especial en la protección de las plantas, en la que las formulaciones, dado el caso después de haberlas diluido con agua, se aplican sobre las plantas, las partes de plantas o la superficie cultivada.

15 En el caso de sustancias activas herbicidas (a) y/o (b) son muy adecuadas las formulaciones para combatir vegetaciones no deseadas tanto en tierras no cultivadas como también en cultivos tolerantes.

20 En el caso de la aplicación de herbicidas selectivos como sustancias activas del tipo a) o de insecticidas, fungicidas o fertilizantes, las preparaciones de acuerdo con la invención se pueden usar, a solas o en combinación, como formulaciones pobres en espuma y de efecto intenso en los cultivos monocotiledóneos y dicotiledóneos usuales para las sustancias activas, por ejemplo en cultivos importantes económicamente, tales como los de cereales (trigo, cebada, tritical, centeno, arroz, maíz, mijo), remolacha azucarera, caña de azúcar, colza, algodón, girasol, guisantes, judías y soja. Presenta interés especial en este contexto la aplicación en cultivos monocotiledóneos tales como los de cereales (trigo, cebada, centeno, tritical, sorgo), inclusive maíz y arroz, y en cultivos de hortalizas monocotiledóneas, pero también en cultivos dicotiledóneos, tales como por ejemplo los de soja, colza, algodón, viña, plantas de hortalizas, plantas de frutales y plantas ornamentales.

25 En el caso de las sustancias activas preferidas a) se pueden usar las preparaciones solas o en combinación con otras sustancias activas a) y/o con fertilizantes en un terreno no cultivado, en bancales de plantas útiles y ornamentales o en cultivos tolerantes apropiados. A este respecto, además de los mencionados cultivos de plantas útiles tolerantes, tales como los cultivos de ©LibertyLink o ©Roundup-Ready, son de interés también para la producción de frutos del campo también cultivos para superficies ornamentales y útiles, tales como céspedes (*turf*). Por ejemplo, las formulaciones de acuerdo con la invención son adecuadas con glufosinato(-amonio), con o sin fertilizantes, para la aplicación para el combate de plantas dañinas sobre superficies de céspedes ornamentales o útiles, especialmente ballico, poa o grama común, preferiblemente de modo especial en cultivos de céspedes tolerantes a glufosinato.

30 En los siguientes Ejemplos, los datos cuantitativos se refieren al peso, siempre que no se indique otra cosa distinta. Los Ejemplos de las Tablas 1 y 2 se refieren a composiciones estables de acuerdo con la invención.

Tabla 1: Formulaciones (no de acuerdo con la invención)

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sustancia activa <sup>1)</sup> [% en peso]	15	25	15	25	15	25	25	25	25	25	25	25	25	25
AES (tipo <sup>2)</sup> )	C9	C9	C8	C8	C7	C7	C6	C6	C5	C5	C4	C3	C2	C1
AES [% en peso]	40	30	40	30	40	30	30	40	30	40	40	40	40	40
Agente humectante <sup>3)</sup> [% en peso]	0	0	0	0	0	0	5	0	5	5	5	5	5	5
Disol. Org.	10	15	10	15	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10

40

(continuación)

Agua [% en peso]	35	30	35	30	35	30	30	25	30	20	20	20	20	20
Abreviaturas en la Tabla 1														
1) "Sustancia activa" designa a la sustancia activa glufosinato-amonio														
2) "AES" significa un alquiletersulfato, designando "C9" la cadena de alquilo, es decir "AES del tipo C9" designa una mezcla de nonilpolietilenglicoletersulfatos con 1 a 10 OE; de manera correspondiente "C8", "C7", "C6", "C5", "C4", "C3", "C2", "C1" designan al correspondiente octil-, heptil-, hexil-, pentil-, butil-, propil-, etil- o respectivamente metil-poliglicoletersulfato;														
3) "Agente humectante" designa el agente humectante no ionógeno, compuesto etoxilado de alcohol tridecílico con 15 OE; se obtienen formulaciones comparables cuando el mencionado agente humectante no ionógeno es reemplazado por otros agentes humectantes no ionógenos, tales como compuestos alcoxilados de alcoholes o alquil-glicósidos; se obtienen formulaciones alternativas cuando como agentes humectantes se usan agentes humectantes ionógenos tales como un dialquilsulfosuccinato aniónico o agentes humectantes catiónicos tales como compuestos alcoxilados de alquilaminas;														
4) "Disol. org." designa al disolvente orgánico Dowanol® PM (propilenglicol-monometiléter).														

Tabla 2: formulaciones (no de acuerdo con la invención)

Ejemplo N°	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Sustancia activa <sup>1)</sup> [% en peso]	5	5	10	10	33	1	1	10	10	1	5	10
AES (tipo <sup>2)</sup> )	C9	C9	C9	C9	C9	C6	C6	C6	C6	C4	C4	C4
AES [% en peso]	25	2,5	2	50	27	8	0,5	5	50	4	40	40
Agente humectante <sup>3)</sup> en peso] [%	3	3	0	0	0	0	3	0	0	2	3	5
Disol. Org. <sup>4)</sup>	5	5	10	10	0	0	0	10	10	5	5	10
Agua [% en peso]	62	84,5	78	40	30	91	95,5	75	30	88	50	35
Abreviaturas en la Tabla 2: véanse las abreviaturas de la Tabla 1												

La respectiva formulación líquida concentrada de agente fitoprotector procedente de las Tablas 1 y 2 se diluyó mediando agitación para dar una solución al 1 % y el volumen formado de espuma después de 1 min, 3 min y 12 min se determinó en ml de volumen (véase la evaluación de la espuma de acuerdo con CIPAC MT 47.2). Alternativamente a esto, los respectivos aditivos se disolvieron a solas en el caso de 2 g/l y el volumen de espuma formado después de 1 min, 3 min y 12 min se determinó en ml de volumen.

Las formulaciones con alquiletersulfatos de la Tabla 1 y la Tabla 2, en comparación con las formulaciones en las que los alquiletersulfatos se habían reemplazado por un (alcohol graso  $C_{12}/C_{14}$ )-dietilenglicoletersulfato, presentaban una formación esencialmente menor de espuma. La formación de espuma se impidió en la práctica, es decir que en los casos de las formulaciones de las Tablas 1 y 2 apareció, al mezclar una cantidad de 0,2 a 5 g/l de un alquiletersulfato en agua, después de 3 min, en cada caso un volumen de espuma de menos que 15 ml, y después de 12 min un volumen de espuma de 0 ml, mientras que la cantidad de 0,2 a 5 g/l de una correspondiente formulación con un (alcohol graso  $C_{12}/C_{14}$ )-dietilenglicoletersulfato como AES, después de 3 min así como también después de 10 min, tenía un volumen máximo de espuma de 100 ml.

El (alcohol graso  $C_{12}/C_{14}$ )-dietilenglicoletersulfato a solas, en el ensayo en el caso de 2 g/l, también después de 12 min presentaba el máximo volumen de espuma de 100 ml, mientras que en los casos de los alquiletersulfatos de las Tablas 1 y respectivamente 2, en cada caso después de 12 min, se midió un volumen de espuma de 0 ml y ya después de 3 min un volumen de espuma menor que 10 ml. Las formulaciones con un (alcohol graso  $C_{12}/C_{14}$ )-dietilenglicoletersulfato y con antiespumantes sobre la base de siliconas (p.ej. de los tipos Rhodorsil®) tenían en este ensayo de espuma, después de 3 min, siempre todavía un volumen de espuma de 100 ml. Las formulaciones con los alquiletersulfatos de acuerdo con la invención, por el contrario, incluso sin ninguna adición de antiespumantes, ya después de 3 min no mostraban prácticamente ninguna formación de espuma.

#### Ejemplos biológicos

##### 1) Uso con glufosinato para el combate de malas hierbas

Las formulaciones de acuerdo con la Tabla 1 se diluyeron con agua y se aplicaron con una cantidad consumida de agua de 200 l/ha sobre un terreno no cultivado que contenía un espectro de plantas dañinas brotadas en condiciones naturales. La valoración después de 4 semanas dio como resultado que las partes verdes de las plantas dañinas habían muerto, y por consiguiente se había conseguido una buena represión de las plantas dañinas.

##### 2) Uso con glufosinato para el combate de malas hierbas

Las formulaciones de acuerdo con las Tablas 1 y 2 se diluyeron con agua, de modo tal que resultó una cantidad consumida de agua de 200-400 l/ha con una cantidad consumida usual para glufosinato (300-1.000 g/ha) en el caso de una aplicación sobre un terreno no cultivado, con un espectro de plantas mono- y di-cotiledóneas brotadas en condiciones naturales. Una valoración del efecto después de 5 semanas dio como resultado que las partes verdes de las plantas dañinas habían muerto y por consiguiente se había efectuado una buena represión de las plantas dañinas. Por ejemplo, unas formulaciones de las columnas 1 a 8 de la Tabla 1 y de las columnas 1 a 9, en comparación con formulaciones con un (alcohol graso  $C_{12}/C_{14}$ )-dietilenglicoletersulfato como AES, en el caso de una igual relación de glufosinato a AES, mostraron en el efecto biológico unos resultados comparativamente buenos en el caso de la represión de plantas dañinas mono- y di-cotiledóneas.

##### 3) Penetración en las hojas de fertilizantes foliares solubles en agua, tales como urea

En el caso de la aplicación foliar de urea (de 0,1 a 2 % en el caldo para proyectar) sobre hojas de plantas cultivadas monocotiledóneas tales como maíz, así como también de plantas cultivadas dicotiledóneas tales como manzanos, se aumentó por lo menos en el doble la velocidad de la recepción por las hojas en el transcurso de algunos días en el caso de la presencia de 0,05 a 1 % de uno de los alquiletersulfatos de acuerdo con la invención.

##### 4) Captación de insecticidas

En el caso de la aplicación sobre las hojas de insecticidas del tipo de cloronicotinilo tales como imidacloprid con unas relaciones del imidacloprid al alquiletersulfato de 4:1 a 1:4, p.ej. en el caso de la penetración en las hojas de manzanos se obtiene una recepción de 2 a 5 veces más rápida de la sustancia activa en comparación con formulaciones de imidacloprid sin ningún alquiletersulfato (tal como por ejemplo ©Confidor SL200 o SC350).

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaciones de adyuvantes líquidas, que se caracterizan porque contienen
- (c) de 0,1 a 99% en peso de alquiletersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y de 1 a 20 unidades de alquilenoxi,
- 5 (d) de 0 a 30% en peso de tensioactivos aniónicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (e) de 0,1 a 95% en peso de agua,
- (f1) de 0 a 40% en peso de disolventes orgánicos polares y
- (f) de 0 a 15% en peso de otros coadyuvantes de formulación usuales,
- 10 en donde los alquiletersulfatos del componente (c) se seleccionan de
- sal sódica de 2-etil-hexil-etilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-dietilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-trietilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato,
- 15 sal sódica de 2-etil-hexil-pentaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-hexaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-heptaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-octaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-nonaetilenglicoletersulfato, y
- 20 sal sódica de 2-etil-hexil-decaetilenglicoletersulfato.
2. Formulaciones de adyuvantes líquidas según la reivindicación 1, que se caracterizan porque contienen
- (c) de 1 a 80% en peso de alquiletersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y de 1 a 20 unidades de alquilenoxi,
- (d) de 1 a 25% en peso de tensioactivos aniónicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- 25 (e) de 5 a 90% en peso de agua, y
- (f1) de 0 a 30% en peso de disolventes orgánicos polares.
3. Formulaciones de adyuvantes líquidas según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque el componente (c) es sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato.
- 30 4. 2-Etil-hexil-(poli)glicoletersulfato seleccionado del grupo de
- sal sódica de 2-etil-hexil-etilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-dietilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-trietilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato,
- 35 sal sódica de 2-etil-hexil-pentaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-hexaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-heptaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-octaetilenglicoletersulfato,
- sal sódica de 2-etil-hexil-nonaetilenglicoletersulfato,

sal sódica de 2-etil-hexil-decaetilenglicoletersulfato.

5. Sal sódica de 2-etil-hexil-tetraetilenglicoletersulfato.

6. Uso de formulaciones de adyuvantes según una de las reivindicaciones 1 a 3 o de sales sódicas de 2-etil-hexil-(poli)glicoletersulfato según la reivindicación 4 ó 5 en la protección de plantas.

5