

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 730**

51 Int. Cl.:
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05792050 .6**
96 Fecha de presentación: **22.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1799036**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54 Título: **COMPOSICIÓN AGROQUÍMICA QUE CONTIENE ÉSTERES DE ÁCIDOS FOSFÓRICOS.**

30 Prioridad:
29.09.2004 DE 102004047092

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:
**HESS, Joachim;
ZERRER, Ralf y
SOWA, Christian**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 730 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

Composición agroquímica que contiene ésteres de ácidos fosfóricos

5 El presente invento se refiere a unas composiciones agroquímicas, que contienen una o varias sustancia(s) activa(s) plaguicida(s) y/o una o varias fitohormona(s) así como una o varias sustancia(s) escogida(s) entre los ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos con grupos alquilo ramificados.

Los ésteres de ácidos fosfóricos aumentan la actividad biológica de los plaguicidas (herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas) y de las fitohormonas, mejoran la solubilidad en un medio tanto acuoso como también orgánico, así como la compatibilidad de sustancias constitutivas individuales de los agentes plaguicidas.

10 La mayor parte de los plaguicidas constituyen herbicidas, seguidos por insecticidas y fungicidas. Los herbicidas más importantes son unas sustancias químicas, que actúan sobre el sistema de transporte de las plantas, por ejemplo por medio de una inhibición de la fotosíntesis, de la biosíntesis de ácidos grasos o de la biosíntesis de aminoácidos, y conducen a la inhibición de la formación de gérmenes y al crecimiento hasta la muerte de las plantas.

15 Las fitohormonas regulan a reacciones fisiológicas, tales como el crecimiento, el ritmo de floración, la división celular y la maduración de las semillas.

La actividad biológica de un plaguicida o respectivamente de una fitohormona se puede determinar con ayuda del crecimiento de las plantas o respectivamente del daño causado a las plantas mediante la acción de la sustancia activa sobre la hoja en dependencia del tiempo de acción y de la concentración de acción.

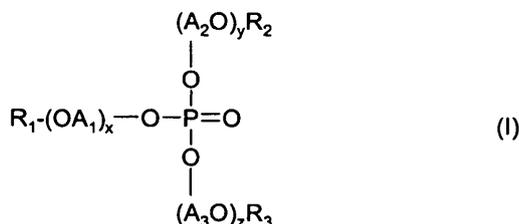
20 Con el fin de desarrollar óptimamente el efecto plaguicida, la sustancia plaguicida debe de mojar a la hoja verde y permanecer allí durante un período de tiempo suficientemente largo, o se debe de conseguir una penetración de la sustancia activa a través de la superficie de la hoja. Para esto, tal como se describe en un gran número de documentos de patentes, se añaden a las formulaciones de plaguicidas unas sustancias activas que mejoran el capacidad de mojadura, la solubilidad, la capacidad de emulsionamiento o el comportamiento de adsorción de la sustancia activa.

25 Para las composiciones agroquímicas, tales como por ejemplo las formulaciones de protección de las plantas (fitoprotectoras) se establecen unas altas exigencias en lo que se refiere a la estabilidad química y física en condiciones extremadas de temperatura en el caso de prolongados períodos de tiempo de almacenamiento. Además, las composiciones están sometidas a altas fuerzas de cizalladura durante el esparcimiento sobre los campos.

30 De modo sorprendente, se ha encontrado por fin que unas composiciones agroquímicas, tales como p.ej. unas formulaciones fitoprotectoras que contienen

- a) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre plaguicidas y fitohormonas, y
- b) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos,

35 que están caracterizadas porque los compuestos del componente b) contienen uno o varios grupos alquilo ramificados y se escogen entre los ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos de la fórmula (I)



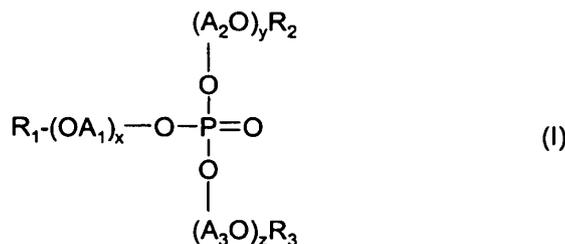
en la que

- R₁** es un grupo arilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 átomos de carbono,
- 40 **R₂ y R₃** en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio sustituido o sin sustituir, o representan grupos orgánicos de carácter básico o un radical alquilo o alqueno ramificado, saturado o insaturado, con 6 hasta 30 átomos de carbono, o son un grupo arilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 átomos de carbono,
- 45 **A₁, A₂ y A₃** en cada caso independientemente unos de otros, representan un grupo alquileo con 2 hasta 4 átomos de carbono, y
- x, y y z** en cada caso independientemente unos de otros, significan un número de 0 hasta 30,

muestran un importante aumento de la actividad de los plaguicidas, mejoran la compatibilidad de sustancias constituyentes (plaguicidas, coadyuvantes, agentes dispersantes, electrólitos, etc) con propiedades físicas y químicas muy diversas, aumentan la solubilidad de los plaguicidas y eventualmente de otras sustancias constituyentes en un medio tanto acuoso como también orgánico, y son estables también bajo una fuerte carga. Además, los ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos de la fórmula (I) con grupos alquilo ramificados son buenos agentes dispersantes o respectivamente emulsionantes y por consiguiente se pueden emplear de manera sobresaliente en dispersiones, en particular en suspensiones y emulsiones.

Por lo tanto, son objeto del presente invento unas composiciones que contienen

- a) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre plaguicidas y fitohormonas, y
 b) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre los ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos de la fórmula (I)



en la que

- R₁** es un grupo arilo, en particular un grupo fenilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 y de manera preferida de 4 hasta 12 átomos de carbono,
R₂ y R₃ en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio sustituido o sin sustituir, o representan grupos orgánicos de carácter básico o un radical alquilo o alqueno ramificado, saturado o insaturado, con 6 hasta 30, de manera preferida con 8 hasta 22 y de manera especialmente preferida con 12 hasta 18 átomos de carbono, o son un grupo arilo, en particular un grupo fenilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 y de manera preferida de 4 hasta 12 átomos de carbono,
A₁, A₂ y A₃ en cada caso independientemente unos de otros, representan un grupo alqueno con 2 hasta 4 átomos de carbono, y
x, y y z en cada caso independientemente unos de otros, significan un número de 0 hasta 30, de manera preferida de 1 hasta 20, de manera especialmente preferida de 4 hasta 10 y de manera particularmente preferida de 6 hasta 8.

El documento de patente de los EE.UU. US 4.976.769 divulga unas composiciones biocidas que contienen una cantidad eficaz de un biocida y una cantidad eficaz de un agente activador de biocidas, escogido entre el conjunto que se compone de alquil-fosfatos, alquenoil-fosfatos, hidroxialquil-fosfatos, poli(oxialquilen)-alquil-éter-fosfatos, sales de los mismos, poli(oxialquilen)-alquenoil-éter-fosfatos, sales de los mismos, poli(oxialquilen)-hidroxialquil-éter-fosfatos y sales de los mismos.

El documento de patente europea EP 0 579 052 describe unos agentes para el tratamiento de plantas, que contienen por lo menos un biocida como sustancia activa y un agente acelerador, que aumenta la capacidad de penetración en las cutículas, y unas sustancias auxiliares conocidas de por sí. El agente acelerador puede ser p.ej. un éster de ácido fosfórico, que de manera preferida contiene grupos alquilo de C₁ hasta C₈, tales como p.ej. etilhexilo.

El documento EP 0 077 233 se refiere a la puesta a disposición de unas sustancias hidrófobas sólidas en la forma de polvos humectables. Los polvos contienen, entre otras cosas, ésteres de ácidos fosfóricos, alcoholes de C₂-C₁₀ alifáticos lineales o ramificados o sus sales. Se divulgan, entre otras, a modo de ejemplo unas composiciones con determinados plaguicidas y un éster de ácido fosfórico de 2-etil-hexanol en la forma de la sal de trietanolamina.

Los documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 99/27781, WO 00/56146 y WO 01/47356 describen por ejemplo explícitamente unas formulaciones, que contienen determinados plaguicidas y alcoholes isotrideclicos etoxilados fosfatados.

En una forma preferida de realización del invento, todos los grupos alquilo contenidos en los compuestos del componente b) son ramificados.

En una forma preferida de realización adicional del invento, el número de los átomos de carbono en todos los grupos alquilo de los compuestos del componente b) es en común de 6 hasta 36, de manera preferida de 6 hasta 30 y de manera especialmente preferida de 8 hasta 22.

5 En los compuestos de la fórmula (I) **A₁**, **A₂** y **A₃** en cada caso independientemente unos de otros, significan en particular etileno, propileno o butileno.

10 En una forma preferida de realización adicional del invento, la una o las varias sustancia(s) del componente b) se escoge(n) entre ésteres de ácido tri-(sec.-butil-fenol)-fosfórico, que eventualmente contienen unidades de óxido de etileno, y sus sales. Entre estos compuestos se prefieren los que contienen de 4 hasta 8 unidades de óxido de etileno. Son especialmente preferidas unas mezclas de ésteres de ácido tri-(sec.-butil-fenol)-fosfórico, en las cuales la proporción de monoésteres es de 40 hasta 60 % en peso y la proporción de diésteres es de 40 hasta 60 % en peso.

Las sustancias del componente b) con grupos alquilo ramificados, que se utilizan en las composiciones conformes al invento, tienen en comparación con unos compuestos análogos, que sin embargo no contienen ningún grupo alquilo ramificado o contienen exclusivamente grupos alquilo lineales, la ventaja del mejor aumento de la actividad.

15 La preparación de las sustancias del componente b) utilizadas en las composiciones conformes al invento, se efectúa de una manera conocida por reacción del decaóxido de tetrafósforo o del ácido ortofosfórico y eventualmente de alcoholes grasos o alcoholes grasos alcoxilados y de los correspondientes alcoholes aromáticos mediando formación de mono- y diésteres con pequeñas proporciones de triésteres y eventualmente una subsiguiente neutralización con apropiados compuestos de carácter básico, por ejemplo con hidróxidos de metales
20 alcalinos, en particular con NaOH y KOH, de manera preferida con KOH, pero también con aminoácidos de carácter básico, por ejemplo arginina, ornitina, lisina, oxilisina y alcanolaminas, por ejemplo trietanolamina, dietanolamina, monoetanolamina o con compuestos de amonio sustituidos o sin sustituir.

25 En una forma preferida de realización adicional del invento, la una o las varias sustancia(s) del componente a) se seleccionan entre plaguicidas, de manera preferida entre el conjunto que se compone de herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas. Entre estas sustancias se prefieren a su vez los herbicidas.

Unos apropiados herbicidas son, sin restringir el invento a éstos,
30 acetocloro, acifluorfenol, aclonifeno, acroleína, alacloro, ametrina, amitrol, asulam, atrazina, benazolina, bensulfurón-metilo, bentazona, benzofenap, bialafos, bifenox, bilanafos, bromacilo, bromobutida, bromofenoxima, bromoxinilo, butacloro, butafenacilo, clometoxifeno, cloramben, ácido cloroacético, clorobromurón, clorimurón-etilo, clorotolurón, cloronitrofenol, clorotolurón, clortal-dimetilo, clodinafop, clodinafop propargilo, clopiralida, clomeprop, cianazina, 2,4-D, 2,4-DB, daimurón, dalapon, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenilo, dicloroprop, diclofop, difenzoquat, diflufenicán, dimefurón, dimetacloro, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, diquat, diurón, endotal, etametsulfurón-metilo, fenac, fenclorim, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, flamprop, fenoxaprop-metilo, flazasulfurón, fluzafop, fluzafop-p-butilo, flumetsulam, flumiclorac, flumiclorac-fenilo, fluoroglicofeno, flumetsulam, flumeturón, flumioxazina, flupoxam, flupropanato, fluridona, flurtamona, fomesafeno, fosamina, glufosinato, glifosato, haloxifop, imazapic, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir, imazetapir-amonio, ioxinilo, isoproturón, isoxabeno, isoxapirifop, lactofeno, lenacilo, linurón, MCPA, MCPB, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metazacloro, metabenzotiazurón, ácido metil-arsénico, metacloro, metobenzurón, naproanilida,
40 naptalam, neburón, ácido nonanoico, norflurazona, orizalina, oxadiazona, oxifluorfenol, paraquat, fenmedifam, picloram, pretilacloro, prodiamina, prometón, prometrina, propacloro, propazina, propisocloro, propizamida, pirazolinato, pirazosulfurón-etilo, piributicarb, piridato, quinclorac, quizalofop, quizalofop-etilo, rimsulfurón, sidurón, simazina, simetrina, ácido sulfámico, 2,3,6-TBA, TCA, terbutometón, terbutilazina, terbutirina, ácido tricloroacético, triclopir, trietazina, tenilcloro, tiazopir, tralkoxidim, trietazina y sus sales.

45 En una forma de realización especialmente preferida del invento la una o las varias sustancia(s) del componente a) se escoge(n) entre clodinafop-propargilo e imazetapir-amonio.

Los ésteres de ácidos fosfóricos de acuerdo con el componente b) de las composiciones conformes al invento, son apropiados p.ej. como un coadyuvante en formulaciones fitoprotectoras, tanto en una forma sólida como también en una forma de gel o de pasta y de manera preferida en una forma líquida apta para ser atomizada.

50 Las composiciones conformes al invento se pueden producir en una forma sólida como polvos, gránulos comprimidos (pellets), tabletas o granulados, que se disuelven en agua antes del uso. Las formulaciones sólidas contienen la una o las varias sustancia(s) del componente a) en las proporciones de 20 hasta 80, de manera especialmente preferida de 50 hasta 75 y de manera particularmente preferida de 60 hasta 70 % en peso, y contienen la una o las varias sustancia(s) del componente b) de manera preferida en las proporciones de 5 hasta 60
55 y de manera especialmente preferida de 10 hasta 30 % en peso. Las formulaciones de concentrados, que son

diluidas antes del uso, contienen la una o las varias sustancia(s) del componente a) de manera preferida en las proporciones de 5 hasta 50 y de manera especialmente preferida de 20 hasta 40 % en peso y la una o las varias sustancia(s) del componente b) de manera preferida en las proporciones de 5 hasta 70 % en peso.

5 Las composiciones conformes al invento se pueden usar y aplicar de acuerdo con los métodos usuales. Los concentrados acuosos y las formulaciones sólidas se diluyen con la correspondiente cantidad de agua antes del esparcimiento.

10 Por hectárea se esparcen unas cantidades del plaguicida y/o de la fitohormona que están situadas en el intervalo de 0,1 hasta 5 kg, de manera preferida de 0,3 hasta 2,5 kg. La cantidad de las sustancias del componente b) está situada en el intervalo de 0,10 hasta 2,1 kg/ha. El volumen de la formulación establecida para la atomización está situada en el intervalo de 50 hasta 1.000 l/ha.

Las composiciones conformes al invento pueden contener agentes tensioactivos, agentes espesantes, agentes contra la gelificación, agentes contra las heladas, agentes disolventes, agentes dispersantes, agentes conservantes, otros coadyuvantes, agentes aglutinantes, agentes antiespumantes, agentes diluyentes, agentes disgregantes y agentes humectantes.

15 En una forma preferida de realización adicional del invento, las composiciones conformes al invento contienen agentes tensioactivos aniónicos. Unos agentes tensioactivos aniónicos preferidos son alquil-sulfatos, -sulfonatos, -carboxilatos, -fosfatos, -sulfosuccinatos y -tauratos lineales y ramificados, alquil-éster-sulfonatos, aril-alquil-sulfonatos, y alquil-éter-sulfatos.

20 Los alquil-sulfatos son sales o ácidos solubles en agua de la fórmula $ROSO_3M$, en la que **R** representa de manera preferida un radical hidrocarbilo de $C_{10}-C_{24}$, de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo con 10 hasta 20 átomos de C, y de manera particularmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de $C_{12}-C_{18}$. **M** es hidrógeno o un catión, de manera preferida un catión de un metal alcalino (p.ej. de sodio, potasio, litio) o de amonio o amonio sustituido, p.ej. un catión de metil-, dimetil- y trimetil-amonio o un catión de amonio cuaternario, tal como un catión de tetrametil-amonio y de dimetil-piperidinio, y cationes de amonio cuaternario, que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina y sus mezclas.

25 Los alquil-éter-sulfatos son sales o ácidos solubles en agua de la fórmula $RO(A)_mSO_3M$, en la que **R** representa de manera preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de $C_{10}-C_{24}$ sin sustituir, de manera especialmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de $C_{12}-C_{20}$ y de manera particularmente preferida un radical alquilo o hidroxialquilo de $C_{12}-C_{16}$. **A** es una unidad de etoxi o propoxi, **n** es un número mayor que 0, situado típicamente entre 30 aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6, de manera especialmente preferida entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3 y **M** es un átomo de hidrógeno o un catión, preferiblemente un catión de un metal (p.ej. de sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc.), un catión de amonio o amonio sustituido. Ejemplos de cationes de amonio sustituidos son cationes de metil-, dimetil-, trimetil-amonio y de amonio cuaternario tales como cationes de tetrametil-amonio y dimetil-piperidinio, así como los que se derivan de alquil-aminas, tales como etil-amina, dietil-amina, trietil-amina o mezclas de ellas. Como ejemplos se han de mencionar un alquil de $C_{12}-C_{18}$ -polietoxilato-(1,0)sulfato, alquil de $C_{12}-C_{18}$ -polietoxilato-(2,25)sulfato, alquil de $C_{12}-C_{18}$ -polietoxilato-(3,0)sulfato, alquil de $C_{12}-C_{18}$ -polietoxilato-(4,0)sulfato, siendo el catión el de sodio o potasio.

40 Son asimismo apropiados unos alquil-sulfonatos con cadenas de alquilo de C_6-C_{22} lineales o ramificadas, por ejemplo parafina-sulfonatos primarios, parafina-sulfonatos secundarios, alquil-aril-sulfonatos, por ejemplo alquil-benceno-sulfonatos lineales con unas cadenas de alquilo de C_5-C_{20} , alquil-naftaleno-sulfonatos, productos de condensación de un naftalenosulfonato y formaldehído, un ligno-sulfonato, alquil-éster-sulfonatos, es decir ésteres lineales sulfonados de ácidos carboxílicos de C_8-C_{20} (es decir ácidos grasos); olefina-sulfonatos de C_8-C_{24} , ácidos policarboxílicos sulfonados, preparados por sulfonación de los productos de pirólisis de citratos de metales alcalino-térreos.

45 Otros agentes tensioactivos aniónicos apropiados se escogen entre alquil-glicerol-sulfatos, acil graso-glicerol-sulfatos, oleil-glicerol-sulfatos, alquil-fenol-éter-sulfatos, alquil-fosfatos, alquil-éter-fosfatos, isetionatos tales como acil-isetionatos, N-acil-tauridas, alquil-succinamatos, sulfosuccinatos, monoésteres de los sulfosuccinatos (en especial monoésteres de $C_{12}-C_{18}$ saturados e insaturados) y diésteres de los sulfosuccinatos (en especial diésteres de $C_{12}-C_{18}$ saturados e insaturados), acil-sarcosinatos, sulfatos de alquil-polisacáridos tales como sulfatos de alquil-poliglicósidos, alquil-sulfatos y alquil-polietoxi-carboxilatos primarios ramificados tales como los de la fórmula $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO^+M$ en la que **R** es un grupo alquilo de C_8-C_{22} , **k** es un número de 0 hasta 10 y **M** es un catión que forma sales solubles.

55 En una forma de realización preferida adicional, la relación ponderal de la una o las varias sustancia(s) del componente b) al uno o a los varios agente(s) tensioactivo(s) aniónico(s) es de 95 : 5 hasta 5 : 95, de manera preferida de 80 : 20 hasta 20 : 80, de manera especialmente preferida de 80 : 20 hasta 70 : 30 o de 20 : 80 hasta 30 : 70.

En una forma de realización preferida adicional, las composiciones conformes al invento contienen como otros componentes adicionales uno o varios agentes tensioactivos no iónicos, agentes tensioactivos anfóteros y/o agentes tensioactivos catiónicos. Entre ellas se prefieren las composiciones conformes al invento que, como otro componente, contienen uno o varios agentes tensioactivos no iónicos y/o uno o varios agentes tensioactivos anfóteros.

Como agentes tensioactivos no iónicos entran en consideración de manera preferida compuestos etoxilados de alcoholes grasos (alquil-poli(etilenglicoles)), alquil-fenol-poli(etilenglicoles), alquil-mercaptano-poli(etilenglicoles), compuestos etoxilados de aminas grasas (alquil-amino-poli(etilenglicoles), compuestos etoxilados de ácidos grasos (acil-poli(etilenglicoles)), compuestos etoxilados de poli(propilenglicoles) (p.ej. los Pluronic®), alquilol-amidas de ácidos grasos ((amida de ácido graso)-poli(etilenglicoles)), N-alquil y N-alcoxi-poli(amidas de hidroxí-ácidos grasos, alquil-polisacáridos), ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitol y éteres de poliglicoles.

Como agentes tensioactivos anfóteros entran en consideración preferiblemente anfo-acetatos, de manera especialmente preferida monocarboxilatos y dicarboxilatos, tales como un coco-anfo-carboxi-propionato, ácido coco-amido-carboxi-propiónico, un coco-anfo-carboxi-glicinato (o también designado como coco-anfo-diacetato) y un coco-anfo-acetato.

En cuanto a agentes tensioactivos catiónicos se pueden emplear un cloruro o bromuro de di-(alquil de C₁₀-C₂₄)-dimetil-amonio, de manera preferida un cloruro o bromuro de di-(alquil de C₁₂-C₁₈)-dimetil-amonio, un cloruro o bromuro de (alquil de C₁₀-C₂₄)-dimetil-etil-amonio, un cloruro o bromuro de (alquil de C₁₀-C₂₄)-trimetil-amonio, de manera preferida un cloruro o bromuro de cetil-trimetil-amonio y un cloruro o bromuro de (alquil de C₂₀-C₂₂)-trimetil-amonio; un cloruro o bromuro de (alquil de C₁₀-C₂₄)-dimetil-bencil-amonio, de manera preferida un cloruro de (alquil de C₁₂-C₁₈)-dimetil-bencil-amonio, un cloruro o bromuro de N-(alquil de C₁₀-C₁₈)-piridinio, de manera preferida un cloruro o bromuro de N-(alquil de C₁₂-C₁₆)-piridinio; un cloruro, bromuro o monoalquil-sulfato de N-(alquil de C₁₀-C₁₈)-isoquinolinio; un cloruro de N-(alquil de C₁₂-C₁₈)-polioilaminofornilmetil-piridinio; un cloruro, bromuro o monoalquil-sulfato de N-(alquil de C₁₂-C₁₈)-N-etil-morfolinio; un cloruro, bromuro o monoalquil-sulfato de N-(alquil de C₁₂-C₁₈)-N-etil-morfolinio; un cloruro de (alquil de C₁₆-C₁₈)-pentaoxietil-amonio; cloruro de (diisobutilfenoxietil)-dimetil-bencil-amonio; sales de la N,N-dietilamino-etilestearil-amida y de la -oleil-amida con ácido clorhídrico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido fosfórico; un cloruro, bromuro o monoalquil-sulfato de N-acilaminoetil-N,N-dietil-N-metil-amonio y un cloruro, bromuro o monoalquil-sulfato de N-acilaminoetil-N,N-dietil-N-bencil-amonio, representando el acilo de manera preferida estearilo u oleilo.

Como agentes espesantes se pueden emplear una goma de xantano y/o una celulosa, por ejemplo una carboxi-, metil-, etil- o propil-celulosa en las proporciones ponderales de 0,01 hasta 5 %, referidas al agente terminado. Como disolventes se adecuan agua, etilenglicol, di(etilenglicol) y mono(propilenglicol).

Como agentes dispersantes y agentes emulsionantes se adecuan unos productos de reacción por adición de 2 hasta 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 hasta 5 moles de óxido de propileno, con alcoholes grasos lineales que tienen de 8 hasta 22 átomos de C, con ácidos grasos que tienen de 12 hasta 22 átomos de C y con alquil-fenoles que tienen de 8 hasta 15 átomos de C en el grupo alquilo; mono- y diésteres de ácidos grasos de C₁₂-C₁₈ de productos de reacción por adición de 1 hasta 30 moles de óxido de etileno con glicerol; mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados con 6 hasta 22 átomos de carbono y sus productos de reacción por adición con óxido de etileno; productos de reacción por adición de 15 hasta 60 moles de óxido de etileno con aceite de ricino y/o con aceite de ricino endurecido; ésteres de polioles y en particular de poligliceroles, tales como p.ej. un polirricinoleato de poliglicerol y un poli-12-hidroxi-estearato de poliglicerol. Son asimismo adecuadas unas mezclas de compuestos tomados de varias de estas clases de sustancias. Los productos de reacción por adición de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con alcoholes grasos, ácidos grasos, alquil-fenoles, mono- y diésteres de glicerol así como mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos, o con aceite de ricino constituyen unos productos conocidos obtenibles en el comercio. Se trata en este caso de mezclas de homólogos, cuyo grado medio de alquilación corresponde a la relación de las cantidades de sustancias de óxido de etileno y/u óxido de propileno y de un substrato con los cuales se lleva a cabo la reacción por adición.

Otros coadyuvantes pueden ser poli(ésteres de glicerol), compuestos etoxilados, alquil-polisacáridos, compuestos etoxilados de aminas grasas, derivados de compuestos etoxilados de sorbitán y sorbitol y derivados de un anhídrido de ácido alquil- o alquenil-succínico. Para las formulaciones sólidas entran en consideración como agentes aglutinantes una poli(vinilpirrolidona), un poli(alcohol vinílico), una carboximetil-celulosa, un azúcar, por ejemplo sacarosa, sorbitol o un almidón. Como agentes diluyentes, absorbentes o soportes se adecuan negro de carbono, sebo, caolín, estearato de aluminio, calcio o magnesio, un tripolifosfato de sodio, tetraborato de sodio, sulfato de sodio, silicatos y benzoato de sodio. Como agentes disgregantes actúan una celulosa, por ejemplo una carboximetil-celulosa, una poli(vinilpirrolidona), acetato de sodio o potasio, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, sulfato de amonio o hidrógeno-fosfato de potasio. Como agentes humectantes se pueden utilizar compuestos etoxilados o propoxilados de alcoholes.

En una forma preferida de realización adicional del invento, las composiciones conformes al invento, junto a la una o las varias sustancia(s) del componente b), no contienen ninguna otra sustancia con actividad superficial. El concepto de las sustancias con actividad superficial abarca, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes tensioactivos concomitantes y agentes emulsionantes.

5 En una forma preferida de realización adicional del invento, las composiciones conformes al invento contienen agua.

Las composiciones conformes al invento son apropiadas p.ej. de una manera ventajosa para la represión de malezas. Otro objeto del invento es, por lo tanto, también la utilización de una composición conforme al invento para la represión de malezas.

10 Además, las composiciones conformes al invento son apropiadas también de manera ventajosa para la regulación del crecimiento de las plantas. Por añadidura, es objeto del invento por lo tanto también la utilización de una composición conforme al invento para la regulación del crecimiento de las plantas.

Ejemplos

En el caso de todos los siguientes Ejemplos se trata de ejemplos comparativos.

Etapa A: Preparación de ésteres de ácidos fosfóricos (coadyuvantes I, III y V)

15 En un matraz de fondo redondo de cuatro bocas, se dispone previamente un éter poliglicólico de alcohol isotridecílico y por lenta adición de 71 g de pentóxido de fósforo se lleva a reaccionar a una temperatura de reacción apropiada. Los diferentes éteres poliglicólicos de alcohol isotridecílico se emplean en este caso en las cantidades mencionadas en la Tabla 1.

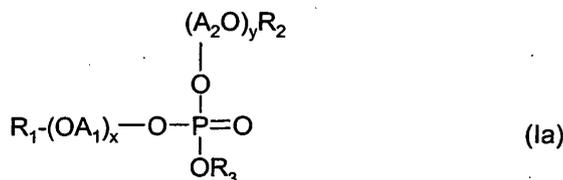
Tabla 1: Cantidad de un éter poliglicólico de alcohol isotridecílico

Coadyuvante	Unidades de óxido de etileno por un éter poliglicólico de alcohol isotridecílico	Cantidad [g]
I	5	420
III	6	464
V	10	640

20 A continuación, la mezcla de reacción se hidroliza con 9 g de agua desalinizada (citada en lo sucesivo como agua E).

Etapa B: Preparación de ésteres de ácidos fosfóricos neutralizados (coadyuvantes II y IV)

25 En un matraz de cuatro bocas, que está provisto de un termómetro y de un refrigerante de reflujo, se pesan e introducen 500 g de un éster de ácido fosfórico procedente de la etapa A, 105 g de un agente solubilizante (propilenglicol) así como 50 g de agua E. A continuación, a 50 - 60°C se añaden lentamente mediante un embudo de goteo 120 g de una solución al 50 % en peso de hidróxido de potasio en agua o 85,6 g de una solución al 50 % en peso de hidróxido de sodio en agua. Como producto final resulta un producto de acuerdo con la fórmula (Ia) y con la Tabla 2.



30

Tabla 2: Coadyuvantes I hasta V

Coadyuvante	R ₁	A ₁ y A ₂	x	y y R ₂	R ₃
I	i-alquilo de C ₁₃	-CH ₂ CH ₂ -	5	y = 0; R ₂ = H (40 %) y = 5; R ₂ = i-alquilo de C ₁₃ (60 %)	H
II	i-alquilo de C ₁₃	-CH ₂ CH ₂ -	5	y = 0; R ₂ = Na (40 %) y = 5; R ₂ = i-alquilo de C ₁₃ (60 %)	Na
III	i-alquilo de C ₁₃	-CH ₂ CH ₂ -	6	y = 0; R ₂ = H (40 %) y = 6; R ₂ = i-alquilo de C ₁₃ (60 %)	H
IV	i-alquilo de C ₁₃	-CH ₂ CH ₂ -	6	y = 0; R ₂ = K (40 %) y = 6; R ₂ = i-alquilo de C ₁₃ (60 %)	K
V	i-alquilo de C ₁₃	-CH ₂ CH ₂ -	10	y = 0; R ₂ = H (40 %) y = 10; R ₂ = i-alquilo de C ₁₃ (60 %)	H

Actividad de los coadyuvantes I hasta V en el caso de clodinafop propargilo

5 Se producen unas formulaciones de ensayo mezclando con agua la formulación usual en el comercio Topic 240 que contiene 240 g de clodinafop propargilo por litro de formulación, tal como se indica por el fabricante (Syngenta). A esta emulsión se le añaden los coadyuvantes en una cantidad que corresponde a una concentración de 0,25 % p/v (en peso/volumen) (2,5 g/l). Estas soluciones de ensayo son aplicadas de acuerdo con la siguiente Tabla en un invernadero sobre la especie de planta *Avena fatua* L. (AVEFA) en diferentes concentraciones (indicación de la concentración en g de i.a. / ha, significando i.a. ingrediente activo), mientras que las plantas se encuentran en el estado de 2-3 hojas.

10

Después de 21 días se valora la actividad de la formulación herbicida mediante pesaje final de las partes de plantas todavía presentes (peso en fresco). Los resultados se representan en la Tabla 3.

Tabla 3: Influencia de un alcoxilato de isotridecilo fosfatado sobre la actividad de clodinafop propargilo

Clodinafop propargilo [g de i.a./ha]	Coadyuvante	Peso en fresco [g]
		AVEFA
-	-	17,48
5	-	15,69
5	I	1,54
5	II	1,70
5	III	1,60
5	IV	2,30
5	V	4,25

15 Actividad de los coadyuvantes I hasta V en el caso de imazetapir-amonio

20 Se producen unas formulaciones de ensayo ajustando una solución acuosa de imazetapir-amonio a una concentración de 5 mMol. A esta solución se le añaden los coadyuvantes en una cantidad que corresponde a una concentración de 0,25 % p/v (2,5 g/l). Estas soluciones de ensayo son aplicadas de acuerdo con la siguiente Tabla en un invernadero sobre las especies de plantas *Solanum Nigrum* L. (SOLNI) y *Lolium perenne* L. (LOLPE) en diferentes concentraciones (indicación de la concentración en g de ea / ha, significando ea un equivalente de ácido) mientras que las plantas se encuentran en el estadio de 2-3 hojas.

Después de 14 días se valora la actividad de la formulación herbicida mediante pesaje final de las partes de plantas todavía presentes (peso en fresco). Los resultados se representan en la Tabla 4.

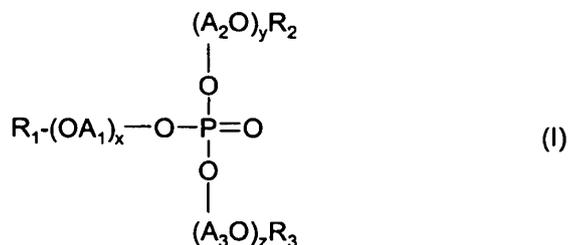
Tabla 4: Influencia de un alcoxilato de isotridecilo fosfatado sobre la actividad de imazetapir-amonio

Imazetapir-amonio [g de ea/ha]	Coadyuvante	Peso en fresco [g]	
		SOLNI	LOLPE
-	-	15,42	13,97
4,0	-	10,61	13,40
4,0	I	2,44	5,69
4,0	II	2,34	8,70
4,0	III	2,04	8,59
4,0	IV	3,05	9,65
4,0	V	6,23	10,45

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- a) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre plaguicidas y fitohormonas, y
 b) una o varias sustancia(s) escogida(s) entre los ésteres de ácidos alquilarilfosfóricos de la fórmula (I)



- 5 en la que
R₁ es un grupo arilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 átomos de carbono,
R₂ y R₃ en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, amonio sustituido o sin sustituir, o representan grupos orgánicos de carácter básico o un radical alquilo o alqueno ramificado, saturado o insaturado, con 6 hasta 30 átomos de carbono, o son un grupo arilo, que está sustituido con 1 hasta 3 grupos alquilo ramificados, los cuales, en cada caso independientemente unos de otros, contienen de 3 hasta 18 átomos de carbono,
A₁, A₂ y A₃ en cada caso independientemente unos de otros, representan un grupo alquilo con 2 hasta 4 átomos de carbono, y
x, y y z en cada caso independientemente unos de otros, significan un número de 0 hasta 30.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque todos los grupos alquilo contenidos en los compuestos del componente b) son ramificados.

20 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el número de los átomos de carbono en todos los grupos alquilo de los compuestos del componente b) en común es de 6 hasta 36.

4. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada porque la una o las varias sustancia(s) del componente b) se escoge(n) entre ésteres de ácido tri-(sec.-butil-fenol)-fosfórico y sus sales, que eventualmente contienen unidades de óxido de etileno.

25 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque los ésteres de ácido tri-(sec.-butil-fenol)-fosfórico contienen de 4 hasta 8 unidades de óxido de etileno.

6. Composición de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizada porque las sustancias del componente b) se escogen entre mezclas de ésteres de ácido tri-(sec.-butil-fenol)-fosfórico, en las que la proporción de monoésteres es de 40 hasta 60 % en peso y la proporción de diésteres es de 40 hasta 60 % en peso.

30 7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada porque la una o las varias sustancia(s) del componente a) se escoge(n) entre plaguicidas.

8. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada porque la una o las varias sustancia(s) del componente a) se escoge(n) entre herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas.

35 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque la una o las varias sustancia(s) del componente a) se escoge(n) entre herbicidas.

10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque la una o las varias sustancia(s) del componente a) se escoge(n) entre clodinafop propargilo e imazetapir-amonio.

40 11. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizada porque ella se presenta en forma de una formulación sólida y contiene la una o las varias sustancia(s) del componente a) en unas proporciones de 20 hasta 80 % en peso y la una o las varias sustancia(s) del componente b) en unas proporciones de 5 hasta 60 % en peso.

12. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizada porque ella se presenta como una formulación de un concentrado y contiene la una o las varias sustancia(s) del componente a) en

unas proporciones de 5 hasta 50 % en peso y la una o las varias sustancia(s) del componente b) en unas proporciones de 5 hasta 70 % en peso.

13. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, caracterizada porque ella, junto a la una o las varias sustancia(s) del componente b), no contiene ninguna otra sustancia con actividad superficial.

5 14. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, caracterizada porque ella contiene adicionalmente agua.

15. Utilización de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14 para la represión de malezas.

10 16. Utilización de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14 para la regulación del crecimiento de las plantas.