

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 250**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02738164 .9**

96 Fecha de presentación: **14.06.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1401274**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Preparados plaguicidas con contenido en copolímeros**

30 Prioridad:

23.06.2001 DE 10130357

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)**

**BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**ZERRER, RALF;
MEYER, GERD ROLAND y
SCHERL, FRANZ XAVER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 250 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

Preparados plaguicidas con contenido en copolímeros.

- 5 Objeto de la invención son preparados plaguicidas de acuerdo con la reivindicación 1, que contienen copolímeros, que se pueden obtener mediante copolimerización de glicerol, ácidos dicarboxílicos y ácidos monocarboxílicos. Los copolímeros determinan una actividad biológica mejorada de los plaguicidas (herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas).
- 10 Agentes fitoprotectores son sustancias químicas o naturales que penetran en células, tejidos de plantas u organismos parasitarios en o sobre la planta y que dañan y/o destruyen a ésta. La mayor parte de los plaguicidas la representan los herbicidas, seguidos de insecticidas y fungicidas. Los herbicidas más importantes son sustancias químicas que actúan sobre el sistema de transporte de las plantas, por ejemplo inhibiendo la fotosíntesis, la biosíntesis de ácidos grasos o la biosíntesis de aminoácidos y que conducen a la inhibición de la germinación y el desarrollo o bien a la muerte de las plantas.
- 15 La actividad biológica de un plaguicida puede determinarse con ayuda del desarrollo de la planta o bien de la lesión de la planta mediante la acción del principio activo sobre la hoja en función del tiempo de acción y de la concentración de acción.
- 20 Con el fin de desplegar óptimamente el efecto plaguicida, el plaguicida debe humectar la clorofila y debe permanecer allí lo suficiente o conseguir que la sustancia activa penetre a través de la superficie de la hoja. En tal caso, un problema general es que sólo una fracción del principio activo despliega la actividad deseada, es decir, es repartida sobre plantas y hierbas nocivas y permanece allí adherida lo suficiente con el fin de penetrar en las células de las plantas. La, con mucho, mayor parte se pierde sin aprovechar.
- 25 Con el fin de evitar este inconveniente ecológico y económico, tal como se describe en una pluralidad de documentos de patente, se añaden coadyuvantes a la mayoría de las formulaciones acuosas plaguicidas, los cuales mejoran la capacidad de humectación, la solubilidad, la capacidad de emulsión y el comportamiento en la adsorción de la sustancia activa. Además de ello, aditivos pueden facilitar y acelerar la penetración en la planta de las sustancias activas a través de la superficie de la hoja.
- 30 El documento WO 98/06259 describe un método para sustentar la actividad biológica de agentes fitoprotectores, según el cual una disolución acuosa de tensioactivos es rociada sobre las plantas en forma de una co-formulación junto con o después de la aplicación de la sustancia activa. En calidad de agente humectante se emplean compuestos orgánicos de silicio y/o fluoro-orgánicos acuosos. En el documento EP 379 852 y el documento US 4 853 026 se añaden al herbicida aceites de N-fosfono-metilglicina (glifosato) en forma de emulsiones de agua en aceite, con el fin de mejorar el contacto del principio activo hidrófilo con la epidermis lipófila de las plantas. Lo desventajoso es la estabilidad insuficiente de las emulsiones. Una mejora del efecto de plaguicidas aniónicos puede alcanzarse, de acuerdo con el documento WO 99/05914, debido a que la sustancia activa aniónica es formulada
- 35 junto con poliaminas protonadas o sus derivados en forma de una dispersión coloidal acuosa.
- 40 El documento US 5 858 921 enseña que la concentración de glifosato puede reducirse sin reducir la actividad biológica si a la formulación se le añaden alquildimetilaminoóxidos solubles en agua y de cadena larga y haluros de amonio cuaternario solubles en agua.
- En el documento US 5 750 468 se describen formulaciones de glifosato que en calidad de adyuvante contienen éter-aminas terciarias o cuaternarias.
- 45 Todos los métodos hasta ahora descritos para mejorar la actividad biológica de plaguicidas tienen sólo un éxito limitado. Por lo tanto, existía la misión de desarrollar nuevas composiciones o bien formulaciones de plaguicidas, en particular de herbicidas de la clase de sustancias N-fosfonometilglicina (glifosato), con una actividad mejorada que, al mismo tiempo, fuesen rentables, fáciles de manipular y bien tolerables para el hombre y el medio ambiente. Glifosato se emplea en agricultura en grandes cantidades en forma de un herbicida muy tolerable por el medio ambiente y, al mismo tiempo, muy eficaz y ampliamente aplicable. Se aplica sobre hojas y hierbas preferiblemente en forma de una
- 50 sal soluble en agua, por ejemplo una sal de metal alcalino, amonio, alquilamina, alquilsulfonio, alquilsulfonio, sulfonilamina o aminoguanidina, o también como ácido libre en formulaciones acuosas, pero también en forma sólida, aplicada con agentes humectantes sobre hojas y hierbas, en donde actúa sobre el sistema de transporte de las plantas y destruye a éstas.
- 55 Sorprendentemente, se encontró que el efecto plaguicida de agentes fitoprotectores puede mejorarse claramente mediante la adición de copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1, que se pueden obtener mediante copolimerización de glicerol, ácido o ácidos dicarboxílicos y ácido o ácidos monocarboxílicos.
- 60 La reticulación de los poligliceroles por medio de ácido o ácidos dicarboxílicos conduce a productos de condensación a modo de red. Sorprendentemente, los poligliceroles reticulados muestran una actividad claramente superior a la de los poligliceroles no reticulados. La actividad puede verse afectada de forma preestablecida a través del grado de reticulación. Ventajosamente, la reticulación determina también una estabilidad incrementada a los electrólitos de los

agentes. Además de ello, a través del grado de reticulación se puede ajustar de manera preestablecida la viscosidad de los agentes.

Objeto de la invención son preparados plaguicidas que contienen al menos un copolímero, que se pueden obtener mediante copolimerización de

- a) glicerol
- b) al menos un ácido dicarboxílico y
- c) al menos un ácido monocarboxílico conforme a la fórmula (I)



en donde R^1 representa alquilo (C_5-C_{29}); alqueno (C_7-C_{29}); fenilo o naftilo, caracterizados porque los copolímeros contienen 19,9 a 99% en peso del componente a), 0,1 a 30% en peso del componente b) y 0,9 a 80% en peso del componente c), y en el caso de los preparados plaguicidas se trata de preparados SL (líquidos solubles) o preparados SC (concentrados en suspensión).

En el documento WO 01/08481 se describen preparados plaguicidas que contienen poligliceroles y/o derivados de poliglicerol. En calidad de derivados de poliglicerol pueden emplearse, p. ej., ésteres de poliglicerol a base de poligliceroles y ácidos grasos.

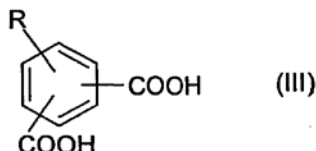
En el documento WO 02/089575 (documento del estado conocido de la técnica conforme al artículo 54(3) del CPE) se dan a conocer preparados plaguicidas que contienen copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización de glicerol, al menos un ácido dicarboxílico y al menos un ácido monocarboxílico.

Los radicales alquilo o alqueno R^1 pueden ser lineales o ramificados. Los radicales fenilo o naftilo pueden estar sustituidos, siendo sustituyentes preferidos alquilo (C_1-C_6), alqueno (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6), -CHO, -CO(alquilo (C_1-C_6)) o halógeno.

Como ácidos dicarboxílicos b) se prefiere ácido oxálico; ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula (II)



y/o ácidos dicarboxílicos de acuerdo con la fórmula (III),



en donde

R^2 representa un puente de alqueno (C_1-C_{40}), preferiblemente alqueno (C_1-C_{10}), de manera particularmente preferida alqueno (C_1-C_4), o un puente de alqueno (C_2-C_{20}), preferiblemente alqueno (C_2-C_6), de manera particularmente preferida alqueno C_2 , y

R representa uno o varios radicales elegidos de H, alquilo (C_1-C_{20}), preferiblemente alquilo (C_1-C_6), de manera particularmente preferida alquilo (C_1-C_2); alqueno (C_2-C_{20}), preferiblemente alqueno (C_2-C_6); fenilo; bencilo; halógeno; -NO₂; alcoxi (C_1-C_6); -CHO o -CO(alquilo (C_1-C_6)). R^2 en la fórmula (II) puede ser lineal o ramificado. Bajo la fórmula (II) caen también ácidos grasos dimerizados tales como, p. ej., los ácidos de Pripol.

Como ácidos dicarboxílicos b) se prefieren particularmente ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido iso-ftálico y/o ácido tereftálico.

Como ácidos dicarboxílicos b) se prefieren particularmente ácido ftálico, ácido iso-ftálico y/o ácido tereftálico.

Como ácido dicarboxílico b) se prefiere muy particularmente el ácido ftálico.

Como ácidos monocarboxílicos c) se prefieren aquellos con R^1 igual a alquilo (C_7-C_{22}) o alqueno (C_7-C_{22}). Los ácidos monocarboxílicos c) son esenciales para la invención, dado que determinan una hidrofobización de los copolímeros.

Como ácidos monocarboxílicos c) se prefieren particularmente ácidos grasos saturados o insaturados o mezclas de los mismos tales como, p. ej., ácido de coco, ácido oleico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido

ES 2 392 250 T3

pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido palmítico y ácido graso de sebo.

5 Como ácidos monocarboxílicos c) se prefieren particularmente ácido de coco y ácido graso de sebo, siendo particularmente preferido el ácido de coco.

Particularmente ventajosos son aquellos copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización de glicerol, ácido ftálico y ácido de coco.

10 Los copolímeros contienen 19,9 a 99% en peso de unidades estructurales que proceden del componente a), 0,1 a 30% en peso de unidades estructurales que proceden del componente b) y 0,9 a 80% en peso de unidades estructurales que proceden del componente c).

15 De manera particularmente preferida, los copolímeros contienen 50 a 90% en peso de unidades estructurales que proceden del componente a), 1 a 25% en peso de unidades estructurales que proceden del componente b) y 2 a 49% en peso de unidades estructurales que proceden del componente c).

20 Particularmente ventajoso para las propiedades de los copolímeros es un contenido de 1 a 10% en peso de unidades estructurales que proceden del componente b).

Los copolímeros poseen ventajosamente un índice de OH de 400 a 1000 mg de KOH/g (determinación según la norma DIN 53240).

25 La viscosidad de los copolímeros al 100%, medida a 60°C con un viscosímetro de rotación, asciende preferiblemente a 1000 mPas hasta 35000 mPas, de manera particularmente preferida a 1500 mPas hasta 35000 mPas, de manera especialmente preferida a 1500 hasta 10000 mPas, de manera muy particularmente preferida a 1500 hasta 7500 mPas.

30 Son posibles viscosidades mayores, pero dificultan la manipulación de las sustancias. Ventajosamente, la manipulación de los copolímeros tiene lugar en forma de una disolución acuosa al 75 a 90% en peso.

Los copolímeros se pueden obtener mediante copolimerización de

a) glicerol

b) al menos un ácido dicarboxílico y

c) al menos un ácido monocarboxílico conforme a la fórmula (I).

35 Preferiblemente, la copolimerización se lleva a cabo de manera que primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol y, a continuación, se copolimerizan el poliglicerol y una mezcla a base del componente ácido dicarboxílico b) y el componente ácido monocarboxílico c).

40 En otra variante preferida, primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol, luego se copolimeriza el componente ácido dicarboxílico b) y, a continuación, se copolimeriza el componente ácido monocarboxílico c).

45 En una variante asimismo preferida, primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol, luego se copolimeriza el componente ácido monocarboxílico c) y, a continuación, se copolimeriza el componente ácido dicarboxílico b).

50 Sin embargo, la copolimerización no está limitada a las variantes anteriores. Por ejemplo, también pueden ser ventajosas variantes en las que se polimerice una parte del glicerol a) para formar oligómeros y, a continuación, se copolimericen el componente ácido dicarboxílico b), el componente ácido monocarboxílico c) y el glicerol a) restante.

En lo que sigue, se describen a modo de ejemplo formas de realización ventajosas de la copolimerización.

A) Polimerización del glicerol para formar oligogliceroles o bien poligliceroles:

55 la polimerización del glicerol para formar oligogliceroles o bien poligliceroles puede tener lugar de conformidad con la norma en un sistema de aparatos de agitación con separador de agua a 240 hasta 270°C y conducción de nitrógeno. Como catalizador se utiliza lejía de sosa al 50% en un intervalo de concentraciones de 0,1 a 0,4% en peso. Después de 5 a 20 horas, en función del grado de polimerización deseado, finaliza la polimerización. Se toma una muestra y se determina el índice de OH. A partir del índice de OH se puede calcular la masa molar media de los oligogliceroles o bien poligliceroles.

60

B) Procedimiento en un solo recipiente con poliglicerol previamente polimerizado:

el poliglicerol se mezcla en estado fundido en un recipiente de agitación con separador de agua con el ácido dicarboxílico y el ácido monocarboxílico en la relación molar deseada y se calienta bajo agitación durante 7 horas hasta 200 a 240°C. El índice de acidez del producto acabado se encuentra por debajo de 1 mg de KOH/g.

5 C) El poliglicerol se copolimeriza (reticula) primeramente con el ácido dicarboxílico y luego se copolimeriza con el ácido monocarboxílico:

el poliglicerol se mezcla en estado fundido en un recipiente de agitación con separador de agua con el ácido dicarboxílico en la relación molar deseada y se calienta bajo agitación durante 2 horas hasta 200 a 240°C. El producto resultante es transparente y homogéneo. A continuación, se añade el ácido monocarboxílico y se esterifica durante 5 horas a 200-240°C. El índice de acidez del producto final se encuentra por debajo de 1 mg de KOH/g.

D) El poliglicerol se copolimeriza primeramente con el ácido monocarboxílico y luego se copolimeriza (reticula) con el ácido dicarboxílico:

el poliglicerol se mezcla en estado fundido en un recipiente de agitación con separador de agua con el ácido monocarboxílico en la relación molar deseada y se calienta con agitación durante 5 horas hasta 200 a 240°C. El producto resultante presenta un índice de acidez < 1 mg de KOH/g. A continuación, se añade el ácido dicarboxílico en la relación molar deseada y se esterifica durante 2 horas a 200 hasta 240°C. El índice de acidez del producto final se encuentra por debajo de 1 mg de KOH/g.

20 Los copolímeros se adecuan como adyuvantes en formulaciones plaguicidas para la mejora de la actividad biológica de herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas.

Preferiblemente, los copolímeros se emplean en formulaciones herbicidas. En calidad de herbicidas se emplean preferiblemente herbicidas solubles en agua.

25 En calidad de herbicidas se adecuan preferiblemente glifosato (N-fosfonometilglicina) y sus sales y/o derivados, glufosinato, acifluorfen, asulam, benazolina, bentazona, bilanafos, bromacilo, bromoxinilo, clorambeno, clopiralida, 2,4-D-, 2,4-DB, dalapon, dicamba, diclorprop, diclofop, endotal, fenac, fenoxaprop, flamprop, fluazifop, flumiclorac, fluoroglicofeno, fomesafeno, fosamina, glufosinato, haloxifop, imazapic, imazametabenz, imazamox, imazapir, imazaquin, imazetapir, loxinilo, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido metilarsónico/MSMA, naptalam, picloram, quinclorac, quizalofop, 2,3,6-TBA y/o TCA.

Particularmente preferidos como herbicidas son glifosato (N-fosfonometilglicina), sales de glifosato, derivados de glifosato, glufosinato y/o ácido metilarsénico/MSMA.

35 Muy particularmente preferidos como herbicidas son glifosato (N-fosfonometilglicina), sales de glifosato y/o derivados de glifosato.

En calidad de sales solubles en agua se adecuan, en particular, las sales de metales alcalinos, de amonio, alquilamina, alquilsulfonio, alquifosfonio, sulfonilamina y/o aminoguanidina.

45 Formulaciones de concentrado de acuerdo con la invención, que son diluidas antes del uso, pueden contener el plaguicida en cantidades de 5 a 60% en peso, preferiblemente 20 a 40% en peso y los copolímeros en cantidades de 3 a 50% en peso. La relación ponderal de copolímeros a plaguicida se encuentra en este caso preferiblemente entre 1:20 y 1:1, preferiblemente entre 1:10 y 1:2.

Los preparados plaguicidas pueden contener, además de ello, los agentes espesantes, agentes antigelificación, agentes anticongelantes, disolventes, agentes dispersantes, emulsionantes, agentes conservantes, otros adyuvantes, agentes aglutinantes, agentes antiespumantes, diluyentes y agentes humectantes habituales.

50 En calidad de agentes espesantes pueden utilizarse goma xantano y/o celulosa, por ejemplo carboxi-, metil-, etil- o propil-celulosa. Los agentes acabados contienen preferiblemente 0,01 a 5% en peso de agentes espesantes.

En calidad de disolventes se adecuan monopropilenglicol, aceites animales y minerales.

55 En calidad de agentes dispersantes y emulsionantes se adecuan tensioactivos no iónicos, anfóteros, catiónicos y aniónicos.

En calidad de agentes conservantes pueden emplearse ácidos orgánicos y sus ésteres, por ejemplo ácido ascórbico, palmitato de ascorbilo, sorbato, ácido benzoico, 4-hidroxibenzoato de metilo y propilo, propionatos, fenol, por ejemplo 2-fenilfenato, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, formaldehído, ácido sulfuroso y sus sales.

60 En calidad de desespumantes se adecuan polisiliconas.

Otros adyuvantes pueden ser alcoholetoxilatos, alquilpolisacáridos, etoxilatos de aminas grasas, derivados de etoxilato de sorbitán y sorbitol y derivados del anhídrido del ácido alqu(en)ilsuccínico.

La relación de mezcladura estos adyuvantes a los copolímeros se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1.

En calidad de agentes humectantes pueden utilizarse etoxilatos/proxoxilatos de alcoholes.

- 5 Los preparados plaguicidas poseen preferiblemente un valor del pH de 4 a 8, de manera particularmente preferida de 6 a 7.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden emplearse conforme a los métodos habituales.

- 10 Concentrados acuosos son diluidos con la cantidad correspondiente de agua antes de la distribución. Preferiblemente, por cada hectárea se distribuyen 0,1 a 5 kg, preferiblemente 0,3 a 2,5 kg de plaguicida. La proporción de los copolímeros asciende preferiblemente a 0,1 hasta 3,0 kg/ha. La cantidad de pulverización de preparado plaguicida asciende preferiblemente a 50 hasta 1000 l/ha.

- 15 En el caso de los preparados plaguicidas no se trata de emulsiones, sino de preparados SL (líquidos solubles) o preparados SC (concentrados en suspensión).

Ventajosamente, las propiedades de los copolímeros o bien preparados plaguicidas tales como, p. ej., solubilidad en agua, estabilidad a electrólitos, viscosidad y compatibilidad con principios activos fitoprotectores se puede ajustar muy bien a través del grado de reticulación. Para el grado de reticulación son decisivos el tipo y contenido del componente b) ácido dicarboxílico – siendo de particular importancia el contenido - .

- 20 Sorprendentemente, se encontró que formulaciones acuosas muy concentradas a base de plaguicidas aniónicos, en particular glifosato en forma de sal, y copolímeros son estables en fases. También el caso de un prolongado tiempo de almacenamiento no se observa ninguna separación por cristalización de los componentes iónicos.

- 25 Junto a la elevada estabilidad a los electrólitos, el empleo de acuerdo con la invención de los copolímeros determina una mejora de la compatibilidad y de la capacidad de contacto del principio activo hidrófilo con la epidermis lipófila de las plantas.

Una buena capacidad de humectación y absorción de las formulaciones plaguicidas de acuerdo con la invención sustenta la actividad biológica del principio activo en las plantas.

- 30 Objeto de la invención es también un procedimiento para aumentar la actividad biológica de plaguicidas, el cual se caracteriza porque los plaguicidas se utilizan en forma de preparados plaguicidas que contienen copolímeros, que se pueden obtener mediante copolimerización de

- 35 a) glicerol
 b) al menos un ácido dicarboxílico y
 c) al menos un ácido monocarboxílico conforme a la fórmula (I)
 en donde los copolímeros contienen 19,9 a 99% en peso del componente a), 0,1 a 30% en peso del componente b) y 0,9 a 80% en peso del componente c), y en el caso de los preparados plaguicidas se trata de preparados SL (líquidos solubles) o preparados SC (concentrados en suspensión).

- 40 Preferiblemente, el procedimiento se adecua para herbicidas, en particular para glifosato, sus sales y/o derivados.

Ejemplos

- 45 Los siguientes Ejemplos muestran la influencia de los copolímeros sobre la actividad biológica del herbicida glifosato.

1) Preparación de los copolímeros I a V

Preparación de poliglicerol con $n = 9,7$:

- 50 2000 g de glicerol y 6,0 g de NaOH (al 50%) se calentaron en un sistema de aparatos de agitación con tubería de entrada de nitrógeno y separador de agua, con agitación hasta 270°C. Después de un tiempo de reacción de 9 horas y de una descarga de 444 g de agua, se tomó una muestra y se determinó el índice de OH. El índice de OH calculado ascendió a 891 mg de KOH/g. Esto corresponde a un grado de condensación medio n de 9,7 unidades de glicerol. El grado de condensación puede determinarse de forma aproximada también a través de la viscosidad o del índice de refracción de la mezcla de reacción. Para ello, previamente debe establecerse una recta de calibrado.

Preparación de copolímero I:

- 60 180,00 g de poliglicerol $n = 9,7$ (0,243 mol) se añadieron a un recipiente de agitación con conducción de N_2 y separador de agua y se mezclaron con 24,70 g de ácido graso de coco ($C_{8/18}$) (0,121 mol) y 10,13 g de ácido ftálico (0,061 mol). A continuación, la mezcla de reacción se calentó con agitación durante 7 horas hasta 220°C. El copolímero tenía un índice de acidez de 0,40 mg de KOH/g.

ES 2 392 250 T3

Preparación de copolímero II:

190,00 g de poliglicerol $n = 9,7$ (0,256 mol) se añadieron a un recipiente de agitación con conducción de N_2 y separador de agua y se mezclaron con 26,11 g de ácido graso de coco ($C_{8/18}$) (0,128 mol) y 4,32 g de ácido ftálico (0,026 mol). A continuación, la mezcla de reacción se calentó con agitación durante 7 horas hasta 220°C. El copolímero tenía un índice de acidez de 0,46 mg de KOH/g.

Preparación de copolímero III:

185,00 g de poliglicerol $n = 9,7$ (0,256 mol) se añadieron a un recipiente de agitación con conducción de N_2 y separador de agua y se reticularon con 4,25 g de ácido ftálico (0,0256 mol) durante dos horas a 215°C. La mezcla de reacción era transparente y homogénea. Después se añadieron 25,50 g de ácido graso de coco ($C_{8/18}$) (0,125 mol) al recipiente de agitación y se hicieron reaccionar durante 5 horas a 215°C. El copolímero tenía un índice de acidez de 0,38 mg de KOH/g.

Copolímero IV:

185,00 g de poliglicerol $n = 9,7$ (0,256 mol) se añadieron a un recipiente de agitación con conducción de N_2 y separador de agua y se reticularon con 10,38 g de ácido ftálico (0,0625 mol) durante dos horas a 215°C. La mezcla de reacción era transparente y homogénea. Después se añadieron 25,50 g de ácido graso de coco ($C_{8/18}$) (0,125 mol) al recipiente de agitación y se hicieron reaccionar durante 5 horas a 215°C. El copolímero tenía un índice de acidez de 0,53 mg de KOH/g.

Copolímero V:

180,00 g de poliglicerol $n = 9,7$ (0,243 mol) se añadieron a un recipiente de agitación con conducción de N_2 y separador de agua y se reticularon con 24,75 g de ácido graso de coco ($C_{8/18}$) (0,121 mol), alcanzándose al cabo de 5 horas y una temperatura de esterificación de 215°C un índice de acidez de 0,14 mg de KOH/g. A continuación, se añadieron 4,03 g de ácido ftálico y se reticularon durante dos horas a 215°C. El producto de reacción era transparente y homogéneo.

Preparación de formulaciones de ensayo que contienen los copolímeros I a V

Se prepararon formulaciones de ensayo con en cada caso 200 g, 300 g y 500 g de glifosato y en cada caso 600 g de los copolímeros I a V en 300 l de agua. Los datos del peso se refieren a 100% de principio activo y 100% de adyuvante. Una cantidad de formulación correspondiente a la proporción de 300 l/ha se aplicó en un invernadero sobre las especies vegetales *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Sesbania exaltata* (SEBEX), *Pharbitis purpurea* (PHBPU), *Galium aparine* (GALAP), *Amaranthus retroflexus* (AMARE) y *Echinochloa crus-galli* (ECHCG) y al cabo de 21 días a 20°C se valoró el crecimiento de las plantas según una escala de medida de %.

0% representa ningún efecto y 100% representa una muerte completa de las especies vegetales. La influencia de los copolímeros I a V sobre el efecto herbicida de glifosato se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Influencia de los copolímeros I - V sobre el efecto herbicida de glifosato

Glifosato (g/ha)	Copolímeros	SEBEX	AMARE	GALAP	ABUTH	ECHCG	PHBPU	Total
200	-	10	20	5	0	15	10	10
300	-	15	45	20	10	20	20	22
500	-	30	65	40	15	40	40	38
200	I	75	80	25	20	70	45	53
300	I	85	85	50	55	85	65	70
500	I	95	90	75	75	90	85	85
200	II	35	70	45	25	65	30	45
300	II	50	85	70	50	80	55	65
500	II	90	95	80	70	95	80	85
200	III	40	65	35	20	60	20	40
300	III	65	80	60	50	70	35	60
500	III	85	85	70	65	85	55	74
200	IV	45	70	55	30	45	30	46
300	IV	65	85	65	50	65	50	63
500	IV	95	90	70	65	90	80	82
200	V	35	70	25	15	50	35	38
300	V	50	85	45	40	75	65	60
500	V	60	95	70	65	90	95	79

Se reconoce que los copolímeros determinan un claro aumento del efecto herbicida de glifosatos.

REIVINDICACIONES

1.- Preparados plaguicidas que contienen al menos un copolímero, que se pueden obtener mediante copolimerización de

a) glicerol

5 b) al menos un ácido dicarboxílico y

c) al menos un ácido monocarboxílico c) conforme a la fórmula (I)

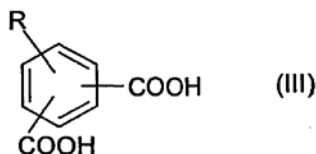


10 en donde R^1 representa alquilo (C_5-C_{29}); alqueniilo (C_7-C_{29}); fenilo o naftilo, caracterizados porque los copolímeros contienen 19,9 a 99% en peso del componente a), 0,1 a 30% en peso del componente b) y 0,9 a 80% en peso del componente c), y en el caso de los preparados plaguicidas se trata de preparados SL (líquidos solubles) o preparados SC (concentrados en suspensión).

15 2.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 1, caracterizados porque en el caso del ácido dicarboxílico b) se trata de ácido oxálico; un ácido dicarboxílico de acuerdo con la fórmula (II)



20 y/o un ácido dicarboxílico de acuerdo con la fórmula (III),



en donde

R^2 representa un puente de alquileo (C_1-C_{40}) o un puente de alqueniilo (C_2-C_{20}), y

25 R representa uno o varios radicales elegidos de H, alquilo (C_1-C_{20}), alqueniilo (C_2-C_{20}), fenilo, bencilo, halógeno, $-NO_2$, alcoxi (C_1-C_6), $-CHO$ o $-CO$ (alquilo (C_1-C_6)).

3.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 2, caracterizados porque en el caso del ácido dicarboxílico b) se trata de ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido iso-ftálico y/o ácido tereftálico.

30 4.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 3, caracterizados porque en el caso del ácido dicarboxílico b) se trata de ácido ftálico, ácido iso-ftálico y/o ácido tereftálico.

35 5.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque en el caso del ácido monocarboxílico c) se trata de ácidos grasos o mezclas de los mismos.

6.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 5, caracterizados porque en el caso del ácido monocarboxílico c) se trata de ácido de coco y/o ácido graso de sebo.

40 7.- Preparados plaguicidas según las reivindicaciones 4 y 6, caracterizados porque en el caso del ácido dicarboxílico b) se trata de ácido ftálico, y en el caso del ácido monocarboxílico c) se trata de ácido graso de coco.

8.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque los copolímeros contienen 1 a 10% en peso del componente b).

45 9.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque los copolímeros poseen un índice de OH de 400 a 1000 mg de KOH/g.

50 10.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque la viscosidad de los copolímeros a 60°C asciende a 1000 hasta 35000 mPas.

55 11.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque en el caso de la copolimerización primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol y, a continuación, se copolimerizan el poliglicerol y una mezcla a base del componente ácido dicarboxílico b) y el componente ácido monocarboxílico c).

- 12.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol, luego se copolimeriza el componente ácido dicarboxílico b) y, a continuación, se copolimeriza el componente ácido monocarboxílico c).
- 5 13.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque primero se polimeriza el componente glicerol a) para formar poliglicerol, luego se copolimeriza el componente ácido monocarboxílico c) y, a continuación, se copolimeriza el componente ácido dicarboxílico b).
- 10 14.- Preparados plaguicidas según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque en el caso de los plaguicidas se trata de herbicidas, insecticidas, fungicidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas o rodenticidas.
- 15 15.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 14, caracterizados porque en el caso de los plaguicidas se trata de herbicidas.
- 15 16.- Preparados plaguicidas según la reivindicación 15, caracterizados porque en el caso de los herbicidas se trata de glifosato, sus sales y/o derivados.
- 20 17.- Procedimiento para aumentar la actividad biológica de plaguicidas, caracterizado porque los plaguicidas se emplean en forma de preparados plaguicidas de manera correspondiente a al menos una de las reivindicaciones 1 a 16.