

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 050**

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 07725966 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2034824**

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:

11.10.2013

73 Titular/es:

**BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:

**BAUR, PETER;
AULER, THOMAS;
DECKWER, ROLAND y
GIESSLER, STEPHANIE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 425 050 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

- 5 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 como agentes fitoprotectores solubles en agua o parcialmente solubles en agua, en particular formulaciones de sustancias activas como agentes fitoprotectores 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.
- 10 El documento WO-A-2005117583 describe composiciones que contienen las sustancias activas como (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat así como tensioactivos como, por ejemplo, sulfatos de oxialquilenol C₁₋₉, preferiblemente genapol LRO.
- 15 Se conocen formulaciones acuosas de glufosinato-amonio, por ejemplo, a partir de los documentos EP-A-0048436, EP-A-00336151, WO-A-0207519 y EP-A-1093722. En este contexto se usan preferentemente alquilétersulfatos con unas longitudes de las cadenas de alquilo de C₁₂-C₁₆, con 1 a 10 unidades de etileno, 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 alquilétersulfatos 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 alquilétersulfatos. También las sustancias con carácter de disolventes, tales como poliéterglicoles, glicerol, aceites minerales, concentrados de aceites minerales, polímeros, tampones y otras sustancias, no se distinguen por un efecto comparable.
- 20 A causa de los alquilétersulfatos de C₁₂-C₁₆ 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.
- 25 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 fitoprotectores en los equipos de proyección.
- 30 De acuerdo con el documento EP-A-0407874 se han propuesto, para agentes fitoprotectores líquidos acuosos, unos agentes antiespumantes eficaces seleccionados entre el conjunto formado por los ácidos perfluoro-alquil-fosfónicos o -alquil-fosfónicos. Tales agentes antiespumantes (p.ej. el ©Fluowet PP de Clanant) se distinguen por un alto efecto antiespumante en el caso de 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 fitoprotectores formulados.
- 35 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.
- 40 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 como agentes fitoprotectores tales como glufosinato o fertilizantes, con buenas propiedades técnicas de aplicaciones, por ejemplo una buena estabilidad en almacenamiento y una actividad biológica uniforme y alta.
- 45 Son objeto de la invención preparaciones de productos agroquímicos, de manera preferida preparaciones acuosas líquidas de productos agroquímicos tales como sustancias activas como agentes fitoprotectores y/o fertilizantes, caracterizadas porque ellas contienen
- (a) uno o varios productos agroquímicos solubles en agua o parcialmente solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- 50 (b) dado el caso uno o varios productos agroquímicos insolubles en agua o ampliamente insolubles en agua, de manera preferida sustancias activas como agentes fitoprotectores y/o fertilizantes, (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en el resto alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi en la parte de éter, de manera preferida con un grupo (poli) alquilenoxi que tiene de 1 a 20 unidades de alquilenoxi de C₁-C₄, iguales o diferentes, que contienen un grupo etileno esterificado con el grupo sulfato, situado en un extremo,

(d) dado el caso agentes tensioactivos aniónicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,

(e) dado el caso agua, y

(f) dado el caso otros agentes coadyuvantes de formulación usuales.

- 5 caracterizadas porque el componente (a) se trata de uno o varios principios activos del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat.

Las formulaciones que contienen antiespumantes son adecuadas para sustancias activas del tipo (a) tomadas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat, diquat, en particular glufosinato-amonio.

Son adecuadas también la combinación de sustancias activas del tipo (a).

- 10 Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden contener, además de esto, también sustancias activas del tipo (b), que son ampliamente insolubles en agua, por ejemplo herbicidas del grupo de difenil-éteres tales como oxifluorofeno, carbamatos, tiocarbamatos, compuestos de trifenil-estaño y tributil-estaño, halógeno-acetanilidas, derivados de ácidos fenoxifenoxialcanocarboxílicos así como derivados de ácidos heteroariloxifenoxialcanocarboxílicos, tales como ésteres de ácidos quinoliloxi-, quinoxaliloxi-, piridiloxi-,
15 benzoxazoliloxi- y benzotiazoliloxi-fenoxialcanocarboxílicos, por ejemplo diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo o fenoxaprop-P-etilo. Por el concepto de "ampliamente insolubles en agua" se entiende en este contexto el hecho de que en caldos acuosos para proyectar está disuelto por regla general menos de 1 por ciento en peso, de manera preferida menos de 0,5 % en peso, en particular menos de 0,1 por ciento en peso de la sustancia activa, referido al peso de la sustancia activa en el caldo para proyectar, y ciertamente de manera preferida en el caso de las
20 concentraciones usuales en la práctica de las sustancias activas.

Se prefieren en este contexto las sustancias activas que poseen en agua una solubilidad de menos que 10 mg de sustancia activa por litro de agua, de manera preferida de menos que 2 mg de sustancia activa por litro de agua.

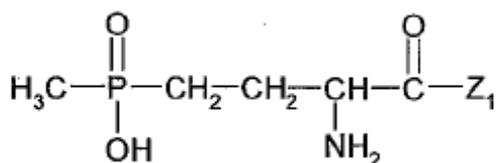
- También entran en consideración sustancias activas insolubles correspondientes, procedentes de clases de sustancias, que normalmente contienen sustancias activas con diferentes solubilidades, p.ej. sustancias activas
25 tomadas entre el conjunto formado por los derivados de ciclohexanodiona, las imidazolinonas, los derivados de ácidos pirimidiloxi-piridina-carboxílicos, los derivados de ácidos pihmidiloxi-benzoicos, las sulfonil-ureas, los derivados de triazolopirimidina-sulfonamidas, así como los ésteres de ácidos S-(N-aril-N-alkil-carbamóilmetil)-ditiófosfóricos.

- Las denominaciones abreviadas mencionadas para sustancias activas ("nombres comunes") tales como glufosinato, glifosato, oxifluorofeno, diclofop-metilo, fenoxaprop-(P)-etilo, son conocidas para un experto en la especialidad; véase
30 p.ej. el "The Pesticide Manual" [El Manual de los Plaguicidas], British Crop Protection Council, ediciones 13a o 14a de 2003 o respectivamente 2006; o el "The Compendium of Pesticide Common Names" [El Compendio de Nombres Comunes de Plaguicidas] (que se puede consultar, entre otros lugares, en el Internet) las denominaciones abarcan en este contexto los conocidos derivados tales como sales de glufosinato y glifosato, en particular las formas usuales
35 en el comercio.

De manera correspondiente, también pueden entrar en consideración sustancias activas del grupo de los antidotos, los reguladores del crecimiento, los insecticidas y los fungicidas como componente (b).

- Las índoles de las sustancias activas usadas de los tipos (a) y (b) determinan el sector de uso de las formulaciones agroquímicas, de manera preferida agentes fitoprotectores o agentes fertilizantes. Por ejemplo, muchos de los
40 agentes fitoprotectores están orientados al control o a la represión de organismos dañinos. En el caso de herbicidas, las plantas indeseadas son el tipo de los organismos dañinos que se pueden reprimir mediante la aplicación de los agentes fitoprotectores o de las formulaciones agroquímicas; en el caso de insecticidas, se trata de insectos dañinos y en el caso de los fungicidas, se trata de hongos dañinos. En este contexto entran en consideración también mezclas de los agentes y, por lo tanto, combinaciones de las orientaciones de uso.

- 45 Se prefieren las formulaciones con sustancias activas del tipo (a) seleccionadas del grupo que contiene uno o varios compuestos de la fórmula (1) o sus sales,



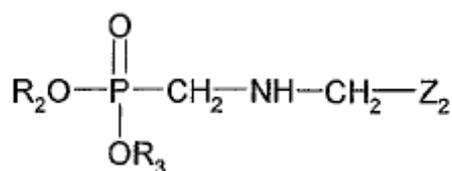
en la que

Z₁ significa un radical de la fórmula -OM,

y en este contexto

M significa = H o un catión que forma una sal,

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



en la que

Z₂ significa un radical de la fórmula CO₂R₁, en el que R₁ = Q o un catión que forma una sal, y en tal caso Q = H, y R₂, R₃ en cada caso independientemente uno de otro, significan H, o un catión que forma una sal.

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

15 ♦ Glufosinato y su sal de amonio en forma racémica, es decir el ácido 2-amino-4- [hidroxi(metil)fosfinoíl]-butanoico o respectivamente sus sales, tales como la sal de amonio o la sal de sodio,

♦ el enantiómero L de glufosinato y sus sales, tales como la sal de amonio o la sal de sodio,

20 El racemato de glufosinato-amonio se esparce a solas usualmente en unas dosificaciones, que están situadas entre 200 y 1.000 g de i.a./ha (= gramos de sustancia activa por hectárea). El glufosinato-amonio es eficaz en estas dosificaciones, sobre todo, cuando es recibido a través de las partes verdes de las plantas; véase el "The Pesticide Manual" ediciones 13^a o 14^a, British Crop Protection Council de 2003 o respectivamente 2006. El glufosinato-amonio se emplea predominantemente para la represión de malas hierbas y malezas en cultivos de plantaciones y en un terreno no cultivado así como, mediante técnicas especiales de aplicación, también para la represión entre hileras en cultivos en superficies agrícolas tales como los de maíz, algodón, etc. Tiene una importancia creciente también el empleo en cultivos transgénicos, que son resistentes o tolerantes frente a la sustancia activa, p.ej. en cultivos tolerantes frente al glufosinato, tales como colza ©LibertyLink, maíz ©LibertyLink o algodón ©LibertyLink.

25 En el caso de los compuestos de la fórmula (2) se trata de una N-(fosfonoalquil)-glicina y por consiguiente de derivados del aminoácido glicina. Las propiedades herbicidas de la N-(fosfonometil)-glicina ("glifosato") se describen p.ej. en el documento de patente de los EE.UU. N° 3799758.

30 Por regla general, el glifosato se usa en formulaciones fitoprotectoras en forma de sales solubles en agua, siendo de importancia en conexión con la presente invención, sobre todo, la sal de isopropilamonio; véase "The Pesticide Manual" ediciones 13^a o 14^a, British Crop Protection Council de 2003 o respectivamente 2006. El glifosato-isopropilamonio es empleado, de modo similar al glufosinato-amonio, para la represión de malezas y malas hierbas en cultivos de plantaciones y en un terreno no cultivado. Tiene importancia creciente también el empleo en cultivos transgénicos, que son resistentes o tolerantes frente a la sustancia activa, por ejemplo p.ej. en cultivos tolerantes frente al glifosato tales como maíz ©Roundup-Ready, soja ©Roundup-Ready, colza ©Roundup-Ready y algodón ©Roundup-Ready.

40 El componente (c) de acuerdo con la invención se refiere a alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi, de manera preferida con 1 a 12 unidades de alquilenoxi en la parte de éter, designándose con el concepto de alquilétersulfatos a compuestos tomados del grupo de los alquil (de C₁-C₉)-(poli)glicoléter-sulfatos, por regla general con un grupo sulfato situado en un extremo.

45 El grupo (poli)alquilenoxi puede contener unidades de alquilenoxi iguales o diferentes, por ejemplo unidades de alquilenoxi de CrC4 tales como 1,2-etilenoxi [-CH₂CH₂-O-], brevemente designado también como "grupo etilenoxi" o "OE", 1,2-propilenoxi [-CH(CH₃)CH₂-O-], 2,3-propilenoxi [-CH₂CH(CH₃)-O-], 1,2-butilenoxi [-CH₂CH(C₂H₅)-O-], 2,3-butilenoxi [-CH(CH₃)CH(CH₃)-O-], 3,4-butilenoxi [-CH(C₂H₅)CH₂-O-], 1,1-dimetil-1,2-etilenoxi [-C(CH₃)₂CH₂-O-] y 2,2-dimetil-1,2-etilenoxi [-CH₂C(CH₃)₂-O-].

Se prefieren en este contexto grupos (poli)alquilenoxi, que contienen situado en un extremo un grupo 1,2-etilenoxi

esterificado con el grupo sulfato, es decir la última unidad de alquilenoxi en el grupo poli(alquilenoxi), que lleva el grupo sulfato, es de manera preferida una unidad de OE.

Se prefieren especialmente como componente (c) alquil (de C₁C₉)-(poli)etilenglicol-éter-sulfatos con 1 a 20 OE, de manera preferida 1 a 10 OE.

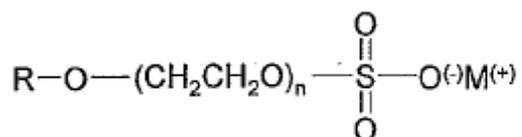
- 5 Los radicales alquilo en el grupo alquilo (de C_i-C₉) pueden ser lineales o ramificados en el caso de grupos con 3 o más átomos de C.

Los alquilétersulfatos constituyen agentes tensioactivos aniónicos. Los iones de signo contrario en estos compuestos aniónicos pueden ser en este caso, por regla general, todos los cationes que se pueden emplear en la agricultura, por ejemplo cationes de metales alcalinos tales como los de sodio o potasio, cationes de metales alcalino-térreos, tales como los de magnesio o calcio, iones de amonio o iones de amonio sustituidos con radicales orgánicos, tales como los de alquilamonio, diaquilamonio, triquilamonio, p.ej. trimetilamonio, isopropilamonio. También entran en consideración otros grupos catiónicos tales como el ion de trimesio (conocido a partir del sulfosato) o iones de amonio alcoxilados.

Alquilétersulfatos apropiados son, por ejemplo,

- 15 metil(poli)glicolétersulfato, etil(poli)glicolétersulfato, propil(poli)glicolétersulfato, tal como n-propil- o isopropil(poli)glicolétersulfato, butil(poli)glicolétersulfato, tal como n-butil-, isobutil-, sec.-butil- o terc.-butil - (poli)glicoléter sulfato, pentil(poli)glicoléter sulfato, tal como n-pentil- o isopentil(poli)glicolétersulfato, hexil(poli)glicolétersulfato, tal como n-hexil-, 1-metil-pentil- o isohexil-(poli)glicolétersulfato, heptil(poli)glicolétersulfato, tal como n-heptil- o 1-metilhexil(poli)glicolétersulfato, octil(poli)glicolétersulfato, tal como n-octil-, isooctil- o 2-etil-hexil(poli)glicolétersulfato, y nonil(poli)glicolétersulfato, tal como n-nonil(poli)glicolétersulfato, estando contenidas en cada caso ciertas partes de (poli)glicoléter con 1 a 20 unidades de alquilenglicol y siendo preferidos en este caso los grupos (poli)alquilenglicol mencionados de manera preferente. Se prefieren además las partes de (poli)glicoléter a base de 1 a 10 unidades de etilenoxi (más exactamente unidades de 1,2-etífenoxi). Los iones de signo contrario son preferiblemente los iones de sodio, potasio y amonio. Ejemplos especiales de componentes (c) se exponen en la siguiente Tabla A1:

En la Tabla A1 se exponen alquil-(poli)etilenglicol-éter-sulfatos de la fórmula (A1),



en la que R significa un grupo alquilo,

- 30 N es un número entero de 1 a 10, que significa el número de los grupos etilenoxi en el puente de (poli)etilenoxi, y M⁽⁺⁾ significa un catión, de manera preferida H⁽⁺⁾ o un ion metálico o un ion de amonio, siendo indicados los R y n del respectivo compuesto exactamente en el nombre del compuesto.

Tabla A1: etilenglicolétersulfatos especiales

- metil-etilenglicolétersulfato,
 metil-dietilenglicolétersulfato,
 35 metil-trietilenglicolétersulfato,
 metil-tetraetilenglicolétersulfato,
 metil-pentaetilenglicolétersulfato,
 metil-hexaetilenglicolétersulfato,
 metil-heptaetilenglicolétersulfato,
 40 metil-octaetilenglicolétersulfato,
 metil-nonaetilenglicolétersulfato,
 metil-decaetilenglicolétersulfato,
 etil-etilenglicolétersulfato,

- etil-dietilenglicoléter sulfato,
- etil-trietilenglicoléter sulfato,
- etil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- etil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- 5 etil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- etil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- etil-octaetilenglicoléter sulfato,
- etil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- etil-decaetilenglicoléter sulfato,
- 10 n-propil-etilenglicoléter sulfato,
- n-propil-dietilenglicoléter sulfato,
- n-propil-trietilenglicoléter sulfato,
- n-propil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- n-propil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- 15 n-propil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- n-propil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- n-propil-octaetilenglicoléter sulfato,
- n-propil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- n-propil-decaetilenglicoléter sulfato,
- 20 isopropil-etilenglicoléter sulfato,
- isopropil-dietilenglicoléter sulfato,
- isopropil-trietilenglicoléter sulfato,
- isopropil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- isopropil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- 25 isopropil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- isopropil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- isopropil-octaetilenglicoléter sulfato,
- isopropil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- isopropil-decaetilenglicoléter sulfato,
- 30 n-butil-etilenglicoléter sulfato,
- n-butil-dietilenglicoléter sulfato,
- n-butil-trietilenglicoléter sulfato,
- n-butil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- n-butil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- 35 n-butil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- n-butil-heptaetilenglicoléter sulfato,

- n-butil-octaetilenglicoléterulfato,
- n-butil-nonaetilenglicoléterulfato,
- n-butil-decaetilenglicoléterulfato,
- isobutil-etilenglicoléterulfato,
- 5 isobutil-dietilenglicoléterulfato,
- isobutil-trietilenglicoléterulfato,
- isobutil-tetraetilenglicoléterulfato,
- isobutil-pentaetilenglicoléterulfato,
- isobutil-hexaetilenglicoléterulfato,
- 10 isobutil-heptaetilenglicoléterulfato,
- isobutil-octaetilenglicoléterulfato,
- isobutil-nonaetilenglicoléterulfato,
- isobutil-decaetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-etilenglicoléterulfato,
- 15 sec-butil-dietilenglicoléterulfato,
- sec-butil-trietilenglicoléterulfato,
- sec-butil-tetraetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-pentaetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-hexaetilenglicoléterulfato,
- 20 sec-butil-heptaetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-octaetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-nonaetilenglicoléterulfato,
- sec-butil-decaetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-etilenglicoléterulfato,
- 25 terc-butil-dietilenglicoléterulfato,
- terc-butil-trietilenglicoléterulfato,
- terc-butil-tetraetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-pentaetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-hexaetilenglicoléterulfato,
- 30 terc-butil-heptaetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-octaetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-nonaetilenglicoléterulfato,
- terc-butil-decaetilenglicoléterulfato,
- n-pentil-etilenglicoléterulfato,
- 35 n-pentil-dietilenglicoléterulfato,
- n-pentil-trietilenglicoléterulfato,

- n-pentil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- n-pentil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- n-pentil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- n-pentil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- 5 n-pentil-octaetilenglicoléter sulfato,
- n-pentil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- n-pentil-decaetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-etilenglicoléter sulfato,
- isopentil-dietilenglicoléter sulfato,
- 10 isopentil-trietilenglicoléter sulfato,
- isopentil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- 15 isopentil-octaetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- isopentil-decaetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-etilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-dietilenglicoléter sulfato,
- 20 n-hexil-trietilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- 25 n-hexil-octaetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-nonaetilenglicoléter sulfato,
- n-hexil-decaetilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-etilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-dietilenglicoléter sulfato,
- 30 n-heptil-trietilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-tetraetilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-pentaetilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-hexaetilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-heptaetilenglicoléter sulfato,
- 35 n-heptil-octaetilenglicoléter sulfato,
- n-heptil-nonaetilenglicoléter sulfato,

- n-heptil-decaetilenglicolétersulfato,
n-octil-etilenglicolétersulfato,
n-octil-dietilenglicolétersulfato,
n-octil-trietilenglicolétersulfato,
5 n-octil-tetraetilenglicolétersulfato,
n-octil-pentaetilenglicolétersulfato,
n-octil-hexaetilenglicolétersulfato,
n-octil-heptaetilenglicolétersulfato,
n-octil-octaetilenglicolétersulfato,
10 n-octil-nonaetilenglicolétersulfato,
n-octil-decaetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-etilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-dietilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-trietilenglicolétersulfato,
15 2-etil-hexil-tetraetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-pentaetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-hexaetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-heptaetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-octaetilenglicolétersulfato,
20 2-etil-hexil-nonaetilenglicolétersulfato,
2-etil-hexil-decaetilenglicolétersulfato,
n-nonil-etilenglicolétersulfato,
n-nonil-dietilenglicolétersulfato,
n-nonil-trietilenglicolétersulfato,
25 n-nonil-tetraetilenglicolétersulfato,
n-nonil-pentaetilenglicolétersulfato,
n-nonil-hexaetilenglicolétersulfato,
n-nonil-heptaetilenglicolétersulfato,
n-nonil-octaetilenglicolétersulfato,
30 n-nonil-nonaetilenglicolétersulfato,
n-nonil-decaetilenglicolétersulfato,

siendo preferidas en cada caso sus sales arbitrarias y sus mezclas, entrando en consideración de manera más aún preferida sus sales de metales alcalinos con $M(+)$ = un catión de un metal alcalino, o sales de amonio con preferiblemente con $M^+ = NH_4^+$ como ion de signo contrario, y siendo preferidas especialmente sus sales de sodio, sales de potasio o sales de amonio, en particular sus sales de sodio.

Las sales especiales proporcionan entonces una lista de compuestos individuales correspondientes a la Tabla A1, proporcionando por finalidades de referencia las sales de sodio una Tabla A2 (que no se repite en particular) que corresponde a la Tabla A1, proporcionando las sales de potasio una Tabla A3 que corresponde a la Tabla A1 y proporcionando las sales de amonio una Tabla A4 que corresponde a la Tabla A1, exponiéndose en lugar de los étersulfatos la sal de sodio del étersulfato o respectivamente la sal de potasio del étersulfato o respectivamente la sal

de amonio del étersulfato.

Se prefieren especialmente también mezclas de sales de sodio y de potasio y/o de amonio de los étersulfatos de las mencionadas Tablas A2, A3 y A4.

- 5 De los mencionados aditivos (c) son preferidos los compuestos con 4 a 8 átomos de C, en particular con 6 a 8 átomos de C en el radical alquilo y con 1 a 10 unidades de etilenoxi. Se prefieren también los aditivos con radicales alquilo lineales.

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

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

- 15 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:

- 20 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 étercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y de sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y metales alcalino-térreos) y orgánicas (p.ej. sobre la base de aminas o aicanolaminas) tales como Genapol®LRO, marcas de Sandopan®, marcas de Hostaphat/Hordaphos® de Clariant,

- 25 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);

d1-3) derivados aniónicos de aductos con óxidos de alquilenos de alcoholes de C₁-C₉ 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 aicanolaminas), siempre y cuando que sus estructuras no caigan dentro de la definición de los alquilétersulfatos del componente (c);

- 30 d1-4) derivados aniónicos de compuestos alcoxilados de ácidos grasos en forma de étercarboxilatos, 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);

- 35 Agentes tensioactivos aniónicamente activos preferidos son alquilpoliglicolétersulfatos, en particular un (alcohol graso)-dietilenglicol-étersulfato (p.ej. Genapol LRO®, de Clariant), o alquilpoliglicolétercarboxilatos (p.ej. 2-(isotridecilo-xi-polietilenoxi)-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:

- 40 d2-1) aductos con óxidos de alquilenos de aminas grasas, compuestos cuaternarios de amonio con 8 a 22 átomos de carbono (de C₈-C₂₂) 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:

- 45 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 Marlipal®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;

- 50 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 alquinoles, tales como las marcas Surfynol® de Air Products; derivados de azúcares tales como amino- y amido- azúcares de Clariant;

d3-5) glucitales de Clariant;

- 5 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;

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

- 15 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,

- 20 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 alquileo sobre la base de polioles, tales como las marcas Polygiykol® de Clariant,

d3-14) poliglicéridos activos interfacialmente y sus derivados, de Clariant,

d3-15) alquilpolisacáridos y sus mezclas tales como por ejemplo de la serie ©Atplus de Uniqema, preferiblemente Atplus 435,

- 25 d3-16) alquilpoliglicósidos en forma de las marcas APG® de Henkel, por ejemplo ©Plantaren APG 225 (glucósido de alcoholes grasos de C₈-G₁₀),

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

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

- 30 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 C₈-C₁₀, tales como ©Glucopon 225 DK y ©Glucopon 215 CSUP (de Cognis).

- 35 Las preparaciones de acuerdo con la invención pueden contener como componente (e) dado el caso agua. Se prefieren formulaciones acuosas concentradas líquidas, aptas para el almacenamiento. También los caldos acuosos para proyectar, prestos para el uso, han de considerarse como formulaciones de acuerdo con la invención.

Son asimismo de acuerdo con la invención ciertas formulaciones exentas de agua (anhidras) o pobres en agua, tales como agentes para espolvorear o granulados, o concentrados emulsionables, que en primer lugar, para la aplicación, son diluidos con agua para formar caldos para proyectar.

- 40 Las preparaciones de acuerdo con la invención contienen como componente (f) dado el caso otros usuales agentes coadyuvantes de formulación, 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.

- 45 Agentes 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.; preferidos agentes coadyuvantes de formulación (f) son

♦ 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®.

5 Son posibles como componente (f), por ejemplo, disolventes orgánicos o disolventes inorgánicos o mezclas de los mismos. Por regla general, ellos 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.

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

- 10 ◆ 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.

15 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,
- 20 ◆ 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 (©Halicomide) y N-alquil-pirrolidonas;
- 25 ◆ cetonas como acetona;
- ◆ ésteres sobre la base de glicerol y de ácidos carboxílicos, tales como mono-, di- y tri-acetato de glicerol,
- ◆ 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;
- 30 ◆ nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo;
- ◆ sulfóxidos y sulfonas, tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano.

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.

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

40 Los agentes 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.

45

Es objeto de la invención también el uso de los alquilétersulfatos con 6 a 8 átomos de C en el radical alquilo y 1 a 10 unidades de etileno, dado el caso en combinación con otros agentes tensioactivos, como aditivos pobres en espuma para el refuerzo del efecto de productos agroquímicos, (a) seleccionándose los productos agroquímicos del grupo constituido por (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat y fertilizantes. 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. En este contexto son las sustancias activas las sustancias activas (a) anteriormente citadas.

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 depósito (en inglés tank-mix).

A causa de sus propiedades de actividad superficial (tensioactivas) los alquilétersulfatos (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 alquilétersulfatos 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.

La cantidad del alquilétersulfato en las preparaciones se escoge convenientemente de tal manera que, al formular los caldos para proyectar, resulta un caído para proyectar que no forma espuma o que forma 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.

La relación de pesos de la sustancia activa (a) (referida a 100 % de sustancia activa) al alquilétersulfato (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 como agentes fitoprotectores del tipo de sales, tales como glufosinato-amonio, que contienen

(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 como agentes fitoprotectores o fertilizantes, (sustancias activas del tipo (a)), caracterizadas porque el componente (a) se trata de una o varias sustancias activas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat,

(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 como agentes fitoprotectores o fertilizantes, (sustancias activas del tipo (b)),

(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 alquilétersulfatos 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,

(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

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

"% 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.

Las formulaciones líquidas de acuerdo con la invención se pueden preparar según procedimientos usuales en principio, es decir por mezcladura de los componentes mediando agitación y sacudimiento, o mediante

procedimientos de mezcladura estática. Las formulaciones líquidas obtenidas son estables y bien aptas para el almacenamiento.

5 Se han encontrado 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 fitoprotectores o de agentes fertilizantes, o para la preparación de mezclas en depósito con productos agroquímicos, de manera preferida formulaciones de sustancias activas como agentes fitoprotectores o agentes fertilizantes, o también se pueden aplicar por separado, al mismo tiempo o de manera consecutiva con la aplicación de sustancias activas (a) caracterizadas porque el componente (a) se trata de una o varias sustancias activas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat, pudiendo tratarse sobre las plantas o sobre el suelo, sobre o dentro del que crecen las plantas.

Tales formulaciones de adyuvantes están caracterizadas porque contienen

(c) alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi en la parte de éter,

(d) dado el caso agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,

15 (e) agua, y

(f) dado el caso otros usuales agentes coadyuvantes de formulación, estando definidos los componentes (c), (d), (e) y (f) como en el caso de las formulaciones de agentes fitoprotectores que contienen las sustancias activas arriba mencionadas.

Preferidas formulaciones de adyuvantes líquidas contienen

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

25 (d) de 0 a 50 % en peso, preferiblemente de 0 a 30 % en peso, en particular de 1 a 25 % en peso, de manera muy especial 5 – 20 % en peso de agentes tensioactivos aniónicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,

(e) de 0,1 a 99,9 % en peso, de manera más aún preferida de 0,1 a 95 % en peso, preferiblemente de 5 a 90 % en peso, preferiblemente de 10 a 75 % de agua,

(f1) de 0 a 60 % en peso, preferiblemente de 0 a 40 % en peso, en particular de 0 a 30 % en peso de disolventes orgánicos polares, y

30 (f) de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0 a 15 % en peso, de otros agentes coadyuvantes de formulación usuales.

35 Las formulaciones líquidas que contienen sustancias activas, o respectivamente las formulaciones de adyuvantes, son pobres en espuma y aptas para el almacenamiento. Ellas tienen por regla general en el caso de 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 depósito 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.

40 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.

45 En el caso de sustancias activas herbicidas (a) caracterizadas porque el componente (a) se trata de una o varias sustancias activas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat y (b) las formulaciones son muy bien apropiadas para la represión de una vegetación indeseada de plantas tanto en un terreno no cultivado como también en cultivos tolerantes.

50 En el caso de la aplicación de herbicidas selectivos como sustancias activas del tipo a) o de insecticidas, fungicidas o agentes fertilizantes, las formulaciones 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, habas 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.

5 En el caso de las sustancias activas a) se caracterizan porque el componente (a) se trata de una o varias sustancias activas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat, pudiendo usarse las preparaciones solas o en combinación con otras sustancias activas a) y/o con agentes fertilizantes en un terreno no cultivado, en bancales de plantas útiles y ornamentales o en cultivos tolerantes apropiados. En tal caso, junto a los mencionados cultivos de plantas útiles tolerantes, tales como los cultivos de ©LibertyLink o ©Roundup-Ready, para la producción de frutos del campo, son de interés también cultivos para superficies ornamentales y útiles, tales como céspedes (en inglés turf). Por ejemplo, las formulaciones de acuerdo con la invención con glufosinato(-amonio), con o sin fertilizantes, son apropiadas 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 para el glufosinato.

15 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 (de acuerdo con la invención)

Ejemplo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Sustancia activa ¹⁾ [% en peso]	15	25	15	25	15	25	25	25	25	25	25	25	25	25
AES (tipo ²⁾)	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 ³⁾ [% 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
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 alquilétersulfato, designando "C9" a la cadena de alquilo, es decir "AES del tipo C9" designa a una mezcla de nonilpolietilenglicolétersulfatos 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-poliglicolétersulfato;

3) "Agente humectante" designa al 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

Ejemplo N°	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Sustancia activa ¹⁾ [% en peso]	5	5	10	10	33	1	1	10	10	1	5	10
AES (tipo ²⁾)	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 ³⁾ [% en peso]	3	3	0	0	0	0	3	0	0	2	3	5
Disol. Org. ⁴⁾	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 acerca de la Tabla 1												

5 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.

10 Las formulaciones con alquilétersulfatos de la Tabla 1 y la Tabla 2, en comparación con las formulaciones en las que los alquilétersulfatos se habían reemplazado por un (alcohol graso C₁₂/C₁₄)-dietilenglicolétersulfato, 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 alquilétersulfato 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 C₁₂/C₁₄)-dietilenglicolétersulfato como AES, después de 3 min así como también después de 10 min, tenía un volumen máximo de espuma de 100 ml.

20 El (alcohol graso C₁₂/C₁₄)-dietilenglicolétersulfato 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 alquilétersulfatos 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 C₁₂/C₁₄)-dietilenglicolétersulfato 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 alquilétersulfatos 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

25 1) Uso con glufosinato para el control de malezas

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 control de malas hierbas

5 Las formulaciones de acuerdo con las Tablas 1 y 2 se diluyeron con agua, de modo tal A 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 procedentes de las columnas 1 a 8 de la Tabla 1 y de las columnas 1 a 9, en comparación con un (alcohol graso C₁₂/C₁₄)-dietilenglicoléter sulfato 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

15 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 alquiléter sulfatos de acuerdo con la invención.

4) Captación de insecticidas

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

REIVINDICACIONES

1. Preparaciones pobres en espuma de productos agroquímicos, que contienen
- (a) uno o varios productos agroquímicos solubles o parcialmente solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- 5 (b) dado el caso uno o varios productos agroquímicos insolubles o ampliamente insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi en la parte de éter,
- (d) dado el caso agentes tensioactivos aniómicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- 10 (e) dado el caso agua, y
- (f) dado el caso otros agentes coadyuvantes de formulación usuales.
- caracterizadas porque el componente (a) se trata de una o varias sustancias activas del grupo de (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diquat.
2. Preparaciones de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen
- 15 (a) del 1 al 40 % en peso de productos agroquímicos solubles o parcialmente solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- (b) del 0 al 40 % en peso de productos agroquímicos insolubles o ampliamente insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- 20 (c) del 0,1 al 99 % en peso de alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi,
- (d) del 0 al 25 % en peso de agentes tensioactivos aniómicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (e) del 0 al 95 % en peso de agua, y
- (f) del 0 al 50 % en peso de otros agentes coadyuvantes de formulación usuales.
- 25 3. Preparaciones de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque contienen
- (a) del 2 al 30 % en peso de productos agroquímicos solubles o parcialmente solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- (b) del 0 al 20 % en peso de productos agroquímicos insolubles o ampliamente insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- 30 (c) del 1 al 80 % en peso de alquilétersulfatos con 1 a 9 átomos de C en la cadena de alquilo y con 1 a 20 unidades de alquilenoxi,
- (d) del 0 al 20 % en peso de agentes tensioactivos aniómicamente activos, no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
- (e) del 5 al 85 % de agua, y
- 35 (f) del 0 al 20 % en peso de otros agentes coadyuvantes de formulación usuales.
4. Preparaciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque como componente (a) contienen glufosinato-amonio
5. Procedimiento para la preparación de una preparación definida de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se mezclan los componentes (a) hasta (f) y dado el caso otros componentes, que están
- 40 contenidos en la preparación
6. Uso de alquilétersulfatos con 6 a 8 átomos de C en el resto alquilo y con 1 a 10 unidades de etilenoxi, dado el caso en combinación con agentes tensioactivos, como aditivos pobres en espuma para el refuerzo del efecto de productos agroquímicos, que son solubles en agua o parcialmente solubles en agua, seleccionándose los productos agroquímicos del grupo constituido por (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat y diguat y fertilizantes.

- 5 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque como producto agroquímico se selecciona la sustancia activa glufosinato-amonio.
8. Procedimiento para combatir vegetación indeseada de plantas, caracterizado porque una cantidad eficaz de una preparación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene una o varias sustancias activas herbicidas (a) y dado el caso (b), se aplica, dado el caso después de haberla diluido con agua, sobre las plantas, las partes de plantas o la superficie cultivada.
- 10 9. Uso de preparaciones o formulaciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4 en la protección de las plantas.