

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 667**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/22** (2006.01)

**A01N 57/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2010 E 10003102 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2368433**

54 Título: **Composiciones biocidas que comprenden glicerol(éter)fosfatos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.07.2014**

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ANDERSON, TIMOTHY;  
KARLIK, DANIEL y  
BIGORRA LLOSAS, JOAQUIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 472 667 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**

Composiciones biocidas que comprenden glicerol(éter)fosfatos

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al área de los agroquímicos y se refiere a composiciones biocidas que comprenden glicerol(éter)fosfatos.

**Antecedentes de la invención**

10 Los biocidas, y en particular pesticidas tales como fungicidas, insecticidas y herbicidas, son agentes auxiliares importantes para la agricultura para proteger cultivos y para aumentar su calidad y producción recolectora. Dependiendo de las necesidades diversas y normalmente muy específicas, existe una magnitud de principios activos que muestran estructuras químicas y comportamientos muy diferentes. No obstante, se conoce bien en el estado de la técnica que sigue siendo difícil preparar composiciones sólidas o incluso líquidas de estos principios activos que muestren una estabilidad satisfactoria, especialmente si se almacenan a temperaturas muy bajas o elevadas durante un largo periodo. Además de la estabilidad de almacenamiento y la capacidad de preparar mezclas de tanque estables, la influencia de los aditivos y adyuvantes en el biorrendimiento es de elevada importancia. Su elección se rige por muchos parámetros adicionales, tales como facilidad de fabricación, un perfil toxicológico y ecotoxicológico bajo, su compatibilidad con formulaciones tales como concentrados emulsionables (EC), emulsiones de aceite en agua (EW), suspo-emulsiones (SE) y suspensiones concentradas en agua (SC) o en aceite (OD).

15 En este contexto se hace referencia al documento WO 2010/009820 que desvela sulfatos de alcoholes polihídricos, polioles, sacáridos y polisacáridos para aplicaciones agrícolas. Schwarzenbach et al. desvelan complejos alcalinotérricos de adenosintetrafosfato, glicerofosfato y fructosafosfato (Helvetica Chimica 40 (1957), páginas 1229-1231). El documento EP 0645962 B1 (Nanomura) desvela un aspersor para follaje con soluciones acuosas de metanol, conteniendo dicha solución opcionalmente glicina o glicerofosfatos. El documento EP 2130435 A1 (Cosmo Oil) se refiere específicamente a un agente para mejorar la resistencia alcalina de una planta, que se caracteriza porque contiene ácido 5-aminolevulínico, un derivado del mismo o una sal de cualquiera de ellos y, por ejemplo, una sal de hierro de un sulfato de glicerol.

20 El problema fundamental de la presente invención ha sido superar las desventajas del estado de la técnica. En particular el objeto ha sido proporcionar nuevos aditivos para composiciones agrícolas que satisfagan un perfil complejo de requerimientos de aplicación: propiedades adyuvantes para reforzar e incrementar el rendimiento de los biocidas en las composiciones, alta estabilidad de las composiciones también durante tiempos de almacenamiento más largos y a diferentes temperaturas de almacenamiento, compatibilidad con una amplia serie de biocidas, y bajo comportamiento de formación de espuma, y en particular alta capacidad para formar complejos con los cationes de agua dura.

**Descripción detallada de la invención**

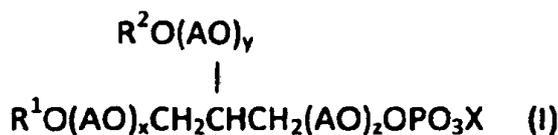
La presente invención se refiere a composiciones biocidas, que comprenden

- 35 (a) Glicerol(éter)fosfatos,  
 (b) Biocidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, fungicidas e insecticidas y opcionalmente  
 (c) Componentes oleaginosos y/o co-disolventes y/o  
 (d) Emulsionantes.

40 Sorprendentemente se ha observado que los glicerolfosfatos y glicerol éter sulfatos son tensioactivos de baja producción de espuma, que muestran alto rendimiento adyuvante y en particular representan agentes secuestrantes excelentes para cationes de agua dura. Los productos mejoran las propiedades de control de malas hierbas de muchas formulaciones biocidas acuosas, especialmente de glifosato, que contienen iones calcio y/o magnesio. Las composiciones que comprenden glicerol(éter) fosfatos también muestran una mejor estabilidad de almacenamiento cuando se comparan especialmente con etoxilatos de seboaminas.

**45 Glicerol(éter)fosfatos**

Los glicerolfosfatos y glicerol éter fosfatos se pueden obtener de acuerdo con procedimientos de química orgánica convencionales. Típicamente, el glicerol o aductos de óxido de alqueno con glicerol se hacen reaccionar con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o ácido polifosfórico para proporcionar mezclas estadísticas de mono-, di- y trifosfatos o éter fosfatos, que siguen la fórmula general (I)



En la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo (PO<sub>3</sub>X), AO significa una unidad de un óxido de etileno, un óxido de propileno, un óxido de butileno o mezclas de los mismos, X representa hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio o glucamonio y la suma (x+y+z) representa cero o un número entero de 1 a 50. La proporción de mono/di/trifosfatos depende principalmente de las condiciones de reacción y de las proporciones estequiométricas. Típicamente la proporción mono/di/tri es 1:(1-5):(1-5). En una primera realización preferida dichos glicerol(éter)fosfatos representan sales de sodio, potasio o en particular sales de amonio. En otra realización preferida los glicerol éter fosfatos comprenden de 1 a 50, preferentemente de 2 a 30 y más preferentemente de 5 a 20 moles de unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo en el resto glicerol. En particular los preferidos son glicerol polietilenglicol éter fosfatos, glicerol polipropilenglicol éter fosfatos y glicerol polietilen/propilenglicol éter fosfatos, mostrando los últimos una distribución en bloque o aleatoria de los grupos de óxido de alquileo.

### **Biocidas**

Un biocida, denominado también agente bio-activo (componente b) en el contexto de la presente invención es un agente protector de plantas, más particularmente, es una sustancia química capaz de destruir diferentes formas de organismos vivos que se utiliza en campos tales como medicina, agricultura, silvicultura y en el control de mosquitos. En el grupo de biocidas también se incluyen los denominados reguladores del crecimiento de plantas. Normalmente, los biocidas se dividen en dos sub-grupos:

- pesticidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y rodenticidas (en el presente documento, The Pesticide Manual, 14<sup>a</sup> Edición, BCPC 2006, incluido como referencia, proporciona información sobre los modos de acción individuales de principios activos), y
- antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

También pueden añadirse biocidas a otros materiales (típicamente líquidos) para proteger el material contra la infestación y el crecimiento biológicos. Por ejemplo, determinados tipos de compuestos de amonio cuaternario (cuats) pueden añadirse al agua de piscina o a sistemas de aguas industriales para actuar como un alguicida, protegiendo el agua de la infestación y el crecimiento de algas.

#### **a) Pesticidas**

La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (EPA) define un pesticida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga". Un pesticida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o una bacteria) usado contra plagas incluyendo insectos, fitopatógenos, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (ascárides) y microbios que compiten con seres humanos por el alimento, destruyen propiedades, propagan enfermedades o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se proporcionan pesticidas adecuados para las composiciones agroquímicas de acuerdo con la presente invención.

#### **b) Fungicidas**

Un fungicida es uno de los tres procedimientos principales de control de plagas - el control químico de hongos en este caso. Los fungicidas son compuestos químicos usados para prevenir la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se usan para combatir infecciones fúngicas. Los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos. Un fungicida de contacto destruye hongos cuando se pulveriza sobre su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que este se destruya. Los ejemplos de fungicidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, abarcan las siguientes clases químicas y ejemplos correspondientes:

- Aminopirimidinas, tal como bupirimato,
- Anilino pirimidinas, tales como ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo,
- Heteroaromáticos, tal como himexazol,
- Hidrocarburos heteroaromáticos, tal como etridiazol,
- Clorofenilos/Nitroanilinas, tales como cloroneb, dicloran, quintoceno, tecnaceno, metil tolclofos,
- Fungicidas de benzamida, tal como zoxamida,

## ES 2 472 667 T3

- Bencensulfonamidas, tal como flusulfamida,
- Bencimidazoles, tales como acibenzolar, benomilo, benzotiazol, carbendazima, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazóxido y fungicidas precursores de benzimidazol,
- Carbamatos, tales como propamocarb, dietofencarb,
- 5 ○ Carboxamidas, tales como boscalida, diclocimet, etaboxam, flutolanilo, pentiopirad, tifulzamida
- Cloronitrilos como clorotalonil,
- Amidas de ácido cinámico, tal como dimetomorf, flumorf,
- Oximas de cianoacetamida, tal como cimoxanilo,
- Ciclopropancarboxiamidas, tal como carpropamida,
- 10 ○ Dicarboximidas, tales como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolina,
- Dimetilditiocarbamatos como ferbam, metam, tiram, ziram,
- Dinitroanilinas, tal como fluazinam,
- Ditiocarbamatos, tales como mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
- Ditiolanos, tal como isoprotiolano,
- 15 ○ Antibióticos de glucopiranosilo, tales como estreptomina, validamicina,
- Guanidinas, tales como dodina, guazatina, iminoctadina,
- Antibióticos de hexopiranosilo tal como kasugamicina,
- Hidroxianilidas tal como fenhexamida,
- Imidazoles, tales como imazalil, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, trifumizol,
- 20 ○ Imidazolinonas tal como fenamidona,
- Compuestos inorgánicos, tales como mezcla de Burdeos, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre (II), sulfato de cobre, acetato de cobre (II), carbonato de cobre (II), óxido cuproso, azufre,
- Isobenzofuranonas, tal como ftalida,
- 25 ○ Mandelamidas, tal como mandipropamida,
- Morfolinas, tales como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina, aldimorf
- Organotinas, tal como fentina,
- Oxazolidinonas, tal como oxadixilo,
- Fenilamidas, tales como benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace,
- 30 ○ Fenilpirazoles, tal como fipronilo,
- Fenilpirroles, tal como fludioxonilo,
- Fenilureas, tal como pencicurona,
- Fosfonatos como fosetilo,
- Ácidos ftalámicos, tal como tecloftalam,
- 35 ○ Ftalimidas, tales como captafol, captan, folpet,
- Piperazinas, tal como triforina,
- Propionamidas, tal como fenoxanilo,
- Piridinas, tal como pirifenox,

- Pirimidinas, tales como fenarimol, nuarimol,
- Pirroloquinolinonas, tal como piroquilona,
- Qils, tal como ciazofamida,
- Quinazolinonas, tal como proquinazid,
- 5 ○ Quinolinas, tal como quinoxifeno,
- Quinonas, tal como ditianona,
- Sulfamidas, tales como tolifluanida, diclofluanida,
- Estrobilurinas, tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina,
- 10 ○ Tiocarbamatos, tal como metasulfocarb,
- Tiofanatos, tal como tiofanato-metilo,
- Tiofencarboxamidas como siltiofam,
- Fungicidas de triazol, tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fluotrimazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, quinconazol
- 15 ○ Triazolobenzotidazoles, tal como triciclazol,
- Carbamatos de valinamida, tales como iprovalicarb, bentiavalicarb
- Fluopicolida
- 20 ○ Pentaclorofenol

y mezclas de los mismos.

**c) Herbicidas**

- Un herbicida es un pesticida usado para destruir plantas indeseadas. Los herbicidas selectivos destruirán dianas específicas mientras que dejan el cultivo deseado relativamente ileso. Algunos de estos actúan interfiriendo con el crecimiento de la mala hierba y normalmente se basan en fitohormonas. Los herbicidas usados para limpiar eriales no son selectivos y destruyen todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se usan ampliamente en agricultura y en el tratamiento de tepes paisajísticos. Se aplican en programas de control de vegetación total (CVT) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. En silvicultura, sistemas de pastoreo y tratamiento de zonas de reserva como hábitats de vida silvestre, se utilizan cantidades más pequeñas. En general, se pueden usar principios activos que representan incluyendo diversas clases químicas y correspondientes ejemplos
- Anilidas, tal como propanilo
  - Ácidos ariloxicarboxílicos, por ejemplo, MCPA-tioetilo
  - Ariloxifenoxipropionatos, por ejemplo, clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,
  - 35 ○ Cloroacetamidas, por ejemplo, acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamida, metolaclor, propaclor
  - Oximas de ciclohexanodiona, por ejemplo, cletodim, setoxidim, tralcoxidim,
  - Benzamidas, tal como isoxabén
  - Bencimidazoles, tales como dicamba, etofumesato
  - Dinitroanilinas, por ejemplo, trifluralina, pendimetalina,
  - 40 ○ Difenil éteres, por ejemplo, aclonifén, oxifluorfen,
  - El derivado de glicina glifosato, un herbicida sistémico no selectivo (destruye cualquier tipo de planta) usado en la quema sin labranza y para el control de malas hierbas en cultivos que están modificados genéticamente para resistir sus efectos,

- Hidroxibenzonitrilos, por ejemplo, bromoxinilo,
- Imidazolinonas, por ejemplo, fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina,
- Isoxazolidinonas, por ejemplo, clomazona
- Paraquat como bupiridilo,
- 5 ○ Fenil carbamatos, por ejemplo, desmedifam, fenmedifam,
- Fenilpirazoles, por ejemplo, piraflufén-etilo
- Fenilpirazolinonas, por ejemplo, pinoxadén,
- Ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas, por ejemplo, picloram, clopiralid y triclopir,
- Pirimidiniloxibenzoicos, por ejemplo, bispirbac-sodio
- 10 ○ Sulfonilureas, por ejemplo, amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorsulfurón, flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón-metilo-sodio, nicosulfurón, rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio, triflusulfurón, tritosulfurón,
- Triazolopirimidinas, por ejemplo, penoxsulam, metosulam, florasulam,
- Tricetonas, por ejemplo, mesotrionas, sulcotriona,
- 15 ○ Ureas, por ejemplo, diurona, linurona,
- Ácidos fenoxicarboxílicos, tales como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
- Triazinas, tales como atrazina, simazina, terbutilazina,

y mezclas de los mismos.

**d) Insecticidas**

- 20 Un insecticida es un pesticida usado contra insectos en todas sus formas de desarrollo. Incluyen ovicidas y larvicidas usados contra los huevos y larvas de insectos. Los insecticidas se usan en agricultura, medicina, industria y el ámbito doméstico. A continuación, se mencionan clases químicas adecuadas y ejemplos de insecticidas:
- Abamectina, emamectina,
  - Diamidas antranílicas, tal como rinaxipir
  - 25 ○ Auxinas sintéticas, tal como avermectina,
  - Amidinas, tal como amitraz,
  - Carbamatos, tales como aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo,
  - Insecticidas clorados, tales como, por ejemplo, Camfeclor, DDT, Hexaclorociclohexano, gamma-Hexaclorociclohexano, Metoxiclor, Pentaclorofenol, TDE, Aldrina, Clordano, Clordecona, Dieldrina, Endosulfano, Endrina, Heptaclor, Mirex,
  - 30 ○ Miméticos de hormonas juveniles, tal como piriproxifén,
  - Neonicotinoides, tales como imidacloprid, clotianidina, tiacloprid, tiametoxam,
  - Compuestos organofosforados, tales como acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinona, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfotona, dtoprop, fenamifos, fenitrotiona, fentiona, fostiazato, malationa, metamidofos, metidationa, metil-parationa, mevinfos, naled, ometoato, oxidemetona-metilo, parationa, forato, fosadona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfona,
  - 35 ○ Oxiadiazinas, tales como indoxacarb,
  - Compuestos derivados de fitotoxinas, tales como derris (rotenona), piretro, nim (azadiractina), nicotina, cafeína,
  - 40 ○ Feromonas como cuelura, metileugenol,

- Piretroides, tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina,
- Bloqueadores selectivos de alimentación tales como flonicamida, pimetrozina,
- Espinosinas, por ejemplo, espinosad

5 y mezclas de los mismos.

En general se prefieren biocidas seleccionados ya sea

- (i) del grupo que consiste en azoles, estrobilurinas, éteres de difenilo, anilidas, organofosfatos, piretroides sintéticos, neonicotinoides, oxadiazinas, benzotriazoles, carbamatos de fenilo, cloroacetamidas, tricetonas, ácidos piridincarboxílicos, oximas de ciclohexanodiona, fenilpirazoles, glifosato y sus sales, y mezclas de los mismos, o
- 10 (ii) del grupo que consiste en oxifluorfenilo, propanilo, clorpirifos, bifentrina, deltametrina, azoxistrobina, cresoxim-metilo, lambda-cihalotrina, novalurón, lufenurón, imidacloprid, tiacloprid, indoxacarb, oxifluorfenilo, fluroxipir y sus ésteres, fenmedifam, desmedifam, acetoclor, tebuconazol, epoxiconazol, propiconazol, fenbuconazol, triadimenol, fipronil y mezclas de los mismos.

### Componentes oleaginosos o co-disolventes

- 15 Son componentes oleaginosos o co-disolventes adecuados (componente c), por ejemplo, alcoholes Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> ramificados con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados, tales como, por ejemplo, miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isostearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleilo, palmitato de oleilo, estearato de oleilo, isoestearato de oleilo, oleato de oleilo, behenato de oleilo, erucato de oleilo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isostearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isostearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados los ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxi carboxílicos C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub> con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados, en particular Malato de Dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol) y/o alcoholes Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, ésteres de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y/o alcoholes Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono (Cetiol\* B) o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, Carbonato de Dicaprilo (Cetiol\* CC), carbonatos Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y/o ramificados (por ejemplo, Cetiol\* AB), dialquileteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, éter de dicaprilo (Cetiol\* OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites de silicona (de tipo ciclometiconas, meticona silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales.

- Los componentes oleaginosos o co-disolventes preferidos muestran una estructura éster. Son particularmente preferidos los adipatos (Cetiol\* B, Agnique\* DiME 6), lactatos, ésteres de metilo de aceites vegetales (Agnique ME 18RD-F, Agnique\* ME 12C-F), ésteres de alquilo (Agnique\* Ae 3-2EH =Lactato de 2-EtilHexilo) - todos los productos disponibles en el mercado de Cognis GmbH, Düsseldorf.

### Emulsionantes

- Los emulsionantes adecuados (componente d) incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos y mezclas de los mismos. Los tensioactivos no iónicos incluyen por ejemplo:

- Productos de la adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno sobre alcoholes grasos C<sub>8-22</sub> lineales, sobre ácidos grasos C<sub>12-22</sub> y sobre fenoles de alquilo que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;
- Monoésteres y diésteres de ácidos grasos C<sub>12/18</sub> de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno sobre glicerol;

- Mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno de los mismos;
- Productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- 5 ○ Ésteres de polioliol y, en particular, ésteres de poliglicerol, tales como, por ejemplo, poliricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxiesteárate de poliglicerol o dimerato isoesteárate de poliglicerol. También son adecuadas mezclas de compuestos de varias de estas clases;
- Productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno sobre aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
- 10 ○ Ésteres parciales basados en ácidos grasos  $C_{6/22}$  lineales, ramificados, insaturados o saturados, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, - dipentaeritritol, alcoholes de azúcar (por ejemplo sorbitol), glucósidos de alquilo (por ejemplo glucósido de metilo, glucósido de butilo, glucósido de laurilo) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa);
- Fosfatos de mono-, di y trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sales de los mismos;
- 15 ○ Alcoholes de cera de lana;
- Copolímeros de poliéter - polisiloxano - polialquilo y derivados correspondientes;
- Ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos  $C_{6-22}$ , glucosa de metilo y polioles, preferentemente glicerol o poliglicerol,
- Polialquilenglicoles y
- 20 Los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno sobre alcoholes grasos, ácidos grasos, alquifenoles, mono- y diésteres de glicerol y mono- y diésteres de sorbitán de ácidos grasos o sobre aceite de ricino son productos conocidos disponibles en el comercio. Son mezclas homólogas cuyo grado medio de alcoxilación corresponde a la proporción entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y el sustrato con el que se realiza la reacción de adición. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos  $C_{12/18}$  de productos de adición de
- 25 óxido de etileno sobre glicerol se conocen como potenciadores de la capa lipídica para formulaciones cosméticas. Los emulsionantes preferidos se describen con más detalle a continuación:

**a) Glicéridos parciales**

- Los ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxisteárico, diglicérido de ácido hidroxisteárico, monoglicérido de ácido isoesteárico, diglicérido de ácido isoesteárico, monoglicérido de ácido oleico, diglicérido de ácido oleico, monoglicérido de ácido ricinoleico, diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicérido de ácido linoleico, diglicérido de ácido linoleico, monoglicérido de ácido linolénico, diglicérido de ácido linolénico, monoglicérido de ácido erúxico, diglicérido de ácido erúxico, monoglicérido de ácido tartárico, diglicérido de ácido tartárico, monoglicérido de ácido cítrico, diglicérido de ácido cítrico, monoglicérido de ácido málico, diglicérido de ácido málico y mezclas técnicas de los mismos que pueden contener aún pequeñas cantidades de triglicéridos del
- 30 proceso de producción. También son adecuados los productos de adición de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno sobre los glicéridos parciales mencionados.
- 35

**b) Ésteres de sorbitán**

- Los ésteres de sorbitán adecuados son monoisoesteárate de sorbitán, sesquiisoesteárate de sorbitán, diisoesteárate de sorbitán, triisoesteárate de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monoricinoleato de sorbitán, sesquicinoleato de sorbitán, diricinoleato de sorbitán, triricinoleato de sorbitán, monohidroxiesteárate de sorbitán, sesquihidroxiesteárate de sorbitán, dihidroxiesteárate de sorbitán, trihidroxiesteárate de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato de sorbitán y mezclas técnicas de los mismos. También son adecuados los productos de adición de 1 a 30, y preferentemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno sobre los ésteres de sorbitán mencionados.
- 40
- 45

**c) Oligoglucósidos de alqu(en)ilo**

- Los oligoglucósidos de alquilo o alquenilo que representan también emulsionantes preferidos pueden derivar de aldosas o cetosas que contengan 5 o 6 átomos de carbono, preferentemente glucosa. En consecuencia, los oligoglucósidos de alquilo y/o alquenilo preferidos son los oligoglucósidos de alquilo o alquenilo. Estos materiales también se conocen de forma genérica como "poliglucósidos de alquilo" (APG). Los oligoglucósidos de alqu(en)ilo de acuerdo con la invención corresponden a la fórmula (IV):
- 50



5 en la que  $R^4$  es un radical alquilo o alqueno que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. El índice p en la fórmula general (IV) indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir, la distribución de los mono- y oligoglucósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado debe ser siempre un entero y, por encima de todo, puede asumir un valor de 1 a 6, el valor p para un cierto oligoglucósido de alquilo es una cantidad calculada determinada analíticamente que es mayoritariamente un número fraccionado. Se usan preferentemente oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Los oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1,7 y, más particularmente, entre 1,2 y 1,4 se prefieren desde el punto de vista de la aplicación. El radical alquilo o alqueno  $R^4$  puede derivar de alcoholes primarios que contienen de 4 a 22 y preferentemente de 8 a 16 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caprílico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y mezclas técnicas de los mismos tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres de metilo de ácidos grasos técnicos o en la hidrogenación de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo basados en alcohol de aceite de coco  $C_8-C_{16}$  hidrogenado que tienen un DP de 1 a 3. También son adecuados los productos de alcoxilación de oligoglucósidos de alquilo, por ejemplo aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o de 1 a 5 moles de óxido de propileno a oligoglucósidos de alquilo  $C_8-C_{10}$  o  $C_{12}-C_{18}$  que tienen un DP entre 1,2 y 1,4.

#### d) Aceites vegetales alcoxilados

Los emulsionantes adecuados son aceite de ricino, aceite de semilla de colza, aceite de semilla de soja etoxilado con de 3 a 80 moles de óxido de etileno (Agnique\* CSO 35, Agnique\* SBO 10, Agnique\* SBO 60).

#### e) Copolímeros alcoxilados

25 Los copolímeros típicos son polímeros etoxilados y propoxilados en bloque y/o aleatorios de alcoholes lineales o ramificados  $C_2-C_{22}$ .

#### f) Emulsionantes aniónicos

30 Los emulsionantes aniónicos típicos abarcan ácidos alquilbenceno sulfónicos y sus sales; como por ejemplo dodecibenceno sulfonato cálcico disuelto en isobutanol (Agnique\* ABS 65C) o 2-etilhexanol (Agnique\* ABS 60C-EH), dialquil sulfosuccinatos, como por ejemplo di-2-etilhexil sulfosuccinato o dioctil sulfosuccinato y poliácridatos que tienen una masa molar de 1.000 a 50.000.

#### g) Emulsionantes diversos

35 Otros emulsionantes adecuados son los tensioactivos zwitteriónicos. Los tensioactivos zwitteriónicos son compuestos de superficie activa que contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y un sulfonato en la molécula. Son tensioactivos zwitteriónicos particularmente adecuados los denominados betaínas, tales como los glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquil dimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropil dimetilamonio, e imidazolinas de 2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethyl que contienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo y glicinato de cocoacilaminoetil hidroxietil carboximetilo. Se prefiere particularmente el derivado amida de ácido graso conocido con el nombre de CTFA de *Betaina de Cocamidopropilo*. Los tensioactivos anfólicos también son emulsionantes adecuados. Los tensioactivos anfólicos son compuestos de superficie activa que, además de un grupo alquilo o acilo  $C_{8/18}$ , contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO<sub>3</sub>H- en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Son ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados glicinas de N-alquilo, ácidos propiónicos de N-alquilo, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminodipropiónicos, glicinas de N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilo, taurinas de N-alquilo, sarcosinas de N-alquilo, ácidos 2-alquilaminopropiónicos y ácidos alquilaminoacéticos que contienen aproximadamente de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Son tensioactivos anfólicos particularmente preferidos N-cocoalquilaminopropionato, aminopropionato de cocoacilaminoetil y sarcosina de acilo  $C_{12/18}$ .

#### Composiciones biocidas

50 Dependiendo de la naturaleza del biocida los productos pueden mostrar las siguientes composiciones:

(a) de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 99 % en peso, preferentemente de aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 70 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 45 % en peso de glicerol(éter)fosfatos;

55 (b) de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 99,1 % en peso, preferentemente de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 75 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente

15 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de biocidas;

(c) de 0 a aproximadamente 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso y más preferentemente de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de componentes oleaginosos o co-disolventes y

5 (d) de 0 a aproximadamente 15 % en peso y preferentemente de 5 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de emulsionantes

10 con la condición de que los números opcionalmente junto con agua sumen el 100 % en peso. Las composiciones representan concentrados que deben diluirse con agua para dar formulaciones acuosas para usuarios finales que comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1 % de la materia activa representada por el concentrado.

### Aplicación industrial

15 Otra realización de la presente invención está relacionada con el uso de glicerol(éter)fosfatos, en particular sus sales de amonio, como adyuvantes para biocidas. Finalmente, el glicerol-(éter)fosfato representa secuestrantes eficaces de iones metálicos alcalinotérreos, específicamente de iones de calcio y magnesio, en composiciones biocidas, en particular en composiciones de glifosato que comprenden cationes de agua dura.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

#### Fabricación de glicerolfosfato

20 Se introdujeron 250 g (2,72 moles) de glicerol y 2,2 g de ácido hipofosforoso en un reactor agitado y se calentaron a 60 °C. Se añadieron gradualmente 852 g de ácido polifosfórico al 84 % (5,0 moles) manteniendo la temperatura por debajo de 90 °C. Tras la adición la reacción se mantuvo una hora a 90 °C y después se calentó a 110 °C. La mezcla de reacción se agitó en estas condiciones durante dos horas y se neutralizó añadiendo amoniaco acuoso.

#### Ejemplos 2, Ejemplos Comparativos C1 a C4

#### Pruebas de Campo Biológicas

25 Las mezclas acuosas de sales de amonio de mono/di/trifosfatos de glicerol obtenidas de acuerdo con el Ejemplo 1 se combinaron con sal de isopropilamina de glifosato y se ensayaron en el campo para controlar la Cola de Zorro Erizada (*Setaria verticillata*) y el Trébol Blanco (*Trifolium repens*). El glifosato se aplicó a las malas hierbas en cuestión a una tasa de 360 g ea/ha y la mezcla de glicerolfosfato a 80 g/ha en 160 litros de agua con 500 ppm (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) por hectárea. Para comparar, el glicerolfosfato se sustituyó por seboamina+20EO (TAM-20), añadiendo opcionalmente sulfato de amonio en una cantidad de 0,85 a 0,425 g/ha. El volumen de pulverización ha sido de 160 l/ha. El tratamiento se realizó durante un periodo de 28 días (4reaplicaciones). Las valoraciones tuvieron lugar los días 7, 14 y 28 después del tratamiento. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1. Los números en la tabla representan % de control de las malas hierbas especificadas. 0 % representa una población saludable de malas hierbas con daño no aparente, 100 % representa tejido no vivo aparente para la población especificada de malas hierbas. La clasificación se da para cada parcela de 10 x 0,5 m<sup>2</sup> que contiene de 10 a 30 especímenes. Se realizó el promedio de 4 parcelas diferentes conjuntamente (localizadas aleatoriamente a lo largo de la localización) para dar la clasificación que se indica en la tabla.

Tabla 1

Pruebas de campo biológicas					
	C1	C2	C3	C4	2
Seboamina+ 20EO	Nada	Nada	160 g/ha	160 g/ha	Nada
Glicerolfosfato	Nada	Nada	Nada	Nada	80 g/ha
Sulfato de amonio	Nada	Nada	950 g/ha	475 g/ha	Nada
Dureza del agua	Nada	500 ppm (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )	500 ppm (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )	500 ppm (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )	500 ppm (Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> )
<i>Cola de zorro Erizada</i>					
Después de 7 días	71	70	78	74	71
Después de 14 días	92	92	93	93	88
Después de 28 días	97	93	96	99	99

ES 2 472 667 T3

(continuación)

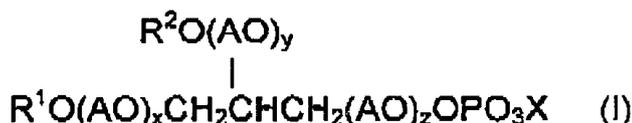
<i>Trébol blanco 34</i>					
Después de 7 días	31	27	37	27	34
Después de 14 días	66	71	69	71	69
Después de 28 días	70	65	81	83	71

## REIVINDICACIONES

1. Composiciones biocidas, que comprenden:

- 5 a) Glicerol(éter)fosfatos;  
 b) Biocidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, fungicidas e insecticidas y opcionalmente  
 c) Componentes oleaginosos o co-disolventes y/o  
 d) Emulsionantes.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** comprenden como componente (a) glicerol(éter)fosfatos de acuerdo con la fórmula general (I)



10 En la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno o un grupo (PO<sub>3</sub>X), AO significa una unidad de un óxido de etileno, un óxido de propileno, un óxido de butileno o mezclas de los mismos, X representa hidrógeno, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, amonio, alquilamonio o glucamonio y la suma (x+y+z) representa cero o un número entero de 1 a 50.

15 3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizadas porque** comprenden como componente (a) sales de glicerol(éter)fosfato amónico.

4. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden como componente (a) glicerol(éter)fosfatos que comprenden de 1 a 10 moles de unidades de óxido de alquileo por grupo hidroxilo del resto glicerol.

20 5. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden biocidas (componente b) seleccionados del grupo que consiste en azoles, estrobilurinas, difeniléteres, anilidas, organofosfatos, piretroides sintéticos, neonicotinoides, oxadiazinas, benzoilureas, fenilcarbamatos, cloracetamidas, tricetonas, ácidos piridincarboxílicos, oximas de ciclohexanodiona, fenilpirazoles, glifosato y sus sales y mezclas de los mismos.

25 6. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden biocidas (Componente b) seleccionados del grupo que consiste en oxifluorfen, propanilo, clorpirifos, bifentrina, deltametrina, azoxistrobina, cresoxim-metilo, lambda-cihalotrina, novalurón, lufenurón, imidacloprid, tiacloprid, indoxacarb, fluroxipir y sus ésteres, fenmedifam, desmedifam, acetoclor, tebuconazol, epoxiconazol, propiconazol, fenbuconazol, triademenol, fipronil y mezclas de los mismos.

30 7. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden componentes oleaginosos o co-disolventes (componente c) seleccionados del grupo que consiste en alcoholes Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub> ramificados con alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados, ésteres de metilo de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>, ésteres de ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales con alcoholes ramificados, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C<sub>18</sub>-C<sub>38</sub> con  
 35 alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales o ramificados, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihídricos y/o alcoholes Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, ésteres de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> y/o alcoholes Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> con alcoholes lineales o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites  
 40 vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y ramificados, carbonatos Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferentemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de monopropilenglicol con ácidos C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> y ácido benzoico, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> lineales y/o ramificados, ésteres de dialquilo lineales o ramificados, simétricos o asimétricos que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, productos de apertura de anillo de ésteres de ácido graso  
 45 epoxidado con polioles, aceites de silicona y/o hidrocarburos alifáticos o nafténicos, aceites minerales y mezclas de los mismos.

8. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 anteriores, **caracterizadas porque** dichos componentes oleaginosos muestran una estructura éster.

50 9. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 anteriores, **caracterizadas porque** dichos componentes oleaginosos se seleccionan del grupo que consiste en adipatos, lactatos, ésteres de metilo de aceites vegetales y ésteres de alquilo.

10. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden emulsionantes (componente d) seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos y aniónicos o mezclas de los mismos.

5 11. Composiciones de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 anteriores, **caracterizadas porque** comprenden:

(a) de 0,1 a 99 % en peso de glicerol(éter)fosfatos

(b) de 1 a 99,1 % en peso de biocidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, fungicidas e insecticidas,

(c) de 0 a 50 % en peso de componentes oleaginosos o co-disolventes y

10 (d) de 0 a 15 % en peso de emulsionantes,

con la condición de que los números , opcionalmente junto con agua, sumen el 100 % en peso.

12. Uso de glicerol(éter)fosfatos como adyuvantes para biocidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, fungicidas e insecticidas.