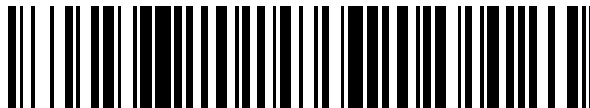


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 519 342**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 25/20 (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: **04.09.2010 E 10784964 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2475248**

54 Título: **Composiciones acuosas plaguicidas que contienen copolímeros y sustancias tensioactivas anfóteras**

30 Prioridad:

10.09.2009 DE 102009041003

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

06.11.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

WACKER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 519 342 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 acuosas plaguicidas que contienen copolímeros y sustancias tensioactivas anfóteras

5 La invención se refiere a preparados plaguicidas acuosos, estables al almacenamiento, que contienen: a) al menos un plaguicida elegido de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina, b) uno o varios copolímeros, obtenibles mediante copolimerización de i) glicerol, ii) al menos un ácido dicarboxílico y iii) al menos un ácido monocarboxílico y una o varias sustancias tensioactivas anfóteras.

10 Plaguicidas (acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas) son sustancias químicas o naturales que penetran en células vegetales, tejido vegetal u organismos parasitarios en o sobre la planta y dañan y/o destruyen a ésta.

15 La proporción mayor de plaguicidas la representan los herbicidas, seguido de insecticidas y fungicidas.

Los herbicidas más importantes son sustancias químicas que actúan sobre el sistema de transporte de plantas, por ejemplo mediante una inhibición de la fotosíntesis, biosíntesis de ácidos grasos o biosíntesis de aminoácidos, y conducen a la inhibición de la formación de gérmenes y al desarrollo hasta que la planta muere.

20 Herbicidas conocidos son, por ejemplo, herbicidas de la clase de sustancias de N-fosfonometil-glicina (glifosatos). Los glifosatos se emplean en grandes cantidades en agricultura como herbicidas no contaminantes y, al mismo tiempo, muy eficaces y ampliamente aplicables. Preferiblemente, en forma de sales solubles en agua, por ejemplo en forma de sal de metal alcalino, amonio, monoalquil- o dialquil-amonio, mono-, di- o tri-etanolamónio, alquilsulfonio o alquilosfonio, así como en forma de mezclas de estas sales como formulaciones acuosas, pero
25 también en forma sólida, se aplican sobre las hojas y las hierbas, en donde actúan sobre el sistema de transporte de la planta y destruyen a ésta.

30 La actividad biológica de un plaguicida puede determinarse con ayuda del desarrollo de la planta o bien de la lesión de las plantas por la acción de la sustancia activa sobre la hoja o a través de las raíces en función del tiempo de acción y de la concentración de sustancia activa.

35 Un problema general es que sólo una fracción de la sustancia activa despliega la actividad deseada. La mayor parte, con mucho, se pierde de manera desaprovechada, ya que la sustancia activa, al aplicar el líquido de pulverización, no alcanza a las hojas o raíces de la planta y se pierde de manera desaprovechada en el suelo, es arrastrado por la lluvia o no es recogido por la planta.

40 Este inconveniente ecológico y económico puede reducirse mediante la adición de sustancias auxiliares (adyuvantes) a formulaciones de plaguicidas. Estas sustancias auxiliares pueden reducir, por ejemplo, la desviación de la pulverización, mejorar la humectación de la planta o procurar incluso que la sustancia activa se adhiera durante más tiempo sobre la superficie de la planta o bien sea absorbido mejor por ésta. En particular, en el caso de formulaciones de glifosato, el tipo así como la cantidad del adyuvante utilizado tiene una influencia decisiva sobre la eficacia de la formulación.

45 Adyuvantes reiteradamente utilizados en formulaciones de glifosato son etoxilatos de aminas grasas, principalmente etoxilatos de aminas grasas de sebo y etoxilatos de alquil-éter-amina (documentos EP 0 290 416, US 5.750.468). Sin embargo, estos compuestos, en virtud de sus propiedades eco-toxicológicas, en particular de su efecto sobre organismos acuáticos, no se han de clasificar como inocuos.

50 Los documentos EP 1 379 129 y WO 03/000055 describen preparados de plaguicidas que contienen un copolímero a base de glicerol, un ácido carboxílico y un ácido dicarboxílico en calidad de adyuvante. Estos copolímeros aumentan el efecto de los plaguicidas de una manera significativa y se distinguen por su baja toxicidad y elevada compatibilidad con el medio ambiente.

55 Lo desventajoso en el caso de utilizar estos copolímeros en preparados plaguicidas acuosos es su estabilidad al almacenamiento insuficiente a temperaturas elevadas, ante todo cuando los copolímeros solamente están contenidos en una cantidad relativamente baja en el preparado. Además, se ha de considerar desventajoso en el caso de utilizar estos copolímeros la elevada viscosidad de los preparados plaguicidas, ante todo cuando se trata de formulaciones altamente cargadas con un elevado contenido

en sustancia activa. Es conocido el uso de tensioactivos anfóteros tales como alquilbetaínas, alquil(amidoalquil)betaínas o aminóxidos como adyuvantes en preparados plaguicidas tales como, por ejemplo, en formulaciones de glifosato.

5 El documento WO 97/36491 describe el uso de aminóxidos como adyuvantes en formulaciones de glifosato.

El documento WO 00/38523 describe el uso de tensioactivos anfóteros en combinación con éter-carboxilatos como adyuvantes en formulaciones de glifosato, tratándose en el caso de los tensioactivos anfóteros de betaínas con un contenido particularmente bajo de cloruro de sodio, que sólo pueden ser preparados de manera compleja y, por
10 consiguiente, costosa.

Una composición similar se describe en el documento WO 01/08482, empleándose alquilamidoaminóxidos como tensioactivo anfótero en combinación con éter-carboxilatos como adyuvante en formulaciones de glifosato.

15 El documento WO 03/063589 describe el uso de alquilbetaínas o alquil(amidoalquil)-betaínas en combinación con otros diferentes aditivos tales como etoxilatos de aminas grasas en formulaciones de glifosato.

Un inconveniente de estos adyuvantes es que, en virtud de su proceso de preparación, sólo se encuentran a
20 disposición en forma de disoluciones acuosas diluidas que habitualmente contienen 30-35% en peso de sustancia activa. Además, estas disoluciones (tal como en el caso de las alquilbetaínas) pueden contener cantidades considerables de sales tales como cloruro sódico, el cual precipita como subproducto en la preparación, lo cual se traduce la mayoría de las veces negativamente sobre la estabilidad de la formulación plaguicida.

El bajo contenido activo de las disoluciones anfóteras de tensioactivos tiene, además, el inconveniente de que
25 deben transportarse grandes cantidades de agua, lo cual no es rentable.

Particularmente en el caso de preparados plaguicidas altamente concentrados tales como formulaciones de glifosato, el escaso contenido activo en tensioactivo anfótero, ligado con la elevada proporción de agua, conduce, además, a que a la formulación no se la pueda añadir una gran cantidad suficiente de adyuvante.

30 Formulaciones de glifosato se preparan habitualmente a partir de disoluciones acuosas muy concentradas de las sales de glifosato que contienen obligatoriamente cantidades significativas de agua. La formulación, se prepara mediante mezcladura con el adyuvante, y eventualmente, otras sustancias auxiliares. Cuanto más agua se incorpore en la formulación adicionalmente durante este proceso, tanto menos cantidad de adyuvante y de otras
35 sustancias auxiliares puede contener finalmente la formulación. En el caso de los tensioactivos anfóteros puede manifestarse el caso de que, con el fin de poder mantener la concentración deseada de glifosato, únicamente pueda añadirse una cantidad sub-óptima de adyuvante, lo cual reduce la eficacia de la formulación. Además, los tensioactivos anfóteros no son toxicológicamente inocuos, dado que se pueden clasificar como suficientemente irritantes para los ojos.

40 Se planteó el problema de desarrollar nuevos preparados plaguicidas acuosos muy eficaces que contengan al menos un plaguicida elegido de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina, los cuales puedan ser ofrecidos también en forma de formulaciones acuosas estables al almacenamiento y poco viscosas y que sean ventajosos desde un punto de vista toxicológico, ecológico y económico.

45 Sorprendentemente, este problema se resuelve debido a que el preparado plaguicida acuoso contiene, junto a uno o varios plaguicidas, una mezcla que se compone de uno o varios copolímeros obtenibles mediante copolimerización de glicerol, al menos un ácido dicarboxílico y al menos un ácido monocarboxílico, así como una o varias sustancias tensioactivas anfóteras.

50 Mediante el uso de esta mezcla se pueden preparar preparados plaguicidas estables al almacenamiento, que contienen al menos un plaguicida elegido de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina, que se distinguen por una viscosidad baja, también a baja temperatura.

Objeto de la invención son composiciones que contienen

- 55
- a) uno o varios plaguicidas, en donde al menos un plaguicida se elige de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina (glifosato),
 - b) uno o varios copolímeros, obtenibles mediante copolimerización de

- i) glicerol,
- ii) al menos un ácido dicarboxílico y
- iii) al menos un ácido monocarboxílico,
- 5 c) una o varias sustancias tensioactivas anfóteras y
- d) agua,

caracterizadas por que la relación ponderal del uno o varios compuestos del componente b) al uno o varios compuestos del componente c) es de 95 a 5 hasta 5 a 95.

- 10 Las mezclas a base de los compuestos elegidos de los componentes b) y c) se denominan en lo que sigue mezclas de adyuvantes.

Las mezclas de adyuvantes a base de los componentes b) y c) se adecuan como adyuvante en los preparados plaguicidas de acuerdo con la invención para mejorar la actividad biológica de plaguicidas elegidos de la clase de sustancias herbicidas de N-fosfonometilglicina. Los preparados plaguicidas de acuerdo con la invención pueden contener insecticidas, fungicidas, acaricidas, bactericidas, molusquicidas, nematocidas, rodenticidas y herbicidas.

Herbicidas adecuados son, sin limitar la invención a éstos, herbicidas de amida tales como Saflufenacil, herbicidas de anilida tales como Propanil, herbicidas de cloroacetanilida tales como Acetoclor, Alaclor, Butaclor, Metolaclor, herbicidas de sulfonanilida tales como Florasulam, Metosulam, herbicidas de sulfonamida tales como Carbasulam, Penoxsulam, Piroxsulam, herbicidas del ácido benzoico tales como Dicamba, Tricamba, herbicidas del ácido picolínico tales como Aminopiridil, Picloram, herbicidas de benzoilciclohexandiona tales como Mesotriona, Tembotriona, herbicidas de benzofuranilalquilsulfonato tales como Etofumesat, herbicidas de benzotiazol tales como Benztiaturona, herbicidas de carbamato tales como Asulam, Clorprocarb, Fenasulam, herbicidas de carbanilato tales como Carbasulam, Carbetamid. Desmedifam, Fenmedifam, herbicidas de ciclohexenoxima tales como Butroxiidim, herbicidas de dicarboximida tales como Flumezin, herbicidas de dinitroanilina tales como Pendimetalin, Trifluralin, herbicidas de dinitrofenol tales como Etinofen, herbicidas de nitrofeniléter tales como Etnipromid, Nitrofen, herbicidas de imidazolinona tales como Imazapir, Imazetapir, herbicidas de nitrilo tales como Bromoxinil, Piracilonil, herbicidas de organofósforo tales como Anilofos, Glufosinato, Glifosato, herbicidas de oxadiazolona tales como Dimefuron, herbicidas de oxazol tales como Topramezona, herbicidas de fenoxi tales como Etnipromid, herbicidas fenoxiacéticos tales como MCPA, MCPA-tioetilo, herbicidas de ácido fenoxibutírico tales como MCPB, herbicidas de ácido fenoxipropiónico tales como Diclorprop, Fenoprop, herbicidas de ácido ariloxifenoxipropiónico tales como Clodinafop, Fenoxaprop, Quizalofop, herbicidas de fenilendiamina tales como Prodiamin, herbicidas de pirazol tales como Difenzoquat, Metazaclor, Pirazosulfuron, herbicidas de benzoilpirazol tales como Topramezon, herbicidas de fenilpirazol tales como Pinoxaden, Pirafufen, herbicidas de piridazinona tales como Oxapirazon, herbicidas de piridina tales como Aminopiridil, Diflufenican, Fluroxipir, Picloram, Piroxsulam, herbicidas de de amonio cuaternario tales como Diquat, Paraquat, herbicidas de tiocarbamato tales como Etiolat, Metiobencarb, Tiobencarb, herbicidas de tiourea tales como Metiuron, Indaziflam, herbicidas de clorotriazina y metoxitriazina tales como Atrazin, Simazin, Simeton, Terbumeton, herbicidas de metiltiotriazina tales como Prometrin, Simetrin, herbicidas de triazinona tales como Hexazinon, herbicidas de triazol tales como Flupoxam, herbicidas de triazolona tales como Flucarbazon, Tiencarbazon, herbicidas de triazolpirimidina tales como Flumetsulam, Metosulam, Fenoxsulam, Piroxsulam, herbicidas de uracilo tales como Butafenacil, Saflufenacil, herbicidas de urea y fenilurea tales como Benztiazuron, Diuron, Isoproturon, herbicidas de sulfonilurea tales como Amidosulfuron, Bensulfuron, Foramsulfuron, Halosulfuron, Mesosulfuron, Nicosulfuron, Oxasulfuron, Pirazosulfuron, Rimsulfuron, Sulfosulfuron, Trifloxisulfuron, herbicidas de triazinilsulfonilo tales como Clorsulfuron, Yodosulfuron, Metsulfuron.

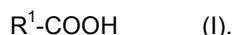
En este caso, se puede tratar de sustancias activas individuales o de combinaciones de varias sustancias activas. Los preparados plaguicidas pueden presentarse, por ejemplo, en forma de disoluciones acuosa (formulaciones SL), suspensiones acuosas (formulaciones SC), emulsiones en agua (formulaciones EW), microemulsiones en agua (formulaciones ME) o suspoemulsiones en agua (formulaciones SE). En este caso, es posible que en el agua estén disueltas o suspendidas una o varias sustancias activas, mientras que una o varias de otras sustancias activas se encuentran en una fase no acuosa.

55 Entre los glifosatos se prefieren el ácido libre y las sales solubles en agua. Particularmente preferido es el uno o son los varios plaguicidas del componente a) elegidos de sales solubles en agua de la N-fosfonometilglicina (glifosato).

Entre las sales solubles en agua del glifosato se prefieren, de nuevo, las sales de metales alcalinos, amonio, monoalquil- o dialquil-amonio, mono-, di- o tri-etanolamónio, alquilsulfonio, alquifosfonio, sulfonilamina o aminoguanidina, así como mezclas de estas sales. En este caso, "monoalquilamónio" significa de manera particularmente preferida "isopropilamónio". Entre las sales de metales alcalinos se prefiere particularmente la sal de potasio.

Copolímeros preferidos del componente b) se pueden obtener mediante copolimerización de

- i) glicerol
- ii) al menos un ácido dicarboxílico y
- iii) al menos un ácido monocarboxílico según la fórmula (I)



en donde R^1 es alquilo (C_5-C_{29}); alqueno (C_7-C_{29}); fenilo o naftilo, y contienen 19,9 a 99% en peso del componente i), 0,1 a 30% en peso del componente ii) y 0,9 a 80% en peso del componente iii).

Ácidos dicarboxílicos preferidos del componente ii) se eligen de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Ácidos dicarboxílicos particularmente preferidos del componente ii) se eligen de ácido ftálico, ácido tereftálico o ácido isoftálico.

Ácidos monocarboxílicos preferidos del componente iii) se eligen de ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I) (fórmula R^1-COOH), en donde R^1 es preferiblemente un grupo alquilo o alqueno y, de manera particularmente preferida, un grupo alquilo o alqueno lineal. De manera adicionalmente preferida, R^1 posee en los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I), en la medida en que sea un grupo alquilo o alqueno, 8 a 22 átomos de carbono. Particularmente preferidos son los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I), en donde R^1 es un radical alquilo graso con 8 a 22 átomos de carbono. Extraordinariamente preferidos son los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I) elegidos del ácido graso de coco o ácido graso de sebo.

La preparación de los copolímeros del componente b) se describe, por ejemplo, en los documentos EP 1 379 129 y WO 03/000055.

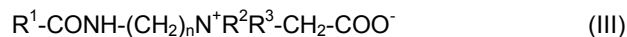
Sustancias tensioactivas anfóteras preferidas del componente c) se eligen de las fórmulas (II) a (V)

- iv) alquilbetaína de la fórmula (II)



en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y p es un número de 1 a 10,

- v) alquil(amidoalquil)-betaína de la fórmula (III)



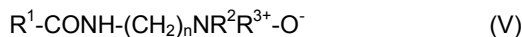
en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y n y p son números de 1 a 10,

- vi) aminóxido de la fórmula (IV)



en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y p es un número de 1 a 10,

vii) aminóxido de la fórmula (V)



5 en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p\text{H}$, y p es un número de 1 a 10,

10 En los compuestos de fórmula (II), (III), (IV) y (V), los radicales R^1 son preferiblemente grupos alquilo lineales. De manera adicionalmente preferida, R^1 posee en los compuestos de las fórmulas (II), (III), (IV) y (V) 8 a 22 átomos de carbono. En los compuestos de las fórmulas (II), (III), (IV) y (V), R^2 y R^3 son preferiblemente grupos alquilo y, de manera particularmente preferida, grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. De manera particularmente preferida, R^2 y R^3 en los compuestos de las fórmulas (II), (III), (IV) y (V) son grupos metilo.

15 En los grupos $(\text{C}_2\text{H}_4)_p\text{H}$, p es preferiblemente 1 a 3.

En los compuestos de las fórmulas (III) y (V), n es preferiblemente 3.

20 En calidad de sustancias tensioactivas anfóteras del componente c) se prefieren compuestos de las fórmulas (II) y (V). Entre los compuestos de la fórmula (II) se prefieren aquellos en donde R^1 es alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente alquilo lineal con 8 a 22 átomos de carbono y R^2 y R^3 significan metilo. Entre los compuestos de la fórmula (V) se prefieren aquellos en donde R^1 es alquilo con 8 a 22 átomos de carbono, preferiblemente alquilo lineal con 8 a 22 átomos de carbono, R^2 y R^3 significan metilo y n es 3.

25 Las sustancias tensioactivas anfóteras de las fórmulas (II), (III), (IV) y (V) se pueden adquirir en el comercio. Copolímeros del componente b) son asimismo adquiribles en el comercio.

30 Con las mezclas de adyuvantes arriba descritas a base de los componentes b) y c) se pueden preparar formulaciones de glifosato acuosas con una extraordinaria estabilidad al almacenamiento. La estabilidad al almacenamiento es en este caso mayor que en formulaciones que únicamente contienen el componente b) como adyuvante. El efecto irritante y, en particular, irritante de los ojos se reduce en comparación con formulaciones que únicamente contienen el componente c) como adyuvante. Otras ventajas técnicas de aplicación son la baja viscosidad, así como el buen comportamiento de solubilidad en agua.

35 Un criterio importante para la estabilidad al almacenamiento de formulaciones de glifosato es la estabilidad de fases. En este caso, el denominado punto de turbidez es una magnitud para la determinación de la estabilidad de fases. En este caso, se trata de la temperatura hasta la cual se puede calentar una formulación acuosa sin que se produzca una separación de fases. Hasta alcanzar el punto de turbidez, los tensioactivos y la sal glifosato se encuentran en la formulación acuosa como una disolución homogénea transparente en concentraciones definidas. Al calentar hasta temperaturas por encima del punto de turbidez, la formulación inicialmente transparente se enturbia primeramente, el tensioactivo se separa de la disolución y al dejar reposar se produce la separación de fases. El punto de turbidez de una composición se determina típicamente al calentar la disolución hasta la aparición de una turbidez. A continuación de ello, la composición se deja enfriar con agitación y control constante de la temperatura. La temperatura a la que se aclara de nuevo la disolución enturbiada se documenta como valor de medición del punto de turbidez.

40 Es conocido que la estabilidad al almacenamiento de formulaciones de glifosato se puede mejorar mediante la adición de glicoles y poliglicoles tales como etilenglicol, propilenglicol o polietilenglicoles. Estos compuestos, sin embargo, no actúan como adyuvante y, por lo tanto, limitan el espectro para la adición de un adyuvante. Además, estos compuestos pueden tener el efecto indeseado de que aumente la viscosidad de las formulaciones.

45 La mezcla de adyuvantes consistente en el componente b) y el componente c) muestra, además, un refuerzo sinérgico del efecto de los plaguicidas elegidos de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina. Esto significa que en el caso de una cantidad igual de adyuvante, una combinación a base de los componentes b) y c) muestra un efecto más intenso que la misma cantidad de adyuvante b) o c) puro.

En una forma de realización preferida de la invención, el uno o los varios plaguicidas del componente a) se eligen

de glifosato, ascendiendo la cantidad de glifosato en las composiciones de acuerdo con la invención a 80 hasta 600 g/l, referido al equivalente ácido de glifosato. Estos datos cuantitativos se refieren a la composición total de acuerdo con la invención. Como glifosato se prefieren en este caso de nuevo sales solubles en agua del glifosato.

5 En otra forma de realización preferida de la invención, la suma de las cantidades de los componentes b) y c) en las composiciones de acuerdo con la invención es de 20 a 250 g/l, y preferiblemente de 50 a 200 g/l. Estos datos cuantitativos se refieren a la composición total de acuerdo con la invención.

10 En otra forma de realización preferida de la invención, la relación ponderal del uno o varios compuestos del componente b) al uno o varios compuestos del componente c) es de 80 a 20 hasta 20 a 80.

El contenido en plaguicidas y en las mezclas de adyuvantes arriba mencionadas a base de los componentes b) y c) en los preparados plaguicidas de acuerdo con la invención puede variar dentro de amplios límites.

15 En otra forma de realización preferida de la invención, las composiciones se presentan en forma de formulaciones de concentrado que se diluyen antes del uso, en particular con agua (por ejemplo formulaciones "ready-to-use", "in-can" o "built-in"), y contienen el uno o los varios plaguicidas del componente a) en cantidades de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso, y de manera particularmente preferida de 30 a 57% en peso, y la mezcla de adyuvantes a base de los componentes b) y c) en cantidades de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso y de manera particularmente preferida de 5 a 20% en peso. Estos datos cuantitativos se refieren a la formulación de concentrado total.

25 Las formulaciones de concentrado son también estables en fase en el caso de una solicitud de temperatura a 20 hasta 55°C, preferiblemente a 5 hasta 70°C, y de manera particularmente preferida, a 0 hasta 80°C.

Los preparados se aplican sobre los campos en forma de líquidos de pulverización. En este caso, el líquido de pulverización se prepara mediante dilución de la formulación de concentrado con una cantidad definida de agua.

30 En otra forma de realización preferida de la invención, la composición se presenta como líquido de pulverización y contiene de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,02 a 3% en peso y de manera particularmente preferida de 0,025 a 2% en peso de plaguicida del componente a) y de 0,001 a 3% en peso, preferiblemente de 0,005 a 1% en peso y de manera particularmente preferida de 0,01 a 0,5% en peso de mezcla de adyuvantes a base de los componentes b) y c). Los datos cuantitativos mencionados se refieren al líquido de pulverización total.

35 La relación ponderal de mezcla de adyuvantes a base de los componentes b) y c) a plaguicidas del componente a) en el líquido de pulverización es preferiblemente de 1:100 a 10:1, de manera particularmente preferida de 1:20 a 2:1, y de manera particularmente preferida de 1:12 a 1:2.

40 Una gran ventaja técnica de aplicación es la elevada estabilidad de las sales de los preparados de acuerdo con la invención en medio acuoso, también en el caso de una elevada concentración de plaguicida y de concentración de sales, expresada por el aspecto transparente de estas formulaciones con puntos de turbidez por encima de 55°C.

45 Los preparados de acuerdo con la invención pueden contener agentes espesantes, disolventes, dispersantes, emulsionantes, conservantes, otros adyuvantes, aglutinantes, diluyentes, disgregantes, humectantes, estabilizadores frente al frío y antiespumantes.

50 Como agentes espesantes pueden emplearse goma xantano y/o celulosa, por ejemplo carboxi-, metil-, etil- o propil-celulosa o bentonitas (eventualmente modificadas) en las cantidades ponderales de 0,01 a 5%, referido al agente acabado. Como disolventes se adecuan, por ejemplo, N-metilpirrolidona, butirrolactona, ésteres del ácido láctico tales como hexilacetato de etilo, ésteres del ácido carbónico tal como carbonato de propileno, amidas de ácidos grasos tal como dimetilamida de ácido decanoico, ésteres del ácido fosforoso o del ácido fosfórico tales como tris(etilhexil)fosfato, glicoles, polietilenglicoles, propilenglicol, aceites animales y minerales. Como dispersantes y emulsionantes se adecuan tensioactivos no iónicos, anfóteros, catiónicos y aniónicos. Como conservantes pueden emplearse ácidos orgánicos y sus ésteres, por ejemplo ácido ascórbico, palmitato de ascorbilo, sorbato, ácido benzoico, metil- y propil-4-hidroxibenzoato, propionatos, fenol, por ejemplo fenato de 2-fenilo, 1,2-benzisotiazolin-3-ona, formaldehído, ácido sulfuroso y sus sales. Otros adyuvantes pueden ser ésteres de poliglicerol, alcoxilatos de alcoholes tales como, p. ej., etoxilatos de alcoholes, alquilpolisacáridos, etoxilatos de aminas grasas, derivados de etoxilatos de sorbitán y sorbitol y derivados del ácido alqu(en)ilsuccínico.

Para las formulaciones sólidas entran en consideración como aglutinantes polivinilpirrolidona, poli(alcohol vinílico), carboximetilcelulosa, azúcares, por ejemplo sacarosa, sorbitol o almidón. Como diluyentes, absorbedores o soportes se adecuan negro de carbono, sebo, caolín, estearato de aluminio, calcio o magnesio, tripolifosfato
 5 sódico, tetraborato sódico, sulfato sódico, silicatos y benzoato sódico. Como agentes disgregantes actúan celulosa, por ejemplo carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, acetato sódico o potásico, carbonatos, bicarbonatos, sesquicarbonatos, sulfato de amonio o hidrógeno-fosfato de potasio.

Como humectantes pueden utilizarse etoxilatos/propoxilatos de alcoholes. Como estabilizadores frente al frío
 10 pueden actuar todas las sustancias habituales empleables para este fin. A modo de ejemplo, se pueden mencionar urea, glicerol y propilenglicol. Como antiespumantes se adecuan alcoxilatos de ésteres alquílicos de ácidos grasos; organopolisiloxanos tales como polidimetilsiloxanos y sus mezclas con ácido silícico microcristalino eventualmente silanizado, perfluoroalquil-fosfonatos y -fosfinatos; parafinas, ceras y ceras microcristalinas y sus mezclas con ácido silícico silanizado. También son ventajosas mezclas de diferentes inhibidores de la espuma, por ejemplo
 15 aquellas a base de aceite de silicona, aceite de parafina y/o ceras.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener, además de ello, una o varias sales agroquímicas, preferiblemente sales de amonio o potasio, por ejemplo nitrato de potasio, fosfato de potasio, hidrógeno-fosfato de potasio, dihidrógeno-fosfato de potasio o lactato de potasio. Las composiciones de acuerdo
 20 con la invención pueden aplicarse según los métodos habituales. Concentrados acuosos y formulaciones sólidas se diluyen, antes de la aplicación, con la cantidad correspondiente de agua.

Por hectárea se aplican cantidades de plaguicidas habitualmente en el intervalo de 0,05 a 5 kg. La proporción de la mezcla de adyuvantes consistente en los compuestos elegidos de los componentes b) y c) se encuentran en el
 25 intervalo de preferiblemente 0,002 a aprox. 1,0 kg/ha. El volumen de la formulación plaguicida preparada para la pulverización oscila preferiblemente en el intervalo de 50 a 1000 l/ha.

La invención se refiere, además, al uso de una composición de acuerdo con la invención para controlar y/o
 30 combatir las malas hierbas, enfermedades por hongos o ataques por insectos. Se prefiere el uso del preparado para controlar y/o combatir malas hierbas.

Estos usos pueden tener lugar preferiblemente en el denominado proceso de mezcla en tanque. En este caso, por lo tanto, el o los plaguicidas y la mezcla de adyuvantes consistente en uno o varios compuestos del componente b) y en uno o varios compuestos del componente c) así como el agua pueden presentarse también en forma de un
 35 denominado preparado "Tank-mix". En un preparado de este tipo, tanto el o los plaguicidas como también la mezcla de adyuvantes se encuentran separados uno de otro. Por norma general, ambos preparados se mezclan entre sí brevemente con antelación antes de la aplicación, formándose un preparado de acuerdo con la invención.

En el procedimiento "Tank-mix" (mezcla en tanque), el plaguicida se presenta antes de la mezclado como
 40 formulación en agua y/o en un disolvente orgánico o como una formulación sólida.

En el procedimiento "Tank-mix", la mezcla de adyuvantes se presenta antes de la mezclado preferiblemente disuelta en agua o en una mezcla de disolventes a base de agua y polietilenglicol, propilenglicol y glicerol.

45 Ejemplos

En lo que sigue se explica la invención con ayuda de Ejemplos que no han de considerarse, sin embargo, de modo alguno como limitación.

50 Ejemplo 1

Diferentes preparados plaguicidas (véase la Tabla 1) se ajustan a una concentración de 360 g/l a.e. (a.e.:
 55 equivalente ácido de glifosato) mediante mezclado de una disolución acuosa usual en el comercio de glifosato-isopropilamonio (con 62% en peso de sustancia activa) con los componentes b) y c) así como agua y eventualmente propilenglicol.

De las formulaciones de glifosato preparadas de esta manera se determina el punto de turbidez así como la viscosidad.

Tabla 1 Formulaciones de glifosato

Formulación	1 (comparativo)	2 (comparativo)	3 (invención)
Sal de glifosato-IPA (al62% en peso) [g]	78,4	78,4	78,4
Componente b) [g]	9,0	9,0	7,9
Componente c) [g]	-	-	2,4
Propilenglicol [g]	-	3,0	-
Agua [g]	28,5	25,5	27,2
Punto de turbidez [°C]	56	78	> 90
Viscosidad a 5°C [mPa.s]	40	60	35

5 Componente b) = Synergen® GL 5 (copolímero que consiste en glicerol, aceite graso de coco y ácido ftálico; producto de la razón social Clariant), disolución en agua al 70% en peso.

Componente c) = cocoamido-N-[3-(dimetilamino)propil], N-óxido, disolución en agua al 30% en peso.

10 La formulación 1 contiene únicamente el componente b) como adyuvante. La formulación presenta un punto de turbidez de únicamente 56 °C, una formulación de este tipo no presenta estabilidad al almacenamiento suficiente.

15 La formulación 2 contiene, adicionalmente al componente b), propilenglicol con el fin de estabilizar la formulación y aumentar el punto de turbidez. Esto se consigue en cierta medida (aumento del punto de turbidez de 56 °C a 78 °C), pero al mismo tiempo aumenta la viscosidad de mPa·s a 60 mPa·s.

20 En la formulación 3 de acuerdo con la invención se reemplazó una parte de del componente b) por el componente c). La cantidad total de adyuvante (referida al contenido activo) permanece inalterada. La estabilidad de la formulación aumenta claramente (el punto de turbidez aumenta de 56 °C a > 90 °C), adicionalmente se reduce la viscosidad de 40 a 35 mPa·s.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- 5 a) uno o varios plaguicidas, en donde al menos un plaguicida se elige de la clase de sustancias de N-fosfonometilglicina (glifosato),
 b) uno o varios copolímeros, obtenibles mediante copolimerización de
 i) glicerol,
 ii) al menos un ácido dicarboxílico y
 10 iii) al menos un ácido monocarboxílico,
 c) una o varias sustancias tensioactivas anfóteras y
 d) agua,

15 caracterizada por que la relación ponderal del uno o varios compuestos del componente b) al uno o varios compuestos del componente c) es de 95 a 5 hasta 5 a 95.

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el uno o varios plaguicidas del componente a) se eligen de sales solubles en agua de la N-fosfonometilglicina (glifosato).

20 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el uno o los varios copolímeros del componente b) se eligen de copolímeros que se pueden obtener mediante copolimerización de

- i) glicerol
 ii) al menos un ácido dicarboxílico y
 25 iii) al menos un ácido monocarboxílico según la fórmula (I)



30 en donde R^1 es alquilo (C_5-C_{29}); alqueniilo (C_7-C_{29}); fenilo o naftilo, y contienen 19,9 a 99% en peso del componente i), 0,1 a 30% en peso del componente ii) y 0,9 a 80% en peso del componente iii).

4. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la una o varias sustancias tensioactivas anfóteras del componente c) se eligen de las fórmulas (II) a (V)

35 iv) alquilbetaína de la fórmula (II)



40 en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y p es un número de 1 a 10,

v) alquil(amidoalquil)-betaína de la fórmula (III)

45
$$R^1-CONH-(CH_2)_nN^+R^2R^3-CH_2-COO^- \quad (III)$$

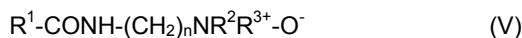
50 en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y n y p son números de 1 a 10,

vi) aminóxido de la fórmula (IV)



55 en donde R^1 es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula $(C_2H_4O)_pH$, y p es un número de 1 a 10,

vii) aminóxido de la fórmula (V)



5 en donde R¹ es un grupo alquilo con 3 a 30 átomos de carbono, lineal o ramificado, o una mezcla del mismo, R² y R³ pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo de la fórmula (C₂H₄O)_pH, y p es un número de 1 a 10,

10 5. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el uno o los varios plaguicidas del componente a) se eligen de glifosato, preferiblemente se eligen de sales solubles en agua del glifosato, y la cantidad de glifosato en la composición asciende a 80 hasta 600 g/l, referido al equivalente ácido de glifosato.

15 6. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la suma de las cantidades de los componentes b) y c) es de 20 a 250 g/l, y preferiblemente de 50 a 200 g/l.

20 7. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la relación ponderal del uno o varios compuestos del componente b) al uno o varios compuestos del componente c) es de 80 a 20 hasta 20 a 80.

25 8. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y 7, caracterizada por que se presenta en forma de formulación de concentrado que se diluye antes del uso, y contiene 5 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso, y de manera particularmente preferida de 30 a 57% en peso de plaguicida del componente a), y una cantidad total de compuestos, elegidos de los componentes b) y c) en cantidades de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 3 a 30% en peso y de manera particularmente preferida de 5 a 20% en peso.

30 9. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y 7, caracterizada por que se presenta como líquido de pulverización y contiene de 0,001 a 10% en peso, preferiblemente de 0,02 a 3% en peso y de manera particularmente preferida de 0,025 a 2% en peso de plaguicida del componente a) y una cantidad total de compuestos elegidos de los componentes b) y c) de 0,001 a 3% en peso, preferiblemente de 0,005 a 1% en peso y de manera particularmente preferida de 0,01 a 0,5% en peso.

35 10. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que contiene una o varias sales agroquímicas, elegidas del grupo consistente en sales de amonio y potasio.

40 11. Uso de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, para controlar y/o combatir malas hierbas, enfermedades por hongos o ataques por insectos, preferiblemente para controlar y/o combatir malas hierbas.

40 12. Uso según la reivindicación 11 en el procedimiento de mezcla en tanque.