

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 277**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01)
A01N 33/02 (2006.01)
A01N 37/38 (2006.01)
A01N 39/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2013** **E 13702341 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016** **EP 2809155**

54 Título: **Composiciones de plaguicidas**

30 Prioridad:

04.02.2012 DE 102012002272

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

04.10.2016

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

WACKER, ANDREAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 585 277 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 de plaguicidas

5 El invento se refiere a unas composiciones acuosas de plaguicidas, estables en almacenamiento, que contienen ciertos copolímeros.

10 Los plaguicidas (acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, insecticidas, molusquicidas, nematocidas y rodenticidas) son unas sustancias químicas o naturales, que penetran en células y tejidos de plantas u organismos parasitarios en o sobre la planta y dañan y/o destruyen a ésta. La mayor parte de los plaguicidas la constituyen los herbicidas, seguidos por los insecticidas y los fungicidas.

15 Los plaguicidas se emplean usualmente en forma de unas composiciones (formulaciones) concentradas líquidas o sólidas, que facilitan al usuario la manipulación o que proporcionan una actividad más alta de la sustancia activa. Las formulaciones se diluyen usualmente con agua antes de su empleo y a continuación son esparcidas mediante aplicación por atomización.

20 Los concentrados solubles en agua (en inglés Soluble Liquids, abreviado con SL) son una forma especialmente importante de las composiciones de plaguicidas. Ellas desempeñan un cometido importante en particular en el caso de los herbicidas, empleándose los plaguicidas frecuentemente como unas sales de metales alcalinos o de amonio solubles en agua, que se obtienen mediante neutralización de la forma ácida de los herbicidas con unas bases apropiadas.

25 Mediante la extensa utilización de herbicidas en la agricultura, sobre todo desde la introducción de las plantas útiles, modificadas genéticamente que son resistentes frente a herbicidas, en los años transcurridos se han desarrollado de manera reforzada unas poblaciones de malezas o hierbas resistentes, que ya no pueden ser combatidas con un herbicida a solas. Una posibilidad de conseguir controlar este problema es el empleo de dos o más herbicidas al mismo tiempo, que a través de sus diferentes modos de acción también abarcan también unas malezas, que son resistentes contra un determinado herbicida.

30 Unas combinaciones de dos o más plaguicidas se emplean en la agricultura frecuentemente como una mezcla en el depósito de atomización, es decir en el denominado "procedimiento de mezcla de depósito" (en inglés tank-mix process). En este caso, las formulaciones individuales se mezclan con agua en el depósito de atomización y a continuación se aplican en común. Este modo de proceder acarrea consigo ciertas desventajas.

35 Por una parte, pueden presentarse ciertos problemas de compatibilidad, que pueden conducir a que se llegue a la separación o a la precipitación de un plaguicida o de otros componentes de la formulación. Por otra parte, se puede influir de manera indeseada sobre la actividad de los plaguicidas, por ejemplo, por el hecho de que por ejemplo unos adyuvantes que están contenidos en las respectivas formulaciones, pero que no son compatibles en común, se equilibren o refuercen en el efecto, lo que se exterioriza en una eficacia reducida o en una actividad aumentada frente a las plantas útiles, que puede provocar un daño para las plantas.

40 Con el fin de evitar este problema, se desarrollan de manera reforzada unas denominadas unas formulaciones combinadas, que toman en cuenta las particularidades de los plaguicidas utilizados individuales y que pueden contener unas sustancias constitutivas adaptadas entre sí, con el fin de garantizar un modo de acción óptimo y una seguridad para las plantas. No obstante, frecuentemente esta misión se manifiesta difícil, puesto que se tienen que combinar unas sustancias activas que eventualmente no son compatibles unas con otras, lo que acarrea inevitablemente el peligro de incompatibilidades. Este hecho se manifiesta por ejemplo en forma de separaciones, precipitaciones o espesamientos, que hacen inútiles a las formulaciones. Se manifiesta como especialmente difícil la combinación de dos o varias sustancias activas, que se presentan en forma de sus sales solubles en agua, en una formulación SL estable.

45 El documento de solicitud de patente internacional WO 03/000055 describe unas composiciones de plaguicidas, que contienen como adyuvante un copolímero de glicerol, un ácido carboxílico y un ácido dicarboxílico. Estos copolímeros aumentan el efecto de los plaguicidas de manera significativa y se distinguen por su baja toxicidad y su alta compatibilidad con el medio ambiente.

50 El documento WO 2011/029561 describe la combinación de un copolímero de glicerol, un ácido carboxílico y un ácido dicarboxílico en común con unos agentes tensioactivos anfóteras como adyuvante, por ejemplo en unas formulaciones de glifosato.

55 El documento WO 2005/87007A1 describe unas formulaciones que constan, en una determinada relación, de glifosato y de un herbicida del tipo de auxina. Diferentes agentes tensioactivos se pueden emplear para la preparación de estas composiciones, pero no se mencionan los copolímeros de la fórmula (I).

65

El documento WO 2010/102102A1 describe la utilización de unos alquil-poliglicósidos (APGs) para la preparación de unas mezclas acuosas de plaguicidas electrolíticas estables.

5 En el documento WO 2010/123871A1 se describen unas composiciones de herbicidas acuosas, estables en almacenamiento, que son homogéneas a un determinado valor del pH de unas sales de amonio de glifosato y de unas sales de amonio de 2,4-D.

10 El documento WO 2010/151622A2 enseña la combinación de unas sales de glifosato con unas sales de dicamba en unas formulaciones acuosas, que son asimismo estables en almacenamiento en el caso de un determinado valor del pH.

15 Una desventaja de las formulaciones combinadas precedentemente descritas reside en que frecuentemente se utilizan unos agentes tensioactivos, que no están en la situación de cumplir los estrictos requisitos actuales en lo que respecta a la inocuidad toxicológica y ecotoxicológica, tal como por ejemplo una reducida irritación de los ojos.

20 Se planteó la misión de desarrollar unas composiciones acuosas de plaguicidas, estables en almacenamiento, que contengan por lo menos dos plaguicidas solubles en agua, y que se basen en un sistema de agentes tensioactivos, preferido desde un punto de vista toxicológico y ecotoxicológico, con una irritación reducida de los ojos, que al mismo tiempo esté en la situación de aumentar la actividad biológica de los plaguicidas contenidos en ellas.

25 Sorprendentemente, el problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que la composición de plaguicidas contiene uno o varios copolímeros, obtenibles por copolimerización de glicerol, de por lo menos un ácido dicarboxílico y de por lo menos un ácido monocarboxílico.

30 Son objeto del invento unas composiciones que contienen

- a) por lo menos dos plaguicidas solubles en agua con una solubilidad en agua a 25°C de por lo menos 50 g/l,
- b) uno o varios copolímeros, obtenibles mediante copolimerización de
 - 35 i) glicerol
 - ii) por lo menos un ácido dicarboxílico y
 - 30 iii) por lo menos un ácido monocarboxílico y
- c) agua
- d) opcionalmente un disolvente concomitante.

35 Por el concepto de "plaguicidas solubles en agua" se entienden en el sentido del presente invento unos plaguicidas, que a la temperatura ambiente (25 °C) tienen una solubilidad en agua de por lo menos 50 g/l, de manera preferida de por lo menos 100 g/l.

40 Unos apropiados plaguicidas solubles en agua son de manera preferida las sales solubles en agua de unos herbicidas con una función de ácido tales como acifluorfenol, aminopiridina, amitrol, asulam, benazolina, bentazona, bialafos, bispiribac, bromacilo, bromoxinilo, biciclopirona, cloramben, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endotal, fenoxaprop, flamprop, flumiclorac, fluoroglicofeno, fomesafeno, fosamina, glufosinato, glifosato, imizamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido octanoico, paraquat, ácido pelargónico, picloram, quizalofop, 2,3,6-TBA y triclopir.

45 De manera especialmente preferida, en este caso se trata de las sales solubles en agua de 2,4-D, bentazona, dicamba, fomesafeno, glifosato, glufosinato, MCPA y paraquat.

50 Entre las sales solubles en agua se prefieren en particular las sales de metales alcalinos y de amonio y, entre éstas, a su vez, las sales de potasio, amonio, dimetil-amonio, isopropil-amonio y (2-hidroxi-etil)-trimetil-amonio.

Como componente a) en la composición se prefieren muy especialmente unas combinaciones de exactamente dos herbicidas solubles en agua.

55 Entre estas combinaciones de dos componentes se prefieren a su vez, en cada caso, glifosato y 2,4-D, glifosato y dicamba, glifosato y fomesafeno, glifosato y glufosinato, 2,4-D y dicamba, glufosinato y 2,4-D, así como glufosinato y dicamba, y se prefieren extraordinariamente en cada caso glifosato y 2,4-D así como glifosato y dicamba.

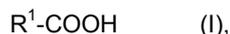
60 La relación de los dos herbicidas solubles en agua en estas composiciones se sitúa de manera preferida entre 9:1 y 1:9, de manera especialmente preferida en 8:2 hasta 2:8, y de manera particularmente preferida en 7:3 hasta 3:7. Estos datos se refieren a los equivalentes de ácidos de los herbicidas solubles en agua.

65 Para la preparación de la composición de plaguicidas conforme al invento, los plaguicidas del componente a) se pueden emplear o bien como una sal disuelta en agua, o el herbicida en una forma ácida insoluble se emplea como tal, y se transforma en la sal soluble en agua tan sólo mediante la adición de una base apropiada. La preparación de tales composiciones por ambas vías es suficientemente conocida por un experto en la especialidad.

Las composiciones conformes al invento se adecuan por ejemplo para el tratamiento de malezas o respectivamente hierbas, entre otras cosas, para la utilización en cultivos de unas plantas útiles resistentes contra más de un herbicida, las denominadas plantas modificadas genéticamente que son resistentes frente a múltiples herbicidas.

5 Unos preferidos copolímeros del componente b) son obtenibles mediante copolimerización de

- 10 i) glicerol
 ii) por lo menos un ácido dicarboxílico y
 iii) por lo menos un ácido monocarboxílico de acuerdo con la fórmula (I)



15 siendo R^1 alquilo de ($C_5\text{-}C_{29}$); alquenilo de ($C_7\text{-}C_{29}$); fenilo o naftilo,

y contienen de 19,9 hasta 99 % en peso del componente i), de 0,1 hasta 30 % en peso del componente ii) y de 0,9 hasta 80 % en peso del componente iii).

20 Unos preferidos ácidos dicarboxílicos del componente ii) se escogen entre ácidos dicarboxílicos aromáticos. Unos ácidos dicarboxílicos especialmente preferidos del componente ii) se seleccionan entre el ácido ftálico, el ácido tereftálico o el ácido iso-ftálico.

25 Unos ácidos monocarboxílicos preferidos del componente iii) se escogen entre unos ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I) (fórmula $R^1\text{-COOH}$), en la que R^1 significa de manera preferida un grupo alquilo o alquenilo, y de manera especialmente preferida un grupo alquilo o alquenilo lineal. De manera más aún preferida, R^1 posee en los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I), siempre y cuando que él sea un grupo alquilo o alquenilo, de 8 hasta 22 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I), en la que R^1 es un radical de alquilo graso con 8 hasta 22 átomos de carbono. Son extraordinariamente preferidos los ácidos monocarboxílicos de la fórmula (I) escogidos entre un ácido graso de coco o un ácido graso de sebo.

30 La preparación de los copolímeros del componente b) se ha descrito por ejemplo en el documento de patente europea EP 1 379 129 y en el documento WO 03/000055.

35 Con los copolímeros del componente b) se pueden preparar unas composiciones plaguicidas acuosas de por lo menos dos plaguicidas solubles en agua con una excelente estabilidad en almacenamiento. Además de ello, la irritación de los ojos por la formulación se reduce manifiestamente en comparación con el estado de la técnica mediante la utilización de los copolímeros del componente b). Los copolímeros del componente b) actúan también como un adyuvante y aumentan la actividad biológica de los plaguicidas del componente a) que están contenidos en la composición. Otras ventajas técnicas de aplicaciones son, por ejemplo, la baja viscosidad así como el buen comportamiento de solubilidad en agua.

45 En el caso del disolvente concomitante d) opcionalmente contenido, se puede tratar de un único disolvente o de una mezcla de dos o más disolventes. Para esto se adecuan todos los disolventes polares, que son compatibles con la composición plaguicida acuosa y que forman una fase homogénea. Unos disolventes concomitantes apropiados son, por ejemplo, unos alcoholes monovalentes, tales como metanol, etanol, propanoles, butanoles, alcohol bencílico o unos alcoholes plurivalentes, tales como etilenglicol, di(etilenglicol), propilenglicol o glicerol o unos poliglicoles tales como poli(etilen-, poli(propilen- o poli(alquilen-glicoles) (PAGs) mixtos. Otros disolventes apropiados son unos éteres tales como, por ejemplo, propilenglicol-mono- o -di-metil-éter, dipropilenglicol-mono- o di-metil-éter, unas amidas tales como, por ejemplo, N-metil- o N-etil-pirrolidona, o la dimetilamida de ácido láctico, caprílico o decanoico.

50 Unos disolventes concomitantes especialmente apropiados son unos alcoholes mono- o plurivalentes y particularmente adecuados son unos alcoholes bi- o trivalentes tales como propilenglicol, glicerol o poli(etilen-, poli(propilen- o respectivamente poli(alquilen-glicoles) (PAGs) mixtos.

55 Los disolventes concomitantes pueden contribuir adicionalmente a la estabilización de la composición, mediante el recurso de que, por ejemplo, ellos aumentan la estabilidad en frío o en caliente o influyen positivamente sobre otras propiedades técnicas de aplicaciones tales como la viscosidad.

60 La proporción de los disolventes concomitantes en la composición es usualmente de 10 hasta 250 g/l, de manera preferida de 20 hasta 200 g/l, de manera particularmente preferida de 30 hasta 150 g/l. Los copolímeros del componente b) hacen posible la preparación de unas formulaciones acuosas cargadas en un grado especialmente alto, las denominadas formulaciones "high load" (de alto grado de carga).

65 En una forma de realización del invento, la composición conforme al invento contiene los plaguicidas del componente a) por lo tanto en una cantidad total mayor que 100 g/l, de manera preferida mayor que 200 g/l y de

manera especialmente preferida mayor que 300 g/l. Estos datos cuantitativos se refieren a toda la composición conforme al invento, a la suma de los plaguicidas y, en el caso de los plaguicidas que se emplean en forma de sus sales solubles en agua, se refieren a la cantidad de ácido libre, el denominado equivalente de ácido (en inglés "acid equivalent", a.e.).

5 En otra forma de realización preferida del invento, la cantidad del componente b) en las composiciones conformes al invento es de 20 hasta 250 g/l y de manera preferida de 50 hasta 200 g/l. Estos datos cuantitativos se refieren a toda la composición conforme al invento.

10 Usualmente, los copolímeros del componente b) se emplean en forma de unas soluciones. Para el esclarecimiento se mencionará en el presente contexto que los datos cuantitativos más arriba mencionados se refieren en este caso al contenido activo de los copolímeros de la fórmula (I) en la solución.

15 Un criterio importante para la estabilidad en almacenamiento de las formulaciones SL es su estabilidad en cuanto a fases. En este caso, es importante sobre todo el intervalo de temperaturas, en el que una formulación SL es estable en cuanto a fases. El límite superior de la estabilidad en cuanto a fases es el denominado punto de enturbiamiento. En este caso se trata de la temperatura, hasta la que se puede calentar una formulación acuosa sin que se produzca una separación de fases. Hasta haberse alcanzado el punto de enturbiamiento, en la formulación SL los agentes tensioactivos y los plaguicidas disueltos se presentan en unas concentraciones definidas como una solución homogénea transparente. Al calentar a unas temperaturas situadas por encima del punto de enturbiamiento, la formulación que con anterioridad era transparente se enturbia, el agente tensioactivo se separa desde la solución y al dejar reposar se llega a la separación de las fases.

25 El punto de enturbiamiento de una composición se determina típicamente calentando la solución hasta que aparezca un enturbiamiento. A continuación de esto, se deja enfriar la composición mediante agitación y con un control constante de la temperatura. La temperatura, a la que se clarifica de nuevo la solución enturbada, se establece documentalmente como el valor medido del punto de enturbiamiento.

30 El límite inferior de la estabilidad en cuanto a fases es importante sobre todo en el caso de un almacenamiento en frío, tal como por ejemplo en invierno. También al quedarse por debajo del límite inferior de la estabilidad en cuanto a fases se puede llegar a la separación de las fases o a unas precipitaciones o a una separación por cristalización.

35 Las composiciones conformes al invento se distinguen por el hecho de que ellas también son estables en cuanto a fases una temperatura preferiblemente mayor que 55 °C, de manera especialmente preferida mayor que 70 °C y de manera particularmente preferida mayor que 80 °C.

40 Además de ello, la composición conforme al invento se distingue por el hecho de que ella es estable en cuanto a fases también a una temperatura preferiblemente menor que 10 °C, de manera especialmente preferida menor que 0 °C y de manera particularmente preferida menor que -10 °C.

Las composiciones se esparcen en forma de caldos de atomización sobre los campos. En este caso el caldo de atomización se prepara mediante dilución de la formulación de concentrado con una cantidad definida de agua.

45 Las composiciones conformes al invento pueden contener adicionalmente otros agentes tensioactivos, agentes conservantes, adyuvantes, agentes antiespumantes o polímeros funcionales.

50 En el caso de los agentes tensioactivos se puede tratar por lo general de todos los agentes tensioactivos no iónicos, anfóteros, catiónicos o aniónicos que son compatibles con la composición. Los agentes tensioactivos pueden aumentar adicionalmente la estabilidad de la composición o hacer subir la actividad biológica.

Ejemplos de unos agentes tensioactivos no iónicos son unos compuestos etoxilados y alcoxilados de alcoholes alifáticos o aromáticos de cadenas largas, unos compuestos etoxilados de aminas grasas, unos compuestos alcoxilados de éter-aminas de cadenas largas, unos ésteres de sorbitán (eventualmente etoxilados) o unos alquil-poliglicósidos. Unos apropiados agentes tensioactivos anfóteros son, entre otros, unas alquil-dimetil-betaínas o unos óxidos de alquil-dimetil-aminas o unos óxidos de alquil-dimetil-amino-amidopropil-aminas. Entre los agentes tensioactivos aniónicos se adecuan, por ejemplo, unos éter-sulfatos de alcoholes grasos etoxilados, unos productos de reacción de alcoholes de cadenas largas (eventualmente etoxilados) con derivados de ácido fosfórico. Entre las cadenas largas se adecuan unas cadenas de hidrocarburos lineales o ramificados con por lo menos 6 y como máximo 22 átomos de carbono.

60 Como agentes conservantes se adecuan ciertos ácidos orgánicos y sus ésteres, por ejemplo ácido ascórbico, palmitato ascórbico, un sorbato, ácido benzoico, los 4-hidroxi-benzoatos de metilo y de propilo, unos propionatos, un fenol, por ejemplo, 2-fenil-fenato, 1,2-benzoisotiazolin-3-ona, formaldehído, ácido sulfuroso y sus sales.

Además de ello, las composiciones pueden contener otros adyuvantes, que aumentan aún más la actividad biológica. Unos compuestos apropiados son conocidos a partir de la bibliografía como adyuvantes en composiciones acuosas de plaguicidas y se han descrito por ejemplo en el documento WO2009/029561.

5 Como agentes antiespumantes se adecuan unos compuestos alcoxilados de ésteres alquílicos de ácidos grasos, unos organopolisiloxanos tales como unos poli(dimetil-siloxanos) y sus mezclas con un ácido silícico microfino, eventualmente silanado, perfluoroalquil-fosfonatos y -fosfinatos; parafinas; ceras y ceras microcristalinas, y sus mezclas con un ácido silícico silanado. También son ventajosas unas mezclas de diferentes inhibidores de la formación de espuma, por ejemplo, las constituidas a base de un aceite de silicona, un aceite de parafina y/o unas ceras.

10 En el caso de los polímeros funcionales, que pueden estar contenidos en la composición, se trata de unos compuestos de alto peso molecular de origen sintético o natural con una masa molecular mayor que 10.000. Los polímeros funcionales pueden actuar por ejemplo como un agente anti-deriva o aumentar la resistencia a la lluvia.

15 El valor del pH de las composiciones se sitúa usualmente en el intervalo de 3,5 hasta 8,0, de manera preferida en 4,0 hasta 7,0 y de manera particularmente preferida en 4,5 hasta 6,5 (medido como una dilución acuosa al 1 % en peso). El valor del pH se determina primordialmente por medio de los valores del pH de las soluciones de los plaguicidas acuosos, que se presentan como sales de ácidos débiles. Mediante adición de unos ácidos o unas bases se puede ajustar el valor del pH a otro valor que se desvía del valor del pH original de la mezcla.

20 La alta estabilidad de las sales de las composiciones conformes al invento en el medio acuoso también en el caso de una alta concentración de los plaguicidas y de las sales constituye una gran ventaja técnica de aplicaciones. Esto hace posible también incluir conjuntamente en las composiciones unas sales agroquímicas tales como por ejemplo unos fertilizantes.

25 En otra forma de realización preferida del invento, las composiciones contienen por lo tanto una o varias sales agroquímicas, preferiblemente unas sales de amonio.

30 De manera especialmente preferida, las composiciones contienen sulfato de amonio, nitrato de amonio, fosfato de amonio, tiocianato de amonio y/o cloruro de amonio.

35 En otra forma de realización preferida del invento, las composiciones conformes al invento se presentan como unas formulaciones de concentrados, que son diluidas antes del uso, en particular con agua (por ejemplo unas formulaciones "ready-to-use" (prestas para el uso), "in-can" (dentro de un bote) o "built-in" (incorporadas)) y contienen el uno o los varios plaguicidas solubles en agua del componente a) en unas proporciones de 5 hasta 80 % en peso, de manera preferida de 10 hasta 70 % en peso y de manera especialmente preferida de 20 hasta 60 % en peso, y el uno o los varios copolímeros del componente b) en unas proporciones de 1 hasta 25 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 20 % en peso, y de manera especialmente preferida de 3 hasta 15 % en peso. Estos datos cuantitativos se refieren a toda la formulación de concentrado y en caso de unos plaguicidas que se emplean en forma de sus sales solubles en agua, a la cantidad del ácido libre, el denominado equivalente de ácido (en inglés "acid equivalent", a.e.).

40 Las composiciones conformes al invento se esparcen de manera preferida en forma de caldos de atomización sobre los campos. En este caso, los caldos de atomización se preparan mediante dilución de las formulaciones de concentrados con una cantidad definida de agua.

45 En otra forma de realización preferida del invento, las composiciones conformes al invento se presentan como unos caldos de atomización y contienen de 0,001 hasta 10 % en peso, de manera preferida de 0,02 hasta 3 % en peso y de manera particularmente preferida de 0,025 hasta 2 % en peso del uno o los varios plaguicidas solubles en agua del componente a), y de 0,001 hasta 3 % en peso, de manera preferida de 0,005 hasta 1 % en peso y de manera particularmente preferida de 0,01 hasta 0,5 % en peso del uno o los varios copolímeros del componente b). Los mencionados datos cuantitativos se refieren a todo el caldo de atomización y en el caso de unos plaguicidas que se emplean en forma de sus sales solubles en agua, a la cantidad de ácido libre, el denominado equivalente de ácido (en inglés "acid equivalent", a.e.).

50 El invento se refiere por lo demás a la utilización de las composiciones conformes al invento para el control y/o la represión de malezas, enfermedades fúngicas o infestación por insectos. Se prefiere la utilización de las composiciones conformes al invento para el control y/o la represión de malezas.

60

Ejemplos

En lo sucesivo se ilustra el invento con ayuda de Ejemplos, que no se han de considerar en ningún caso como restrictivos.

5

Ejemplo 1

Diversas composiciones de plaguicidas (véase la Tabla 2) se preparan mediante mezclado de una solución acuosa usual en el comercio de la sal de isopropilamonio de glifosato (con 62 % en peso de sustancia activa) y de una solución usual en el comercio de la sal de dimetil-amonio de 2,4-D (con 69 % en peso de la sustancia activa) y de otras sustancias auxiliares así como de agua. Las formulaciones contienen 300 g/l del equivalente de ácido de glifosato y 100 g/l del equivalente de ácido de 2,4-D. En la Tabla 1 se encuentra una recopilación de los adyuvantes utilizados.

15 Tabla 1: Recopilación de los adyuvantes A1 hasta A7

Adyuvante	Composición
A1 (conforme al invento)	Synergen [®] GL 5 (un copolímero que se compone de glicerol, un ácido graso de coco y ácido ftálico; un producto de la entidad Clariant), solución al 70 % en peso en agua
A2 (comparación)	Agnique [®] AG 8107 (un (alquil de C _{8/10})-poliglicósido; un producto de la entidad Cognis) solución al 70 % en peso en agua
A3 (comparación)	Genamin [®] T 150 (un compuesto etoxilado de amina grasa de sebo con 15 moles de OE; un producto de la entidad Clariant), aproximadamente al 100 % en peso
A4 (comparación)	Genamin [®] T 050 (un compuesto etoxilado de amina grasa de coco con 5 moles de OE; un producto de la entidad Clariant), aproximadamente al 100 % en peso
A5 (comparación)	Genagen [®] KB (una (alquil de C _{12/14})-dimetil-betaína; un producto de la entidad Clariant) solución al 30 % en peso en agua
A6 (comparación)	Synergen [®] 9903 (N-óxido de alquilamido-N-[3-(dimetilamino)propilo], un producto de la entidad Clariant), solución al 30 % en peso en agua
A7 (comparación)	Genaminox [®] LA (óxido de (alquil de C _{12/14})-dimetil-amina; un producto de la entidad Clariant), solución al 30 % en peso en agua

Tabla 2: Formulaciones combinadas de glifosato y 2,4-D (300 + 100 g/l a.e.)

Ensayo	Glifosato-IPA (al 62 % en peso en agua) [g]	2,4-D DMA (al 69 % en peso en agua) [g]	Adyuvante	Cantidad del adyuvante [g]	Propilenglicol [g]	Agua [g]
E1-1	35,9	9,5	A1	13,9	5,0	1,0
V1-1	35,9	9,5	sin	0	5,0	14,9
V2-1	35,9	9,5	A2	13,9	5,0	1,0
V3-1	35,9	9,5	A3	4,5	5,0	5,1
V4-1	35,9	9,5	A4	4,5	5,0	5,1
V5-1	35,9	9,5	A5	15	5,0	0
V6-1	35,9	9,5	A6	15	5,0	0
V7-1	35,9	9,5	A7	15	5,0	0

De todas las formulaciones se determina la estabilidad en cuanto a fases mediante determinación del punto de enturbiamiento así como de la estabilidad en frío a 0 °C y -10 °C. Los resultados se representan en la Tabla 3.

25 Tabla 3: Puntos de enturbiamiento y estabilidad en frío de las composiciones E1-1 hasta V7-1

Ensayo	Punto de enturbiamiento [°C]	Aspecto a 25 °C	Aspecto a 0 °C	Aspecto a -10 °C
E1-1	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V1-1	> 95	homogéneo	se separa	se separa
V2-1	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V3-1	no determinado	se separa	se separa	se separa
V4-1	no determinado	se separa	se separa	se separa
V5-1	> 95	homogéneo	cristalizado	cristalizado
V6-1	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V7-1	no determinado	se separa	homogéneo	se separa

Ejemplo 2

Diversas composiciones de plaguicidas (véase la Tabla 4) se preparan mediante mezcladura de una solución acuosa usual en el comercio de la sal de isopropilamonio de glifosato (con 62 % en peso de sustancia activa) y de una solución acuosa usual en el comercio de la sal de dimetil-amonio de 2,4-D (con 69 % en peso de sustancia activa) y de otras sustancias auxiliares así como de agua. Las formulaciones contienen 200 g/l del equivalente de ácido de glifosato y 200 g/l del equivalente de ácido de 2,4-D.

Tabla 4: Formulaciones combinadas de glifosato y 2,4-D (200 + 200 g/l a.e.)

Ensayo	Glifosato-IPA (al 62 % en peso en agua) [g]	2,4-D DMA (al 69 % en peso en agua) [g]	Adyuvante	Cantidad del adyuvante [g]	Propilenglicol [g]	Agua [g]
E1-2	24,0	19,0	A1	7,5	5,0	11,5
V1-2	24,0	19,0	sin	0	5,0	19,0
V2-2	24,0	19,0	A2	7,5	5,0	11,5
V3-2	24,0	19,0	A3	5,3	5,0	13,7
V4-2	24,0	19,0	A4	5,3	5,0	13,7
V5-2	24,0	19,0	A5	19	5,0	0
V6-2	24,0	19,0	A6	19	5,0	0
V7-2	24,0	19,0	A7	19	5,0	0

De todas las formulaciones se determina la estabilidad en cuanto a fases mediante determinación del punto de enturbiamiento así como de la estabilidad en frío a 0 °C y -10 °C. Los resultados se representan en la Tabla 3.

Tabla 5: Puntos de enturbiamiento y estabilidad en frío de las composiciones E1-2 hasta V7-2

Ensayo	Punto de enturbiamiento [°C]	Aspecto a 25 °C	Aspecto a 0 °C	Aspecto a -10 °C
E1-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V1-2	> 95	homogéneo	separado	Separado
V2-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V3-2	no determinado	se separa	se separa	se separa
V4-2	no determinado	se separa	se separa	se separa
V5-2	> 95	homogéneo	cristalizado	cristalizado
V6-2	> 95	homogéneo	homogéneo	se separa
V7-2	no determinado	se separa	se separa	se separa

Ejemplo 3

Diversas composiciones de plaguicidas (véase la Tabla 6) se preparan mediante mezcladura de una solución acuosa usual en el comercio de la sal de isopropilamonio de glifosato (con 62 % en peso de sustancia activa) y de una solución acuosa usual en el comercio de la sal de dimetil-amonio de 2,4-D (con 69 % en peso de sustancia activa) y de otras sustancias auxiliares, así como de agua. Las formulaciones contienen 100 g/l del equivalente de ácido de glifosato y 200 g/l del equivalente de ácido de 2,4-D.

Tabla 6: Formulaciones combinadas de glifosato y 2,4-D (100 + 300 g/l a.e.)

Ensayo	Glifosato-IPA (al 62 % en peso en agua) [g]	2,4-D DMA (al 69 % en peso en agua) [g]	Adyuvante	Cantidad del adyuvante [g]	Propilenglicol [g]	Agua [g]
E1-3	12,0	28,6	A1	6,5	5,0	11,5
V1-3	12,0	28,6	sin	0	5,0	19,0
V2-3	12,0	28,6	A2	6,5	5,0	11,5
V3-3	12,0	28,6	A3	4,6	5,0	13,7
V4-3	12,0	28,6	A4	4,6	5,0	13,7
V5-3	12,0	28,6	A5	15,2	5,0	6,2
V6-3	12,0	28,6	A6	15,2	5,0	6,2
V7-3	12,0	28,6	A7	15,2	5,0	6,2

De todas las formulaciones se determina la estabilidad en cuanto a fases mediante determinación del punto de enturbiamiento así como de la estabilidad en frío a 0 °C y -10 °C. Los resultados se representan en la Tabla 7.

Tabla 7: Puntos de enturbiamiento y estabilidad en frío de las composiciones E1-3 hasta V7-3

Ensayo	Punto de enturbiamiento [°C]	Aspecto a 25 °C	Aspecto a 0 °C	Aspecto a -10 °C
E1-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V1-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V2-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V3-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V4-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V5-2	no determinado	precipita	precipita	precipita
V6-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo
V7-2	> 95	homogéneo	homogéneo	homogéneo

5 Los resultados de los ensayos muestran que las composiciones de plaguicidas, que contienen el copolímero del componente b), son manifiestamente más estables a lo largo de un amplio intervalo de las relaciones de mezcladura que unas composiciones análogas, que se basan en otros productos, tales como los que se emplean usualmente en composiciones acuosas de plaguicidas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que contiene
- 5 a) por lo menos dos plaguicidas solubles en agua con una solubilidad en agua a 25°C de por lo menos 50 g/l,
- b) uno o varios copolímeros, que son obtenibles mediante copolimerización de
- 10 i) glicerol
ii) por lo menos un ácido dicarboxílico y
iii) por lo menos un ácido monocarboxílico y
- c) agua, y
- d) un disolvente concomitante.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** los plaguicidas solubles en agua del componente a) se escogen entre el conjunto formado por los herbicidas solubles en agua, y de manera preferida entre las sales solubles en agua de acifluorfenol, aminopiridina, amitrol, asulam, benazolina, bentazona, bialafos, bispiribac, bromacilo, bromoxinilo, biciclopirona, cloramben, clopiralida, 2,4-D, 2,4-DB, dicamba, diclorprop, difenzoquat, diquat, endotal, fenoxaprop, flumiclorac, fluoroglicofeno, fomesafeno, fosamina, glufosinato, glifosato, imizamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, MCPA, MCPB, mecoprop, ácido octanoico, paraquat, ácido pelargónico, picloram, quizalofop, 2,3,6-TBA y triclopir.
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** los plaguicidas solubles en agua del componente a) se escogen entre las sales solubles en agua de 2,4-D, bentazona, dicamba, fomesafeno, glifosato, glufosinato, MCPA y paraquat.
4. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada por que** en el caso del componente a) se trata exactamente de dos plaguicidas solubles en agua.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada por que** en el caso de los plaguicidas solubles en agua del componente a) se trata de las combinaciones de los dos herbicidas glifosato y 2,4-D, glifosato y dicamba, glifosato y fomesafeno, glifosato y glufosinato, 2,4-D y dicamba, glufosinato y 2,4-D o glufosinato y dicamba, y de manera particularmente preferida glifosato y 2,4-D o glifosato y dicamba.
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 4 hasta 5, **caracterizada por que** la relación de los dos herbicidas solubles en agua en estas combinaciones se sitúa entre 9:1 y 1:9, de manera preferida entre 8:2 y 2:8 y de manera especialmente preferida entre 7:3 y 3:7, referida a los equivalentes de ácidos de los dos herbicidas solubles en agua.
7. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizada por que** el uno o los varios copolímeros del componente b) se escogen entre unos copolímeros, que son obtenibles mediante copolimerización de
- 40 i) glicerol,
ii) por lo menos un ácido dicarboxílico y
iii) por lo menos un ácido monocarboxílico de acuerdo con la fórmula (I)
- 45
$$R^1-COOH$$
- siendo R¹ alquilo (de C₅-C₂₉); alqueno (de C₇-C₂₉); fenilo o naftilo, y contienen de 19,9 hasta 99 % en peso del componente i), de 0,1 hasta 30 % en peso del componente ii) y de 0,9 hasta 80 % en peso del componente iii).
8. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizada por que** el disolvente concomitante d) es un disolvente polar, que es compatible con la composición acuosa de plaguicidas y forma una fase homogénea.
9. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizada por que** la cantidad total de los plaguicidas del componente a) en la composición es mayor que 100 g/l, de manera preferida mayor que 200 g/l y de manera especialmente preferida mayor que 300 g/l referido a su equivalente de ácido.
10. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracterizada por que** la cantidad de los copolímeros del componente b) en la composición es de 20 hasta 250 g/l y de manera preferida de 50 hasta 200 g/l.
11. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, **caracterizada por que** ella es estable en cuanto a fases a una temperatura mayor que 55°C, de manera preferida mayor que 70°C y de manera especialmente preferida mayor que 80°C.

12. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, **caracterizada por que** ella es estable en cuanto a fases a una temperatura menor que 10°C, de manera preferida menor que 0°C y de manera especialmente preferida menor que -10°C.
- 5 13. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 12, **caracterizada por que** ella contiene una o varias sales agroquímicas, de manera preferida sales de amonio o potasio.
- 10 14. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, **caracterizada por que** ella se presenta como una formulación de concentrado, que es diluida antes del uso, y contiene de 5 hasta 80 % en peso, de manera preferida de 10 hasta 70 % en peso y de manera especialmente preferida de 20 hasta 60 % en peso del uno o los varios plaguicidas solubles en agua del componente a) y de 1 hasta 25 % en peso, de manera preferida de 2 hasta 20 % en peso y de manera especialmente preferida de 3 hasta 15 % en peso del uno o los varios copolímeros del componente b).
- 15 15. La composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 1 hasta 14, **caracterizada por que** se presenta como un caldo de atomización y contiene de 0,001 hasta 10 % en peso, de manera preferida de 0,02 hasta 3 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,025 hasta 2 % en peso del uno o los varios plaguicidas solubles en agua del componente a) del componente a) y de 0,001 hasta 3 % en peso, de manera preferida de 0,005 hasta 1 % en peso y de manera especialmente preferida 0,01 hasta 0,5 % en peso del uno o los
20 varios copolímeros del componente b).
16. Utilización de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15 para el control y/o la represión de malezas, enfermedades fúngicas o infestación por insectos, de manera preferida para el control y/o la represión de malezas.