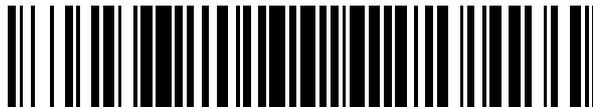


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 915**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 25/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2005 PCT/EP2005/005525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2005 WO05117580**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2005 E 05751626 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 1755386**

54 Título: **Formulaciones acuosas pobres en espuma para la protección de las plantas**

30 Prioridad:

01.06.2004 DE 102004026938

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

24.11.2016

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FRISCH, GERHARD;
SCHNABEL, GERHARD y
RUDE, JANINE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 590 915 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

Formulaciones acuosas pobres en espuma para la protección de las plantas

5 La invención se refiere al sector técnico de las preparaciones (formulaciones) para sustancias activas en el sector de la protección de las plantas (fitoprotección) (sustancias activas agroquímicas), preferiblemente de las formulaciones acuosas de sustancias activas de agentes fitoprotectores solubles en agua, en particular de las formulaciones acuosas de sustancias activas como agentes fitoprotectores en forma de sales, muy especialmente glufosinato-amonio. Además, la invención se refiere a mezclas de coadyuvantes, que se pueden usar en combinación con dichas sustancias activas de agentes fitoprotectores, y a sus formulaciones.

10 Se conocen formulaciones acuosas de glufosinato-amonio, por ejemplo, a partir de los documentos EP-A-0048436, EP-A-00336151 y EP-A-1093722. A causa de los tensioactivos que refuerzan el efecto contenidos en las formulaciones, las formulaciones, al efectuar su dilución con agua antes de la aplicación y al efectuar su proyección durante la aplicación, muestran un comportamiento de espuma desfavorable cuando no se añade ningún antiespumante. Las consecuencias son entonces con frecuencia un rebose de los equipos de proyección, contaminación del medio ambiente, revestimientos proyectados irregulares sobre las plantas y residuos de agentes fitoprotectores en los equipos proyectores. De acuerdo con
15 el documento EP-A-0407874 se han propuesto, para agentes fitoprotectores líquidos acuosos, unos agentes antiespumantes eficaces seleccionados entre el conjunto de los ácidos perfluoro-alkil-fosfínicos o -alkil-fosfónicos. Tales agentes antiespumantes (p.ej. el ®Fluowet PP de Clariant) se distinguen por un alto efecto antiespumante en el caso de una cantidad consumida comparativamente baja, permaneciendo estable el efecto antiespumante también en el caso de un almacenamiento prolongado a diferentes temperaturas y en el caso de un uso mecánico de las formulaciones. Además de
20 esto, mediante el contenido de agentes antiespumantes no se perjudica la actividad biológica de los agentes fitoprotectores formulados.

Los agentes antiespumantes conocidos que contienen flúor no son, sin embargo, apropiados de igual manera para todos los sectores de uso. Por ejemplo, en el caso de muchas de tales formulaciones, el efecto antiespumante es dependiente del grado de dureza del agua (del contenido de sales de calcio y magnesio), que se usa para la preparación de los caldos para
25 proyectar. También por consideraciones ecotoxicológicas generales, según las cuales se debe reducir la cantidad de hidrocarburos que contienen flúor en el medio ambiente, existe la necesidad de agentes antiespumantes alternativos que hagan posible la preparación de formulaciones pobres en espuma de sustancias activas de agentes fitoprotectores con buenas propiedades técnicas de aplicación, por ejemplo una buena estabilidad en almacenamiento y una actividad biológica uniforme y alta.

30 Se conocen asimismo agentes antiespumantes a base de siliconas como agentes antiespumantes muy eficaces. Estos, sin embargo, tienen en parte desventajas técnicas de aplicación, que hacen parecer poco apropiado su uso para formulaciones de soluciones acuosas de sustancias activas polares de agentes fitoprotectores, en particular de sustancias activas del tipo de sales tales como glufosinato-amonio. Así, algunos agentes antiespumantes son poco solubles en las formulaciones acuosas y se depositan en forma de enturbiamientos, floculaciones o separaciones entre fases. Otros agentes
35 antiespumantes de este tipo ya no muestran ningún efecto antiespumante suficiente después de un almacenamiento de la formulación a temperatura ambiente o a una temperatura elevada, de hasta por ejemplo 50 °C.

En dicho documento EP-A-0407874 se mencionan numerosos ejemplos de agentes antiespumantes conocidos a base de siliconas, que no tienen ninguna propiedad útil, o tienen solamente pocas propiedades útiles, como agentes antiespumantes para agentes fitoprotectores acuosos de sustancias activas del tipo de sales.

40 También, un reemplazo de los agentes antiespumantes en muchas formulaciones conocidas de agentes fitoprotectores por otros agentes antiespumantes, conduce frecuentemente de acuerdo con la experiencia y según experimentos propios, a que se reduzca manifiestamente la actividad biológica de las formulaciones.

Subsistía, por consiguiente, la misión de poner a disposición agentes antiespumantes para formulaciones acuosas de
45 agentes fitoprotectores solubles en agua del tipo de sales, que eviten o reduzcan las desventajas mencionadas y se pueden usar con una o varias ventajas.

Sorprendentemente, se ha encontrado recientemente que diferentes agentes antiespumantes a base de siliconas presentan, en las formulaciones antes mencionadas de sustancias activas de agentes fitoprotectores del tipo de sales, unas propiedades técnicas de aplicación inesperadamente buenas, en particular no solamente reprimen bien a la espuma, sino que también proporcionan unas formulaciones que presentan una actividad biológica comparativamente alta en el caso de
50 un uso de acuerdo con las especificaciones.

Son objeto de la invención, por lo tanto, agentes fitoprotectores acuosos líquidos de sustancias activas de agentes fitoprotectores, solubles en agua, caracterizados porque contienen

- (a) del 1 al 40 % en peso de una o varias sustancias activas de agentes fitoprotectores, solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- 55 (b) del 0 al 40 % en peso de una o varias sustancias activas de agentes fitoprotectores, insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),

- (c) del 0 al 50 % en peso de disolventes orgánicos polares,
- (d) del 1 al 80 % en peso de agentes tensioactivos aniónicamente activos,
- (e) del 0 al 20 % en peso de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
- (f) del 0,02 al 10 % en peso de agentes antiespumantes a base de siliconas, seleccionados del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25 °C, en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas y con un contenido de ácido silícico,
- (g) del 0 al 30 % en peso de otros coadyuvantes de formulación habituales y
- (h) del 0,1 al 90 % en peso de agua.

Las formulaciones acuosas que contienen agentes antiespumantes conformes a la invención, son apropiadas preferentemente para sustancias activas del tipo (a) del grupo de las sustancias activas de agentes fitoprotectores, solubles en agua, que contienen sales, tales como (sales de) glufosinato, (sales de) glifosato, paraquat, diquat y similares, en particular glufosinato-amonio.

Las formulaciones conformes a la invención pueden contener, además, también sustancias activas del tipo (b), que son muy insolubles en agua, por ejemplo herbicidas del grupo de los difenil-éteres tales como oxifluorfenol, carbamatos, tiocarbamatos, compuestos de trifenil-estaño y tributil-estaño, halogenoacetanilidas, derivados de ácidos fenoxifenoxialcanocarboxílicos, así como derivados de ácidos heteroariloxi-fenoxialcanocarboxílicos tales como ésteres de ácidos quinoliloxi-, quinoxaliloxi-, piridiloxi-, benzoxaliloxi- y benzotiazoliloxi-fenoxialcanocarboxílicos, por ejemplo diclofop-metilo, fenoxaprop-etilo o fenoxaprop-P-etilo.

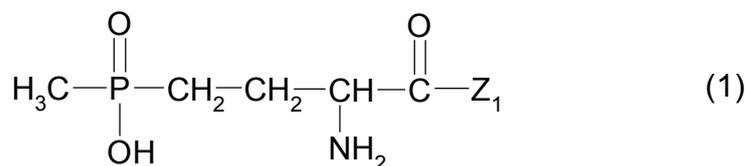
También se consideran sustancias activas correspondientemente insolubles de las clases de sustancias que normalmente contienen sustancias activas con diversas solubilidades, p.ej. sustancias activas del grupo de los derivados de ciclohexanodiona, imidazolinonas, derivados de ácidos pirimidiloxi-piridina-carboxílicos, derivados de ácido pirimidiloxi-benzoico, sulfonil-ureas, derivados de triazolo-piridina-sulfonamida, así como ésteres de ácidos S-(N-aril-N-alkil-carbamoilmetil)-ditiofosfóricos.

Las denominaciones abreviadas mencionadas para sustancias activas ("nombres comunes") tales como glufosinato, glifosato, oxifluorfenol, diclofop-metilo, fenoxaprop-(P)-etilo, son conocidas para un experto en la especialidad; véase p.ej. "The Pesticide Manual" [El Manual de los Plaguicidas], British Crop Protection Council 2003; las denominaciones abarcan en tal caso los derivados conocidos, tales como sales de glufosinato y de glifosato, en particular las formas habituales en el comercio.

Correspondientemente, también pueden considerarse sustancias activas del grupo de los antídotos, los reguladores del crecimiento, los insecticidas y los fungicidas como componente (b) o bien, en el caso de tener una buena solubilidad en agua, como componentes (a).

El tipo de las sustancias activas usadas de los tipos (a) y (b) determina el tipo de los organismos dañinos que se pueden reprimir mediante el uso de los agentes fitoprotectores o de las formulaciones agroquímicas. En el caso de herbicidas, los organismos dañinos son plantas no deseadas.

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

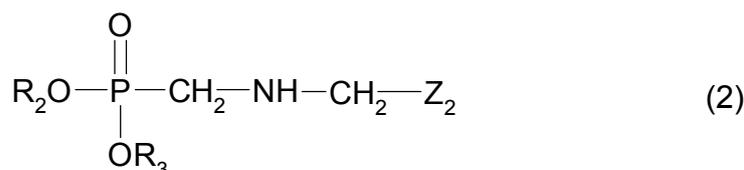


en la que

Z₁ significa un radical de la fórmula -OM, -NHCH(CH₃)CONHCH(CH₃)CO₂M o -NHCH(CH₃)CONHCH[CH₂CH(CH₃)₂]CO₂M y en tales casos

M significa = H o un catión formador de sales,

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



en la que

5 Z_2 significa un radical de la fórmula CN o CO_2R_1 , en la que R_1 es = Q, o un catión formador de sales, y en tal caso Q es = H, alquilo, alqueno, alcoxilquilo o arilo de C_6 - C_{10} , que está sin sustituir o sustituido y preferiblemente está sin sustituir o sustituido con uno o varios radicales del grupo de alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3 , NO_2 y CN, y

R_2 , R_3 en cada caso independientemente uno de otro, significan H, alquilo, arilo de C_6 - C_{10} , que está sin sustituir o sustituido y preferiblemente está sin sustituir o sustituido con uno o varios radicales del grupo de alquilo, alcoxi, halógeno, CF_3 , NO_2 y CN, o significa bifenilo o un catión formador de sales.

10 Preferiblemente los radicales que contienen carbono con respecto a Q, R_2 o bien R_3 tienen hasta 10 átomos de C, en particular hasta 6 átomos de C.

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

- 15
- ♦ Glufosinato y su sal de amonio en forma racémica, es decir el ácido 2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinoil]-butanoico o bien su sal de amonio,
 - ♦ el enantiómero L de glufosinato y su sal de amonio,
 - ♦ bilanafos/bialafos, es decir la L-2-amino-4-[hidroxi(metil)fosfinoil]-butanoil-L-alaninil-alanina y su sal de sodio.

20 El racemato de glufosinato-amonio se aplica habitualmente solo en unas dosificaciones que se encuentran entre 200 y 1.000 g de i.a./ha (= gramos de sustancia activa por hectárea). El glufosinato-amonio es eficaz en estas dosificaciones, sobre todo cuando se recibe a través de las partes verdes de las plantas; véase "The Pesticide Manual" 13ª edición, British Crop Protection Council 2003. El glufosinato-amonio se usa predominantemente para reprimir malezas y malas hierbas en cultivos de plantaciones y sobre terreno no cultivado, así como, mediante técnicas de aplicación especiales, también para la represión entre hileras en cultivos de superficies agrícolas tales como los de maíz, algodón, etc. Tiene una importancia creciente también el uso en cultivos transgénicos que son resistentes o tolerantes frente a la sustancia activa.

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

30 Por regla general, el glifosato se usa en formulaciones fitoprotectoras en forma de sus sales solubles en agua, siendo importante con respecto a la presente invención, sobre todo, la sal de isopropilamonio; véase "The Pesticide Manual" 13ª edición, British Crop Protection Council 2003.

Con respecto a la presente invención, el concepto de "disolvente orgánico polar" (componente (c)) designa por ejemplo disolventes polares próticos o apróticos polares y sus mezclas. Ejemplos de disolventes en el sentido de la invención son

- 35
- ♦ alcoholes alifáticos tales como p.ej. alcoholes inferiores, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, o alcoholes polivalentes, tales como etilenglicol, glicerol;
 - ♦ éteres polares tales como tetrahydrofurano (THF), dioxano, alquilenglicol-monoalquil-éteres y -dialquil-éteres, tales como p.ej. propilenglicol-monometil-éter, propilenglicol-monoetil-éter, etilenglicol-monometil-éter o -monoetil-éter, diglima y tetraglima;
 - ♦ amidas tales como dimetil-formamida (DMF), dimetil-acetamida, dimetil-caprilamida, dimetil-caprinamida (®Hallcomide) y N-alquil-pirrolidonas;
 - ♦ cetonas tales como acetona;
 - ♦ ésteres a base de glicerina y ácidos carboxílicos, tales como los mono-, di- y tri-acetatos de glicerina;
 - ♦ lactamas;
 - ♦ diésteres de ácido carbónico;
- 40

- ♦ nitrilos tales como acetonitrilo, propionitrilo, butironitrilo y benzonitrilo;
- ♦ sulfóxidos y sulfonas tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y sulfolano;

Con frecuencia, son apropiadas también combinaciones de diferentes disolventes, que adicionalmente contienen alcoholes tales como metanol, etanol, n- e i-propanoles, n-, i-, t- y 2-butanoles.

- 5 En el caso de soluciones acuosas-orgánicas monofásicas, se consideran los disolventes, o las mezclas de disolventes, que son total o ampliamente miscibles con agua.

Disolventes orgánicos preferidos en el sentido de la presente invención son disolventes orgánicos polares, tales como N-metil-pirrolidona y Dowanol® PM (propilenglicol-monometil-éter).

- 10 Las formulaciones conformes a la invención contienen como componente (d) compuestos con actividad superficial activos aniónicamente (agentes tensioactivos activos aniónicamente). Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicamente activos son (significando EO = unidades de óxido de etileno, PO = unidades de óxido de propileno y BO = unidades de óxido de butileno):

- 15 d1) derivados aniónicos de alcoholes grasos con 10 - 24 átomos de carbono con 0-60 EO y/o 0-20 PO y/o 0-15 BO en orden de sucesión discrecional, en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalinotérreos) y orgánicas (p.ej. a base de aminas o alcanolaminas) tales como Genapol®LRO, marcas Sandopan®, marcas Hostaphat/Hordaphos® de Clariant;
- d2) derivados aniónicos de copolímeros constituidos por unidades de EO, PO y/o BO con un peso molecular de 400 a 10⁸, en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalinotérreos) y orgánicas (p.ej. a base de aminas o alcanolaminas);
- 20 d3) derivados aniónicos de aductos con óxidos de alquileo de alcoholes de C₁ - C₉, en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalinotérreos) y orgánicas (p.ej. a base de aminas o alcanolaminas);
- d4) derivados aniónicos de compuestos alcoxilados de ácidos grasos, en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y sus sales inorgánicas (p.ej. de metales alcalinos y alcalinotérreos) y orgánicas (p.ej. a base de aminas o alcanolaminas);
- 25 d5) sales de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y olefínicos y de ácidos policarboxílicos, así como ésteres de ácidos alfa-sulfo-grasos tal como pueden obtenerse de Henkel;
- d6) Sulfosuccinatos, alcanosulfonatos, parafina- y olefina-sulfonatos tales como Netzer IS®, Hoe®S1728, Hostapur®OS, Hostapur®SAS de Clariant, Triton®GR7ME y GR5 de Union Carbide, las marcas Empimin® de Albright y Wilson, Marlon®-PS65 de Condea.
- 30

Agentes tensioactivos aniónicamente activos preferidos son alquil-poliglicol-eter-sulfatos, en particular un (alcohol graso)-dietilenglicol-eter-sulfato (p.ej. Genapol LRO®, de Clariant), o alquil-poliglicol-eter-carboxilatos (p.ej. 2-(isotridecilo-xi-polietileno-xi)-etil-carboximetil-éter, Marlowet 4538®, de Hüls).

- 35 Las formulaciones conformes a la invención pueden contener dado el caso agentes tensioactivos no ionógenos y/o catiónicamente activos como componente (e).

Ejemplos de agentes tensioactivos no ionógenos (para el componente tensioactivo e) son:

- 40 e1) alcoholes grasos con 10-24 átomos de carbono con 0-60 EO y/o 0-20 PO y/o 0-15 BO en orden de sucesión discrecional. Ejemplos de tales compuestos son las marcas Genapol® C, L, O, T, UD, UDD, X de Clariant, las marcas Plurafac® y Lutensol® A, AT, ON, TO de BASF, las marcas Marlipal®24 y 013 de Condea, las marcas Dehypon® de Henkel, las marcas Ethylan® de Akzo-Nobel tales como Ethylan CD 120;
- e2) alcoxilatos de ácidos grasos y triglicéridos tales como las marcas Serdox®NOG de Condea o las marcas Emulsogen® de Clariant;
- e3) alcoxilatos de amidas de ácidos grasos tales como las marcas Comperlan® de Henkel o las marcas Amam® de Rhodia;
- 45 e4) aductos con óxidos de alquileo de alquino-dioles tales como las marcas Surfynol® de Air Products; derivados de azúcares tales como amino- y amido-azúcares de Clariant;
- e5) glucitales de Clariant;
- e6) alquil-poliglicósidos en forma de las marcas APG® de Henkel;

- e7) ésteres de sorbitán en forma de las marcas Span® o Tween® de Uniqema;
- e8) ésteres o éteres de ciclodextrina de Wacker;
- e9) derivados activos superficialmente de celulosa y algina, pectina y guar tales como las marcas Tylose® de Clariant, las marcas Manutex® de Kelco y los derivados de guar de Cesalpina;
- 5 e10) aductos con óxidos de alquileo a base de polioles tales como las marcas Polyglykol® de Clariant;
- e11) poliglicéridos activos interfacialmente y sus derivados, de Clariant.

Ejemplos de agentes tensioactivos catiónicamente activos (para el componente tensioactivo e) son aductos con óxidos de alquileo de aminas grasas y compuestos correspondientes de amonio cuaternario con 8 a 22 átomos de carbono tales como p.ej. las marcas Genamin® C, L, O, T de Clariant.

- 10 Son posibles dado el caso también compuestos iónicos dipolares con actividad superficial tales como tauridas, betaínas y sulfobetainas en forma de las marcas Tegotain® de Goldschmidt, Hostapon®T y Arkopon®T de Clariant (para el componente tensioactivo e).

Las formulaciones conformes a la invención contienen agentes antiespumantes del componente (f), que representan agentes antiespumantes del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25 °C, en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas (mPas = milipascal.segundos), de modo preferido de 1.200 a 6.000 mPas, y con un contenido de ácido silícico. Por ácido silícico ha de entenderse, por ejemplo, formas y modificaciones tales como poli(ácidos silícicos), ácido metasilícico, ácido ortosilícico, gel de sílice, geles de ácido silícico, tierra de diatomeas, SiO₂ precipitado, etc.

Los agentes antiespumantes del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales contienen, como esqueleto químico, un compuesto de la fórmula HO-[Si(CH₃)₂-O]_n-H, estando los grupos terminales modificados, por ejemplo eterificados o por regla general unidos con los grupos -Si(CH₃)₃.

El contenido de ácido silícico se puede modificar dentro de un amplio intervalo y se encuentra por regla general en el intervalo del 0,1 al 10 por ciento en peso, de modo preferido del 0,2 al 5 por ciento en peso, en particular del 0,2 al 2 % en peso de ácido silícico, con respecto al peso de polidimetilsiloxano.

Ejemplos de tales agentes antiespumantes son ®Rhodorsil Antifoam 416 (de Rhodia) y ®Rhodorsil Antifoam 481 (de Rhodia).

El ®Rhodorsil Antifoam 416 es un aceite de silicona de viscosidad intermedia con una viscosidad dinámica a 25 °C de aproximadamente 1.500 mPas y con un contenido de un agente tensioactivo y de ácido silícico. A causa del contenido del agente tensioactivo, la densidad se reduce con respecto a la del aceite de silicona puro y es de aproximadamente 0,995 g/cm³.

30 El ®Rhodorsil Antifoam 481 es un aceite de silicona de viscosidad intermedia con una viscosidad dinámica a 25 °C de aproximadamente 4.500 mPas y con un contenido de ácido silícico. La densidad es de aproximadamente 1,045 g/cm³.

Los aceites de siliconas se pueden usar también en forma de emulsiones.

Se prefiere el uso de agentes antiespumantes de viscosidad intermedia a base de polidimetilsiloxanos con una viscosidad dinámica, medida a 25 °C, situada en el intervalo de 2.000 a 5.000 mPas, preferiblemente de 4.000 a 5.000 mPas, y con un contenido de ácido silícico, en particular ®Rhodorsil Antifoam 481.

Agentes coadyuvantes de formulación (g) habituales son, por ejemplo, materiales inertes, tales como agentes adhesivos, humectantes, dispersantes, emulsionantes, penetrantes, conservantes y protectores contra las heladas, materiales de carga, vehículos y colorantes, agentes inhibidores de la evaporación y agentes que influyen sobre el valor del pH (tampones, ácidos y bases) o sobre la viscosidad (p.ej. espesantes)

40 Los agentes coadyuvantes necesarios para la preparación de las formulaciones antes mencionadas, tales como en particular agentes tensioactivos, son conocidos en principio y se describen por ejemplo en: "Detergents and Emulsifiers Annual" (Anual de detergentes y emulsionantes) de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents" (Enciclopedia de agentes tensioactivos), Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte" (Aductos con óxido de etileno interfacialmente activos), Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" (Tecnología química), tomo 7, editorial C. Hanser Munich, 40 edición de 1986, y en cada caso la bibliografía citada en los mismos.

Usando las mezclas de componentes se pueden preparar, por consiguiente, de modo preferido formulaciones acuosas líquidas pobres en espuma concentradas de sustancias activas de agentes fitoprotectores del tipo de sales, tales como glufosinato-amonio, que contienen

- 50 (a) del 1 al 40 % en peso, de modo preferido del 2 al 30 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, de sustancias activas de agentes fitoprotectores solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),

ES 2 590 915 T3

- (b) del 0 al 40 % en peso, de modo preferido del 0 al 20 % en peso, en particular del 0 al 10 % en peso, de sustancias activas de agentes fitoprotectores insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
- (c) del 0 al 50 % en peso, de modo preferido del 0 al 30 % en peso, en particular del 0 al 20 % en peso, de disolventes orgánicos polares,
- 5 (d) del 1 al 80 % en peso, de modo preferido del 5 al 70 % en peso, en particular del 6 al 60 % en peso, de agentes tensioactivos aniómicamente activos,
- (e) del 0 al 20 % en peso, de modo preferido del 0 al 15 % en peso, de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
- 10 (f) del 0,02 al 10 % en peso, de modo preferido del 0,05 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 2 % en peso, del agente antiespumante que se va a usar conforme a la invención, con un contenido de ácido silícico,
- (g) del 0 al 30 % en peso, de modo preferido del 0 al 20 % en peso, de modo preferido del 0 al 15 % en peso, de agentes coadyuvantes de formulación habituales,
- (h) del 0,1 al 90 % en peso, de modo preferido del 5 al 85 % de agua, de modo preferido del 10 al 60 % de agua.

15 La relación en peso de las sustancias activas (a), p.ej. herbicidas (a), con respecto a los agentes tensioactivos activos aniómicamente mencionados en el apartado (d) está comprendida – con respecto a la sustancia activa para el lavado (WAS) correspondiente- por regla general en el intervalo de 1:01 a 1:10, en particular de 1:0,2 a 1:8, en particular de 1:0,2 a 1:5.

La relación en peso de las sustancias activas (a), p.ej. herbicidas (a), con respecto a los agentes antiespumantes mencionados en el apartado (f) está situada por regla general en el intervalo de 1.000:1 a 1:1, de modo preferido de 500:1 a 3:1, en particular de 100:1 a 5:1.

20 La relación en peso de los agentes tensioactivos aniómicamente activos (d) con respecto a los agentes antiespumantes mencionados en el apartado (f) está situada por regla general en el intervalo de 2.000:1 a 1:1, de modo preferido de 1.000:1 a 5:1, en particular de 500:1 a 10:1.

Son más preferidas también soluciones acuosas, preferiblemente monofásicas, que contienen

- 25 (a) del 1 al 40 % en peso, de modo preferido del 2 al 30 % en peso, en particular del 5 al 20 % en peso, de sustancias activas solubles en agua de dicho tipo (a), preferiblemente glufosinato-amonio,
- (c) del 0 al 40 % en peso, de modo preferido del 0 al 30 % en peso, en particular del 0 al 20 % en peso, de disolventes orgánicos polares,
- (d) del 3 al 80 % en peso, de modo preferido del 5 al 70 % en peso, en particular del 6 al 60 % en peso, de agentes tensioactivos aniómicamente activos,
- 30 (e) del 0 al 20 % en peso, de modo preferido del 0 al 15 % en peso, de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
- (f) del 0,02 al 10 % en peso, de modo preferido del 0,05 al 5 % en peso, en particular del 0,1 al 2 % en peso, del agente antiespumante que se va a usar conforme a la invención, con un contenido de ácido silícico,
- 35 (g) del 0 al 30 % en peso, de modo preferido del 0 al 20 % en peso, de modo preferido del 0 al 15 % en peso, de agentes coadyuvantes de formulación habituales,
- (h) del 0,1 al 90 % en peso, de modo preferido del 5 al 85 % de agua, de modo preferido del 10 al 60 % de agua.

Los disolventes que se pueden añadir para la preparación de la solución monofásica acuosa son sobre todo disolventes orgánicos ilimitada o ampliamente miscibles con agua, tales como por ejemplo N-metil-pirrolidona (NMP), dimetil-formamida (DMF), dimetil-acetamida (DMA) o Dowanol® PM (propilenglicol-monometil-éter).

40 Agentes coadyuvantes de formulación (g) habituales son, por ejemplo, los mencionados materiales inertes, agentes protectores contra las heladas, inhibidores de la evaporación, agentes conservantes, colorantes, etc.; agentes coadyuvantes de formulación (g) preferidos son

- ♦ agentes protectores contra las heladas e inhibidores de la evaporación, tales como glicerina o etilenglicol, p.ej. en una proporción de 2 a 10 % en peso y
- 45 ♦ sustancias conservantes, p.ej. Mergal K9N® (de Riedel) o Cobate C®. Las formulaciones pueden contener como agentes coadyuvantes de formulación (g) habituales también adicionalmente agentes antiespumantes de un tipo distinto que el del componente (f).

Las formulaciones líquidas conformes a la invención se pueden preparar de acuerdo con procedimientos en principio habituales, p.ej. mediante mezclado de los componentes por medio de agitación, sacudida o mediante procedimientos estáticos de mezclado. Las formulaciones líquidas obtenidas son estables y se pueden almacenar bien.

- 5 Se describen también formulaciones de coadyuvantes líquidas pobres en espuma, que se pueden usar para la preparación de las mencionadas formulaciones concentradas de agentes fitoprotectores o para la preparación de mezclas de depósito con formulaciones de sustancias activas fitoprotectoras, o también se pueden aplicar por separado, al mismo tiempo o de manera secuencial con la aplicación de sustancias activas (de modo preferido las mencionadas sustancias activas (a)), sobre las plantas o sobre el suelo sobre o en el que crecen las plantas.

Tales formulaciones de coadyuvantes están caracterizadas porque contienen

- 10 (c) dado el caso disolventes orgánicos polares,
 (d) agentes tensioactivos aniónicamente activos,
 (e) dado el caso agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos híbridos,
 (f) agentes antiespumantes a base de silicona del grupo de los poldimetilsiloxanos lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25 °C, en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas y con un contenido de ácido silícico,
 15 (g) dado el caso otros agentes coadyuvantes de formulación habituales y
 (h) agua,

estando definidos los componentes (c), (d), (e), (f), (g) y (h) tal como en el caso de las formulaciones de agentes fitoprotectores que contienen la sustancia activa antes mencionadas.

Las formulaciones de coadyuvantes líquidas preferidas contienen

- 20 (c) del 0 al 60 % en peso, de modo preferido del 0 al 40 % en peso, en particular del 0 al 30 % en peso de disolventes orgánicos polares,
 (d) del 3 al 85 % en peso, de modo preferido del 6 al 80 % en peso, en particular del 8 al 70 % en peso de agentes tensioactivos aniónicamente activos,
 25 (e) del 0 al 25 % en peso, de modo preferido del 0 al 20 % en peso, de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
 (f) del 0,02 al 15 % en peso, de modo preferido del 0,05 al 10 % en peso, en particular del 0,1 al 5 % en peso del agente antiespumante que se va a usar conforme a la invención, con un contenido de ácido silícico,
 (g) del 0 al 40 % en peso, de modo preferido del 0 al 30 % en peso, de modo preferido del 0 al 20 % en peso de agentes coadyuvantes de formulación habituales,
 30 (h) del 0,1 al 95 % en peso, de modo preferido del 5 al 90 % de agua, de modo preferido del 10 al 70 % de agua.

- Las formulaciones líquidas que contienen sustancias activas, o bien las formulaciones de coadyuvantes, son pobres en espuma y aptas para el almacenamiento. Estas presentan por regla general en su uso, en muchos casos, propiedades técnicas muy favorables. Por ejemplo, las formulaciones se distinguen por una pequeña tendencia a la formación de espuma al diluirlas con agua, p.ej. en el caso de la preparación de mezclas de depósito o en el caso de la aplicación de las formulaciones según el procedimiento de proyección. Las formulaciones con una sustancia activa, o bien las formulaciones de coadyuvantes, en el caso de la aplicación conjuntamente con sustancias activas o formulaciones de sustancias activas, presentan además un efecto biológico comparativamente muy bueno, cuando se compara el efecto con el de formulaciones que se han preparado con otros agentes antiespumantes a base de silicona.
- 35

- Como consecuencia, las formulaciones conformes a la invención son apropiadas en una medida especial para su uso en la protección de plantas, en la que las formulaciones se aplican sobre las plantas, las partes de plantas o la superficie cultivada.
- 40

En el caso de sustancias activas herbicidas (a) y/o (b), las formulaciones son muy adecuadas para la represión de una vegetación no deseada de plantas, tanto en un terreno no cultivado como también en cultivos tolerantes.

- En los siguientes Ejemplos los datos de cantidades se refieren al peso, siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Los Ejemplos de las Tablas 1 y 2 se refieren a composiciones estables conformes a la invención. En la Tabla 3 se representan formulaciones comparativas. Las Tablas 4 y 5 contienen resultados de ensayos de agentes antiespumantes.
- 45

ES 2 590 915 T3

Tabla 1: Formulaciones (conformes a la invención)

	1 ⁽¹⁾	2	3	4	5	6	7	8
Glufosinato-amonio (SA)	18,00	18,00	14,00	14,00	12,00	12,00	6,00	6,00
C ₁₂ /C ₁₄ -O-(EO) ₂ -SO ₃ ⁻ Na ⁺ (2)	21,00	21,00	42,00	42,00	12,60	12,60	6,30	6,30
Propilenglicol-monometil-éter	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	-	-
Rhodorsil 481 ⁽³⁾	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50
Agua ⁽⁵⁾	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Abreviaturas en la Tabla 1: véase la Tabla 3 siguiente

Tabla 2: Formulaciones (conformes a la invención)

	9 ⁽¹⁾	10	11	12	13	14	15	16
Glufosinato-amonio (SA)	18,00	18,00	14,00	14,00	12,00	12,00	6,00	6,00
C ₁₂ /C ₁₄ -O-(EO) ₂ -SO ₃ ⁻ Na ⁺ (2)	21,00	21,00	42,00	42,00	12,60	12,60	6,30	6,30
Propilenglicol-monometil-éter	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	-	-
Rhodorsil 416 ⁽⁴⁾	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50	0,25	0,50
Agua (hasta 100%) ⁽⁵⁾	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Abreviaturas en la Tabla 2: véase la Tabla 3 siguiente

5

Tabla 3: Formulaciones comparativas

	17 ⁽¹⁾	18	19	20	21	22
Glufosinato-amonio (SA)	18,00	18,00	18,00	14,00	14,00	14,00
C ₁₂ /C ₁₄ -O-(EO) ₂ -SO ₃ ⁻ Na ⁺ (2)	21,00	21,00	21,00	42,00	42,00	42,00
Propilenglicol-monometil-éter	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Agente antiespumante SE 39 ⁽⁶⁾	0,50			0,50		
Antimussol 4459-2 ⁽⁷⁾		0,50			0,50	
Rhodorsil 1824 ⁽⁸⁾			0,50			0,50
Agua (hasta 100%) ⁽⁵⁾	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100	hasta 100

Abreviaturas en las Tablas 1 a 3:

SA Datos de cantidades con respecto a la sustancia activa (= ingrediente activo, i.a.)

(1) En las columnas se indican las composiciones de las Formulaciones 1 a 8 (en la Tabla 1) o bien 9 a 16 (en la Tabla 2) o bien 17 a 22 (en la Tabla 3), conteniendo la línea respectiva la cantidad de los componentes indicados en la primera columna, en tanto por ciento en peso;

(2) (alcohol graso de C₁₂/C₁₄)-dietilenglicol-éter-sulfato, cantidad de agente tensioactivo referida a la W.A.S. = "waschaktive Substanz" [sustancia activa para el lavado], (usada como ®Genapol LRO, de Clariant);

(3) ®Rhodorsil 481 (polidimetilsiloxano con gel de sílice, de Rhodia)

ES 2 590 915 T3

(4)	®Rhodorsil 416 (polidimetilsiloxano con gel de sílice y un agente tensioactivo, de Rhodia)
(5)	La proporción de agua se indica como hasta el 100 % e incluye también pequeñas proporciones de constituyentes secundarios no acuosos, que pueden estar contenidos en algunos componentes usados, por ejemplo colorantes, sustancias conservantes, etc.
(6)	Agente antiespumante EM SE 39 (emulsión de agente antiespumante a base de silicona sin gel de sílice, de Wacker)
(7)	®Antimussol 4459-2 (emulsión de agente antiespumante a base de silicona sin gel de sílice, de Clariant)
(8)	®Rhodorsil 1824 (emulsión de agente antiespumante a base de silicona sin gel de sílice, de Rhodia)

Ensayo de espuma 1

5 La formulación fitoprotectora líquida concentrada respectiva se diluyó con la concentración indicada con agitación para dar una solución al 1 % y la espuma formada se midió después de 10 segundos y 30 minutos en tanto por ciento de la cantidad cargada (norma CIPAC). Algunos resultados están recopilados en la Tabla 4.

Tabla 4 (con respecto al ensayo de espuma 1)

Ensayo de espuma ²	Formulación N° ¹									
	1	3	5	8	17	18	19	20	21	22
Espuma (en %) después de 10 s para una solución al 1 %	37	44	40	28	28	50	44	30	52	28
Espuma (en %) después de 30 min para una solución al 1 %	1	0	2	0	12	30	28	28	48	20
Abreviaturas en la Tabla 4:										
¹ Las formulaciones están numeradas de acuerdo con las Tablas 1 a 3										
² Espuma de acuerdo con la norma CIPAC										

Ensayo de espuma 2

10 La formulación fitoprotectora líquida concentrada respectiva se diluyó con una cantidad 30 veces superior de agua en un depósito de proyección (RAU-Sprayer con una capacidad de 400 l). El comportamiento de espuma se midió en tanto por ciento con respecto al volumen de la cantidad cargada, después de determinados intervalos de tiempo con agitación o bien en reposo. Tal como mostraron los ensayos, las formulaciones conformes a la invención de acuerdo con las Tablas 1 y 2 presentan un comportamiento favorable de espuma. Además, no aparecen precipitaciones o floculaciones de los componentes no acuosos. Algunos resultados de los ensayos están recopilados en la Tabla 5.

15 Tabla 5 (con respecto al ensayo de espuma 2)

Formulación ¹	Espuma después de cargar	Espuma después de 5 min de agitación	Espuma después de 5 min de reposo
Formulación N° 1	10 %	5 %	0 %
Formulación N° 3	10 %	3 %	3 %
Formulación N° 5	10 %	4 %	2 %
Formulación N° 8	12 %	5 %	5 %
Abreviaturas en la Tabla 5:			
¹ Las formulaciones están numeradas de acuerdo con las Tablas 1 a 3.			

Ejemplos biológicos

- 5 Las formulaciones de acuerdo con las Tablas 1 y 2 se diluyeron con agua, tal como se muestra en el ensayo de espuma anterior, y se aplicaron con una cantidad consumida de agua de 200 l/ha sobre un terreno no cultivado que contenía un espectro de plantas dañinas brotadas en condiciones naturales. La valoración después de 4 semanas dio como resultado que habían muerto las partes verdes de las plantas dañinas y, por consiguiente, se había conseguido una buena represión de las plantas dañinas.

REIVINDICACIONES

1. Agentes fitoprotectores acuosos líquidos caracterizados porque contienen
 - (a) del 1 al 40 % en peso de una o varias sustancias activas de agentes fitoprotectores solubles en agua (sustancias activas del tipo (a)),
- 5 (b) del 0 al 40 % en peso de una o varias sustancias activas de agentes fitoprotectores insolubles en agua (sustancias activas del tipo (b)),
 - (c) del 0 al 50 % en peso de disolventes orgánicos polares,
 - (d) del 1 al 80 % en peso de agentes tensioactivos aniómicamente activos,
 - (e) del 0 al 20 % en peso de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
- 10 (f) del 0,02 al 10 % en peso de agentes antiespumantes a base de siliconas, seleccionados del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25 °C, en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas y con un contenido de ácido silícico,
 - (g) del 0 al 30 % en peso de otros coadyuvantes de formulación habituales y
 - (h) del 0,1 al 90 % en peso de agua.
- 15 2. Agentes fitoprotectores de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque contienen
 - (a) del 1 al 40 % en peso de sustancias activas del mencionado tipo (a),
 - (c) del 0 al 40 % en peso de disolventes orgánicos polares,
 - (d) del 3 al 80 % en peso de agentes tensioactivos aniómicamente activos,
 - (e) del 0 al 20 % en peso de agentes tensioactivos no ionógenos, catiónicamente activos y/o iónicos dipolares,
- 20 (f) del 0,02 al 10 % en peso del agente antiespumante con un cierto contenido de ácido silícico,
 - (g) del 0 al 30 % en peso de agentes coadyuvantes de formulación habituales,
 - (h) del 0,1 al 90 % en peso de agua.
3. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizados porque la sustancia activa del tipo (a) es glufosinato-amonio.
- 25 4. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque la relación en peso de los herbicidas (a) con respecto a los agentes tensioactivos aniómicamente activos mencionados en el apartado (d) está en el intervalo de 1:0,1 a 1:10 – con respecto a la sustancia activa para el lavado (WAS) respectiva.
5. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la relación en peso de los herbicidas (a) con respecto a los agentes antiespumantes mencionados en el apartado (f) está en el intervalo de 1.000:1 a 1:1.
- 30 6. Agentes fitoprotectores de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque la relación en peso de los agentes tensioactivos aniómicamente activos (d) con respecto a los agentes antiespumantes mencionados en el apartado (f) está en el intervalo de 2.000:1 a 1:1.
- 35 7. Procedimiento para la preparación de un agente fitoprotector definido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los componentes (a) hasta (g) y dado el caso otros componentes que están contenidos en la formulación se mezclan con agua (componente (h)).
8. Procedimiento para combatir una vegetación indeseada de plantas, caracterizado porque una cantidad eficaz de un agente fitoprotector de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 que contiene una o varias sustancias activas herbicidas se aplica sobre las plantas, las partes de plantas o la superficie cultivada.
- 40 9. Uso de un agente antiespumante a base de silicona del grupo de los polidimetilsiloxanos lineales con una viscosidad dinámica media, medida a 25 °C, en el intervalo de 1.000 a 8.000 mPas y con un contenido de ácido silícico como agente antiespumante para formulaciones acuosas líquidas de sustancias activas de agentes fitoprotectores solubles en agua del tipo de sales con un contenido de agentes tensioactivos aniómicamente activos.
- 45 10. Uso de agentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en la protección de las plantas o para aplicaciones en un terreno no cultivado.