

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 250**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01P 3/00** (2006.01)

**A01P 7/04** (2006.01)

**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2015 PCT/EP2015/072681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16055344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2015 E 15771611 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 3203838**

54 Título: **Uso de ésteres de poliglicerina autoemulsionantes, hidrófobos como adyuvantes y agentes antiarrastre de pulverización**

30 Prioridad:

**08.10.2014 EP 14188067**

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

**03.11.2020**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Straße 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOSTERMANN, MICHAEL;  
VENZMER, JOACHIM;  
HÄNSEL, RENE y  
SIEVERDING, EWALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 791 250 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

5      Uso de ésteres de poliglicerina autoemulsionantes, hidrófobos como adyuvantes y agentes antiarrastré de pulverización

5      Composiciones, que contienen al menos un éster de poliglicerina al menos parcialmente insoluble en agua, hidrófobo, en combinación con al menos un emulsionante, así como su uso.

10     En la protección fitosanitaria, en agentes antiparasitarios y también en el sector no agrícola industrial se utilizan a menudo para mejorar la eficacia biológica de tales pesticidas o mezclas de pesticidas los denominados adyuvantes o también agentes auxiliares o aditivos. La eficacia se denomina con frecuencia también efectividad. El Pesticides Safety Directorate (PSD, la división ejecutiva del Health and Safety Executive (HSE), una organización pública, no gubernamental, en Gran Bretaña) define un adyuvante como sustancia, que junto con el agua, no es eficaz por sí misma como pesticida, pero aumenta la efectividad de un pesticida. (http://www.pesticides.gov.uk/guidance/industries/pesticides/topics/pesticide-approvals/legislation/adjuvants-an-introduction). Estos o bien se añaden al caldo de pulverización acuoso poco antes del esparcimiento y de la pulverización (como aditivo de mezclado en tanque) o bien se incorporan directamente a formulaciones de producto fitosanitario. Cuando se usa la palabra adyuvante, en patentes o la bibliografía se usan a menudo como sinónimo los términos tensioactivo o agente humectante, que sin embargo son demasiado amplios y más bien pueden interpretarse como término general. Debido al uso notificado en el presente documento, se recurre al término adyuvante.

25     En la práctica hay numerosas sustancias activas fitosanitarias, que solo con ayuda de adyuvantes consiguen una efectividad aceptable, es decir una acción relevante en la práctica. Los adyuvantes ayudan en este caso a compensar las debilidades de la sustancia activa, tal como, por ejemplo, la sensibilidad a UV de las avermectinas (se destruyen mediante radiación ultravioleta) o la inestabilidad en agua de sulfonilureas. Las sustancias activas más nuevas, por regla general, no son solubles en agua y, por tanto, para poder distribuirse de manera efectiva a un objetivo = organismo objetivo = plantas, son imprescindibles adyuvantes para el caldo de pulverización acuoso, para a través de la influencia física en las disoluciones acuosas compensar la mala humectación de superficies. Además, los adyuvantes ayudan a superar problemas de empleo técnicos, tales como cantidades aplicadas de agua reducidas, diferentes calidades de agua y la tendencia de velocidades de aplicación aumentadas. El aumento de la eficacia de los pesticidas así como la compensación de debilidades de los productos fitosanitarios mediante adyuvantes se denomina en general aumento de la efectividad o refuerzo de la acción del empleo de productos fitosanitarios.

35     En la protección fitosanitaria, en la lucha antiparasitaria y en el sector industrial se emplean productos fitosanitarios químicos o biológicos (denominados a continuación también pesticidas) o mezclas de pesticidas. Estos pueden ser, por ejemplo, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, molusquicidas, bactericidas, viricidas, micronutrientes así como productos fitosanitarios biológicos a base de sustancias naturales o microorganismos vivos o procesados o tratados. Sustancias activas pesticidas se enumeran en relación con sus campos de utilización, por ejemplo, en "The Pesticide Manual", 14ª edición, 2006, The British Crop Protection Council; sustancias activas biológicas se indican, por ejemplo, en "The Manual of Biocontrol Agents", 2001, The British Crop Protection Council. Pesticida se usa en lo sucesivo siempre como término genérico.

45     En la práctica, tales productos fitosanitarios se añaden a menudo a un tanque con agua como contenido y se distribuyen con agitación suave en el denominado caldo de pulverización, para diluir la formulación concentrada de la sustancia activa antes de la pulverización y hacerla tolerable para las plantas. A este respecto, los adyuvantes o bien se incluyen antes de la operación de mezclado en tanque en la formulación fitosanitaria o bien se añaden como aditivos de mezclado en tanque independientes al caldo de pulverización.

50     Para el cultivo de áreas agrícolas, estos caldos de pulverización se atomizan sobre un campo. Atomización significa en este contexto la formación de gotitas mediante la actuación mecánica sobre un medio líquido, preferiblemente mediante la rotación de objetos y/o mediante la relajación (disminución de la presión) en aberturas pequeñas, de manera particularmente preferible pulverización generada con ayuda de boquillas.

55     Para el cultivo de áreas agrícolas se pulverizan por regla general de 100 a 1000 l de caldo de pulverización por hectárea. Sin embargo, en casos excepcionales estos límites pueden variar enormemente hacia arriba o hacia abajo. Así, en las denominadas aplicaciones de bajo volumen se pulverizan, por ejemplo, volúmenes muy reducidos de hasta 1,5 l/ha, mientras que en el caso de la aplicación con la denominada técnica de lanza pueden alcanzarse volúmenes muy altos de hasta 15000 l/ha. A este respecto, la operación de atomización puede tener lugar o bien desde posiciones en altura, por ejemplo, mediante la pulverización de caldos de pulverización desde un avión, o bien desde posiciones próximas al suelo, por ejemplo, mediante la pulverización de caldos de pulverización por medio de un varillaje de pulverización sujetado a un tractor. También se conocen otros aparatos, tales como lanzas de pulverización, o pulverizadores de mochila para el esparcimiento de caldos de pulverización.

65     Como adyuvantes se utilizan con frecuencia tensioactivos sintéticos tales como, por ejemplo, alcoholes etoxilados o alquilpoliglicósidos. El uso de ésteres de poliglicerina hidrófilos, solubles en agua, como adyuvantes en formulaciones fitosanitarias se conoce igualmente (documentos WO 2002/034051, US 2006-0264330A1). Por regla general, estos

- adyuvantes tienen en común que se trata de sustancias hidrófilas solubles en agua. Además se utilizan con frecuencia tensioactivos de trisiloxano alcoxilados como adyuvantes, que reducen la tensión superficial estática de caldos de pulverización o agua de una manera significativamente más intensa que los tensioactivos orgánicos usados en el pasado, tales como, por ejemplo, etoxilatos de nonilfenol. Los tensioactivos de trisiloxano tienen la estructura general  $\text{Me}_3\text{SiO-SiMeR-OSiMe}_3$ , representando el resto R un radical de poliéter. El uso de tensioactivos de trisiloxano superpropagantes, tal como, por ejemplo, BREAK-THRU® S-240, Evonik Industries AG, en combinación con un pesticida conduce a una mejora de la absorción de pesticida por parte de la planta y en general a un aumento de su eficacia o su efectividad. En el documento US 6.734.141 se describe que es responsable de este aumento de la efectividad especialmente una tensión superficial reducida y no necesariamente la propagación. Por el término tensión superficial, en el estado de la técnica se entiende la tensión superficial estática. Por ejemplo, en el caso de los trisiloxanos la tensión superficial estática se encuentra a aproximadamente de 20 a 25 mN/m. El documento WO 2012/145177 da a conocer composiciones de tensioactivo para la reducción del arrastre de pulverización, proponiéndose una mezcla de un tensioactivo con un valor de HLB bajo y un tensioactivo con un valor de HLB mayor.
- Muchos aditivos de mezclado en tanque, especialmente los etoxilatos o alquilpoliglicósidos mencionados anteriormente, hacen que durante la agitación los caldos de pulverización experimenten una espumación intensa, lo que conduce a problemas durante el empleo.
- Una desventaja adicional de los tensioactivos sintéticos es que estas sustancias, para obtener un registro como adyuvantes ante las administraciones nacionales, deben demostrar que no provocan ningún residuo en el suelo. Esta problemática de residuos, que en la mayoría de los países solo existe para sustancias activas pesticidas, se emplea de manera creciente en adyuvantes. Además, en el sector agrario se requieren cada vez más aditivos y adyuvantes toxicológicamente inocuos.
- Además de adyuvantes se usan aditivos adicionales frecuentes en formulaciones fitosanitarias. Una clase de aditivos, que a este respecto ha adquirido una importancia especial en los últimos años, son a este respecto los denominados "aditivos de arrastre de pulverización", que se utilizan para regular el tamaño de gotita durante la pulverización de la formulación fitosanitaria. En los procedimientos de atomización comunes se generan por regla general gotitas con una distribución de tamaño de gotita muy amplia. A este respecto se conoce que la capacidad de arrastre de las gotitas, es decir el transporte incontrolado mediante ligeras corrientes de aire, está correlacionada con el tamaño de las gotitas y en el caso de gotitas pequeñas es claramente más marcado. En una serie de ensayos de campo, experimentos en túnel de viento así como modelos matemáticos pudo mostrarse en este contexto, que en particular tamaños de gotita de menos de 150  $\mu\text{m}$  presentan una susceptibilidad aumentada frente al arrastre y por tanto tienden de manera reforzada a la denominada deposición "fuera del objetivo" (M. E. Teske, A. J. Hewitt, D. L. Valcore, "The Role of Small Droplets in Classifying Drop Size Distributions", ILASS Americas 17th Annual Conference, 2004, Arlington VA). El arrastre conduce a una alta carga medioambiental para el entorno así como a pérdidas económicas. Para eliminar este problema se desarrollaron en el pasado una serie de aditivos para el control del arrastre. En la mayoría de los casos se añaden a la formulación fitosanitaria polímeros solubles en agua, de alto peso molecular, como aditivo de mezclado en tanque, que aumentan la viscosidad de la pulverización y conducen así durante la pulverización a la formación de gotitas más grandes (véanse, por ejemplo, los documentos US 2001/0051145, US 2002/0108415 así como WO 2008/101818 (US 2010/0152048)). Sin embargo, una desventaja de este planteamiento es que por regla general debido a una viscosidad aumentada de la formulación fitosanitaria a menudo solo puede conseguirse una distribución insuficiente de la pulverización sobre las plantas. Además, los polímeros correspondientes a menudo solo se disuelven lentamente durante la operación de mezclado en tanque. Los residuos de polímeros disueltos de manera insuficiente provocan, entre otros, una obstrucción de las boquillas de pulverización, lo que conduce a problemas durante la operación de pulverización.
- El documento US 2012/0065068 describe el uso de óxidos de aminas y aminas terciarias seleccionados como agentes antiarrastre, mientras que en el documento US 6797673 B1 se informa sobre el uso de lecitinas para el control del arrastre. El documento US 2010/0113275 describe una serie de ésteres autoemulsionantes como aditivos antiarrastre, exponiéndose en este caso en detalle alcoxilatos de base oleoquímica.
- El uso de ésteres de poliglicerina como aditivos antiarrastre no se conoce en el estado de la técnica.
- Un objetivo de la presente invención era proporcionar nuevos adyuvantes para formulaciones fitosanitarias, que superen al menos una desventaja del estado de la técnica.
- Sorprendentemente se ha encontrado que composiciones autoemulsionantes tal como se describen en las reivindicaciones cumplen este objetivo.
- Por tanto, el objeto de la presente invención son composiciones, que contienen al menos un éster de poliglicerina al menos parcialmente insoluble en agua, hidrófobo, en combinación con al menos un emulsionante, caracterizadas porque presentan ésteres de poliglicerina con un valor de HLB menor de o igual a 6,5, emulsionantes con un HLB mayor de o igual a 9 y al menos un éster de ácido graso de sorbitano o éster de ácido graso de sorbitano etoxilado como emulsionante.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de las composiciones según la invención como aditivos para formulaciones fitosanitarias.

5 Se prefiere el uso de las composiciones según la invención como aditivos para formulaciones fitosanitarias para evitar el arrastre de pulverización.

10 A continuación se describen los objetos según la invención, sin que la invención deba estar limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos pretenden comprender no solo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse tomando valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces se pretende que su contenido pertenezca completamente al contenido de divulgación de la presente invención. Si a continuación se hacen indicaciones en %, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de datos en % en peso. En el caso de las composiciones, los datos en %, si no se indica lo contrario, se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de medias en masa (medias en peso). Si a continuación se indican valores de medición, entonces estos valores de medición, si no se indica lo contrario, se determinaron a una presión de 101325 Pa y una temperatura de 25°C.

20 El dato de una relación en masa de, por ejemplo, el componente (a) con respecto al componente (b) de 0,1 significa que una mezcla que contiene estos dos componentes presenta el 10% en peso del componente (a) con respecto a la suma de las masas de los componentes (a) y (b).

25 Parcialmente insoluble en agua significa que los ésteres de poliglicerina a la temperatura dada en una concentración de desde al menos 0,01 g/l hasta 20 g/l en agua ya conducen a una turbidez perceptible con el ojo humano, preferiblemente en una concentración de desde al menos 0,5 g/l hasta 2 g/l forma dos fases.

30 Más preferiblemente, la solubilidad se determina a una temperatura por debajo de 80°C, preferiblemente por debajo de 70, 60, 50, 40, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21 y por debajo de 20°C. Además, la solubilidad se determina preferiblemente por encima de 0°C, más preferiblemente por encima de 5, 10, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y por encima de 25°C. Más preferiblemente, la solubilidad se determina a temperatura ambiental. De manera particularmente preferible, la solubilidad se determina a entre 15°C y 30°C, más preferiblemente a desde 20°C hasta 25°C.

35 Según la invención, los ésteres de poliglicerina al menos parcialmente insolubles en agua, hidrófobos, presentan un valor de HLB menor de o igual a 8, preferiblemente menor de o igual a 7, de manera especialmente preferible menor de o igual a 6,5. Además, el valor de HLB es preferiblemente al menos 0,5, preferiblemente al menos 1 y de manera particularmente preferible al menos 2.

40 El valor de HLB puede determinarse según diferentes métodos del estado de la técnica, es una medida reconocida para la hidrofobia (wikipedia/inglés: "HLB", 16 de septiembre de 2014). Preferiblemente, el valor de HLB de los ésteres de poliglicerina hidrófobos se calcula según la fórmula

$$HLB = 20 \cdot \left(1 - \frac{m_l}{m}\right),$$

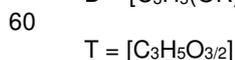
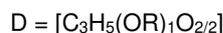
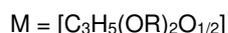
45 siendo  $m_l$  y  $m$  la masa molar de la parte lipófila ( $m_l$ ) o la masa molecular total ( $m$ ) del éster de poliglicerina.

Las masas molares se determinan según los métodos del estado de la técnica, preferiblemente se determinan mediante espectrometría de masas, la determinación de la parte lipófila tiene lugar a partir de los resultados de espectroscopía de masas empleando las reglas estequiométricas conocidos por el experto en la técnica.

50 Preferiblemente, las composiciones según la invención contienen ésteres de poliglicerina de fórmula general 2



55 en la que



a = de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 3, de manera particularmente preferible 2

# ES 2 791 250 T3

b = de 0 a 10, preferiblemente de mayor de 0 a 5, de manera particularmente preferible de 1 a 3,

c = de 0 a 3, preferiblemente 0

5 siendo preferiblemente la suma a + b + c igual a de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 5,

siendo los restos R independientemente entre sí restos iguales o diferentes de fórmula R'-C(O)- o H,

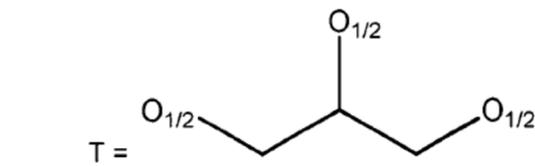
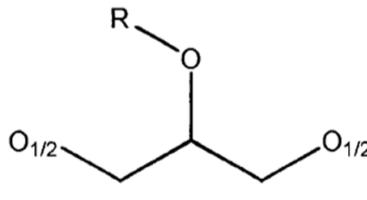
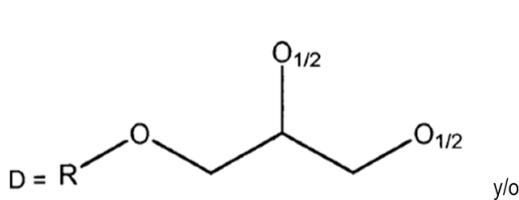
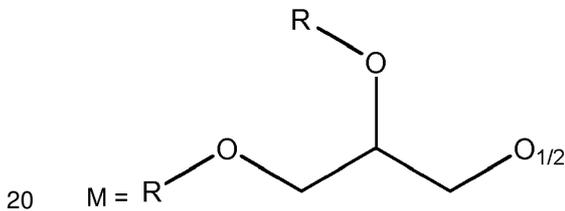
10 siendo R' un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, alifático monovalente con de 3 a 39 átomos de C, preferiblemente de 7 a 21, de manera especialmente preferible con de 9 a 17 átomos de carbono,

correspondiendo al menos un resto R a un resto de forma R'-C(O)-.

15 Más preferiblemente, las composiciones según la invención contienen ésteres de poliglicerina de fórmula general 3

M<sub>x</sub> D<sub>y</sub> T<sub>z</sub>                      Fórmula 3

en la que



x = de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 3, de manera particularmente preferible 2,

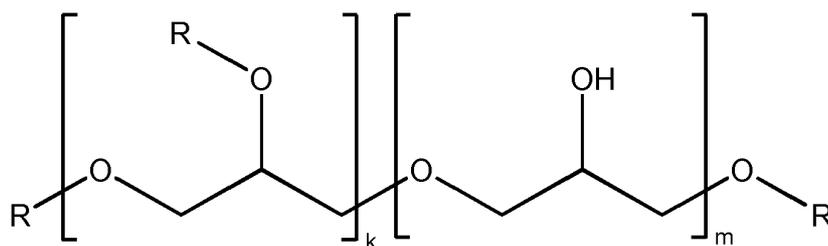
y = de 0 a 10, preferiblemente de mayor de 0 a 5, de manera particularmente preferible de 1 a 3,

30 z = de 0 a 3, preferiblemente 0,

siendo preferiblemente la suma x + y + z igual a de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 5,

35 con la condición de que al menos un resto R es distinto de hidrógeno, además R es tal como se define en la fórmula 2.

Todavía más preferiblemente contienen los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención de fórmula general 1



Fórmula 1

en la que

5  $k =$  de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 3, de manera particularmente preferible 2,

$m =$  de 0 a 10, preferiblemente de mayor de 0 a 5, de manera particularmente preferible de 1 a 3,

10 con la condición de que al menos uno de los restos R es un resto de forma  $R'-C(O)-$  y que la suma  $k + m$  es de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 5 y los fragmentos con los índices  $k$  y  $m$  están distribuidos estadísticamente.

15 Las distribuciones estadísticas están construidas por bloques con un número arbitrario de bloques y están sujetas una secuencia arbitraria o a una distribución aleatorizada, también pueden estar construidas de manera alternante o también formar un gradiente a través de la cadena, en particular también pueden formar todas las formas mixtas, en las que dado el caso grupos de diferentes distribuciones pueden sucederse unos a otros. Realizaciones especiales pueden conducir a que las distribuciones estadísticas experimenten limitaciones debido a la realización. Para todas las regiones, que no están afectadas por la limitación, no se varía la distribución estadística.

20 En el caso de los índices de las fórmulas 1, 2 y 3 se trata de valores medios tal como son habituales en polímeros, preferiblemente estos son valores medios aritméticos.

Preferiblemente, los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención presentan más de un resto R de forma  $R'-C(O)-$ , más preferiblemente al menos 2, todavía más preferiblemente al menos 3.

25 Los restos R de forma  $R'-C(O)-$  son de manera preferible independientemente entre sí restos acilo iguales o diferentes de ácidos grasos saturados o insaturados, presentando los ácidos grasos desde 4 hasta 40 átomos de carbono, más preferiblemente los ácidos grasos se seleccionan de ácido butírico (ácido butanoico), ácido caprónico (ácido hexanoico), ácido caprílico (ácido octanoico), ácido cáprico (ácido decanoico), ácido láurico (ácido dodecanoico), ácido mirístico (ácido tetradecanoico), ácido palmítico (ácido hexadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico), ácido araquídico (ácido eicosanoico), ácido behénico (ácido docosanoico), ácido lignocérico (ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido oleico (ácido (Z)-9-hexadecenoico), ácido elaidico (ácido (E)-9-octadecenoico), ácido cis-vaccénico (ácido (Z)-11-octadecenoico), ácido linoleico (ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico), ácido alfa-linolénico (ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico), ácido gamma-linolénico (ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico), ácido di-homo-gamma-linolénico (ácido (8Z,11Z,14Z)-8,11,14-eicosatrienoico), ácido araquidónico (ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico), ácido erúxico (ácido (Z)-13-docosenoico), ácido nerviónico (ácido (Z)-15-tetracosenoico), ácido ricinoleico, ácido hidroxiesteárico y ácido undecenílico, así como mezclas, tal como, por ejemplo, ácidos de aceite de colza, ácidos grasos de soja, ácidos grasos de girasol, ácidos grasos de cacahuete y ácidos grasos de aceite de bogol. A este respecto se prefieren especialmente restos de ácido oleico.

40 Con el cálculo del valor de HLB se obtiene la masa molar de la parte de la molécula lipófila a partir de la media aritmética de la suma de las masas molares de todos los restos  $R'$  presentes en la molécula. El cálculo de la masa molar total se realiza tal como se definió anteriormente.

45 Fuentes para ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos adecuados, especialmente glicéridos, pueden ser grasa, aceites o ceras vegetales o animales. Por ejemplo, pueden usarse: manteca de cerdo, sebo de vaca, grasa de ganso, grasa de pato, grasa de gallina, grasa de caballo, aceite de ballena, aceite de pescado, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de aguacate, aceites de semillas, aceite de coco, aceite de palmiste, manteca de cacao, aceite de semilla de algodón, aceite de semilla de calabaza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de germen de trigo, aceite de pepita de uva, aceite de sésamo, aceite de semilla de lino, aceite de haba de soja, aceite de cacahuete, aceite de atramuz, aceite de colza, aceite de mostaza, aceite de ricino, aceite de jatrofa, aceite de nuez, aceite de jojoba, lecitina, por ejemplo, a base de soja, colza o girasol, aceite de huesos, aceite de pie de buey, aceite de borraja, lanolina, aceite de emú, sebo de ciervo, aceite de marmota, aceite de visón, aceite de cardo, aceite de cáñamo, aceite de calabaza, aceite de onagra, aceite de bogol, así como cera de carnaúba, cera de abejas, cera de candelilla, cera de uricuri, cera de caña de azúcar, cera de retamo, cera de caranday, cera de rafia, cera de esparto, cera de alfalfa, cera de bambú, cera de cáñamo, cera de abeto douglasia, cera de corcho, cera de sisal, cera de lino, cera de algodón, cera de dammar, cera de té, cera de café, cera de arroz, cera de adelfa, cera de abejas o cera de lana.

## ES 2 791 250 T3

Se prefieren especialmente los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmulas 1, 2 o 3, presentando los ésteres de poliglicerina en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos de forma R'-C(O)-.

5 Además se prefieren especialmente los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmula 1, siendo la suma  $k + m$  igual a 3 y presentando en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos de forma R'-C(O)-.

10 Se prefieren más especialmente los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmulas 1, 2 o 3, que presentan en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos R de forma R'-C(O)-, siendo los restos acilo de mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y ácido gamma-linolénico, constituyendo preferiblemente estos ácidos grasos mencionados al menos el 85% en peso en la mezcla de ácidos grasos.

15 Se prefieren particularmente los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmula 1, siendo la suma  $k + m$  igual a 3 y presentando en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos de forma R'-C(O)-, presentando los restos acilo de mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oleico en al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 85% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 90% en peso y de manera particularmente preferible al menos el 95% en peso de ácido oleico, dando como resultado la suma de todos los ácidos grasos el 100% en peso.

Una ventaja adicional de las composiciones según la invención es su biodegradabilidad.

25 La biodegradabilidad se determina preferiblemente según el método OECD 301 F. Más preferiblemente, la biodegradabilidad se determina según OECD 301 F tras 28 d.

30 Preferiblemente, los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención presentan una biodegradabilidad de al menos el 50%, todavía más preferiblemente de al menos 55% y de manera particularmente preferible de al menos el 60%, encontrándose el valor máximo de la biodegradabilidad al 100%.

35 Las composiciones según la invención presentan al menos un éster de ácido graso de sorbitano o éster de ácido graso de sorbitano etoxilado como emulsionante. Preferiblemente, el emulsionante es un éster de ácido graso de sorbitano etoxilado.

40 Los ácidos grasos de los ésteres de ácido graso de sorbitano se definen preferiblemente como los ácidos grasos de los ésteres de poliglicerina, se prefieren los restos acilo de mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y ácido gamma-linolénico, constituyendo preferiblemente estos ácidos grasos mencionados al menos el 85% en peso en la mezcla de ácidos grasos. Se prefieren particularmente ésteres de ácido graso de sorbitano etoxilados, conteniendo los restos acilo de mezclas de ácidos grasos ácido oleico en al menos el 70% en peso, preferiblemente al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso, todavía más preferiblemente al menos el 85% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 90% en peso y de manera particularmente preferible al menos el 95% en peso.

45 Todavía más preferiblemente, el emulsionante es un trioleato de sorbitano etoxilado, en particular un trioleato de sorbitano de polietilenglicol 20.

50 Según la invención, los emulsionantes se caracterizan porque presentan un HLB mayor de o igual a 9, preferiblemente mayor de o igual a 10, de manera especialmente preferible mayor de o igual a 11. El HLB se determina según el mismo método descrito anteriormente con respecto a los ésteres de poliglicerina.

55 La concentración del emulsionante en las composiciones según la invención se encuentra preferiblemente por debajo del 40% en peso, de manera especialmente preferible por debajo del 30% en peso, de manera particularmente preferible por debajo del 25% en peso y asciende a al menos el 5% en peso, preferiblemente al menos el 10% en peso, más preferiblemente al menos el 15% en peso. A este respecto, intervalos de concentración preferidos son desde el 5 hasta el 40% en peso, más preferiblemente del 10 al 30% en peso y de manera particularmente preferible desde el 15 hasta el 25% en peso.

60 Se prefieren las composiciones según la invención que contienen al menos un éster de poliglicerina con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmulas 1, 2 o 3, que presentan en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos R de forma R'-C(O)-, siendo los restos acilo de mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y ácido gamma-linolénico, constituyendo preferiblemente estos ácidos grasos mencionados al menos el 85% en peso en la mezcla de ácidos grasos y al menos un emulsionante con un HLB mayor de o igual a 9, siendo el emulsionante un éster de ácido graso de sorbitano etoxilado.

65 Una ventaja adicional de las composiciones según la invención es el aumento de la efectividad de pesticidas.

Los pesticidas son preferiblemente herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, molusquicidas, bactericidas, viricidas, micronutrientes así como productos fitosanitarios biológicos a base de sustancias naturales o microorganismos vivos o procesados o tratados, así como también sus mezclas.

5 Una ventaja de la composición según la invención es que estas composiciones aumentan la eficacia de pesticidas y al mismo tiempo presentan propiedades antiarrastre de pulverización.

10 En el contexto de la presente invención, autoemulsionante significa que las composiciones según la invención pueden dispersarse en agua sin gran aporte de cizallamiento y a este respecto forman de manera espontánea gotitas en emulsión con un tamaño medio ponderado en volumen < 400 µm, preferiblemente < 200 µm, de manera especialmente preferible < 100 µm, presentando las gotitas un tamaño medio de al menos 0,1 µm.

15 El tamaño de las gotitas en emulsión se mide preferiblemente mediante difracción láser, de manera especialmente preferible mediante el uso del MasterSizer 3000 de la empresa Malvern.

Preferiblemente, los ésteres de poliglicerina de las composiciones según la invención se producen a partir de materias primas naturales. Esto es ventajoso en el sentido de la denominada economía sostenible.

20 Una ventaja adicional de los ésteres de poliglicerina es que son inocuos para la salud. En muchos casos tienen incluso una autorización como aditivo alimentario, por ejemplo, con el número E475 (ésteres de poliglicerina de ácidos grasos alimenticios). Todo esto es ventajoso en cuanto a la problemática de residuos descrita en el estado de la técnica.

25 Dado que los adyuvantes del estado de la técnica son por regla general solubles en agua para mejorar así la eficacia de productos fitosanitarios a partir de caldos de pulverización acuosos, a la luz del estado de la técnica es sorprendente que puedan conseguirse efectos similares también con composiciones autoemulsionantes que contienen un éster de poliglicerina hidrófobo, al menos parcialmente insoluble en agua, así como al menos un emulsionante.

30 Preferiblemente, las composiciones según la invención se usan como aditivo de mezclado en tanque para caldos de pulverización. A este respecto, las concentraciones de utilización preferidas se encuentran entre el 0,001 y el 1% en volumen, preferiblemente entre el 0,01 y el 0,5% en volumen y de manera especialmente preferible entre el 0,02 y el 0,15% en volumen (correspondiendo aproximadamente también al 0,1% en peso) del caldo de pulverización. Esto equivale a de 10 a 3000 ml/ha, cuando se esparcen habitualmente de 100 a 1000 l de caldo de pulverización por ha y preferiblemente una cantidad de adyuvantes de desde 50 hasta 700 ml/ha, que se añaden también por parte de las respectivas cantidades de caldo de pulverización independientemente de la cantidad aplicada de agua total por ha.

35 Una ventaja adicional del uso de las composiciones según la invención es que se mejora la adhesión de pulverizaciones que contienen sustancias activas a superficies de plantas, también a superficies de plantas difíciles de humectar. Esto conduce a que pueda reducirse la cantidad de producto fitosanitario usado para la explotación, lo que tiene ventajas tanto ecológicas como económicas.

40 Una ventaja adicional de las composiciones según la invención es que los ésteres de poliglicerina no se encuentran disueltos, sino emulsionados en forma de gotitas finas, con lo que en comparación con los adyuvantes solubles en agua usados habitualmente puede reducirse la formación de espuma durante la producción de caldos de pulverización.

45 Una ventaja adicional de las composiciones según la invención es que debido a sus propiedades autoemulsionantes pueden incorporarse sin problemas con agitación suave a formulaciones fitosanitarias y caldos de pulverización. En el caso de formulaciones de mezclado en tanque se produce así, por ejemplo, ya durante la operación de mezclado en tanque una distribución suficientemente homogénea del éster de poliglicerina en el caldo de pulverización. Esto facilita por un lado la elaboración de caldos de pulverización. Por lo demás, debido a la buena capacidad de incorporación y la distribución homogénea asociada con ello durante la operación de pulverización no se produce una obstrucción de las boquillas de pulverización.

50 Las sustancias activas son aquellas que en los países individuales están autorizadas y/o registradas y/o listadas para el empleo en plantas y cultivos, para proteger las plantas frente a un daño, o para reducir la pérdida de rendimiento debido a parásitos o similares en un cultivo, o para eliminar el crecimiento acompañante no deseado, tal como maleza y/o malas hierbas, o para abastecer la planta con nutrientes (también denominados abonos). Las sustancias activas pueden ser de tipo sintético, así como de tipo biológico. Las sustancias activas pueden ser también extractos, o sustancias naturales, u organismos activos de manera antagonista. También se denominan habitualmente pesticidas o productos fitosanitarios. En general, las sustancias activas se incorporan a formulaciones con el propósito de la manipulación y la eficiencia.

55 Las sustancias activas preferidas se seleccionan de las clases de sustancias activas químicas estrobilurinas, carboxamidas, triazoles, benzofenonas, morfolinás, neonicotinoidas, sulfonilureas, sustancias de crecimiento y herbicidas totales, así como sus combinaciones.

Se prefieren adicionalmente las sustancias activas seleccionadas de azoxiestrobina, piraclostrobina, isopirazam, epoxiconazol, difenoconazol, metrafenona, fenpropimorf, tiametoxam, rimsulfurón, dicamba y glifosato, así como sus combinaciones.

5 Las formulaciones de producto fitosanitario, para su empleo en plantas o partes de plantas, en la mayoría de los casos antes de la pulverización habitual a través de boquillas, se diluyen con agua y contienen, además del componente activo, también otros agentes auxiliares, tales como emulsionantes, sustancias auxiliares dispersantes, agentes anticongelantes, desespumantes, biocidas y sustancias surfactantes tales como tensioactivos. Las sustancias activas, en particular fungicidas, insecticidas y nutrientes, también pueden aplicarse solos o en combinación y dotadas de otros  
10 agentes auxiliares indicados anteriormente a semillas (simiente) de plantas con diferentes métodos. Tales métodos se denominan también métodos de tratamiento de simiente. El tratamiento de simiente con fungicidas e insecticidas puede proteger las plantas en el estado temprano de crecimiento frente a enfermedades y la infestación por insectos.

15 Los ensayos al aire libre realizados en el marco de la invención muestran que las composiciones según la invención tienen una acción que aumenta el rendimiento para plantas útiles agrícolas. Este aumento de rendimiento se consigue tanto en combinación con sustancias activas como sin sustancias activas. Además se demostró que las composiciones según la invención aumentan claramente la acción de pesticidas.

20 Los ejemplos muestran que el empleo de las composiciones según la invención para aumentar el rendimiento de plantas útiles agrícolas así como el refuerzo de la acción de los pesticidas es satisfactorio para un gran número de plantas de cultivo. La acción puede observarse igualmente en plantas monocotiledóneas y dicotiledóneas.

25 Dado que los efectos que refuerzan la acción se han establecido en diferentes plantas de cultivo, de dos grupos diferentes (el uso del término "grupo" debe entenderse en el sentido botánico) de las angiospermas, tanto monocotiledóneas como dicotiledóneas, puede partirse de la base de que los efectos también serán posibles con otras plantas.

30 Además se ha mostrado que las composiciones según la invención provocan con un gran número de diferentes pesticidas, que proceden de clases estructurales químicas muy diferentes, un refuerzo de la acción. Puede asumirse que también otras sustancias activas pesticidas muestran efectos que refuerzan la acción con las composiciones según la invención, cuando las composiciones según la invención se utilizan en combinación con aproximadamente 50 - 500 g/ha de pesticida, pero en particular con 100 - 200 g/ha de pesticida.

35 Todavía se prefiere más el uso de las composiciones según la invención para aumentar la eficacia de pesticidas y al mismo tiempo para evitar el arrastre de pulverización.

Se prefiere particularmente el uso de las composiciones según la invención para aumentar la eficacia de pesticidas, al mismo tiempo para evitar el arrastre de pulverización y para aumentar el rendimiento de plantas útiles agrícolas.

40 La disminución de la capacidad de arrastre de las gotitas de pulverización es ventajosa dado que así se provoca una disminución de la contaminación del medio ambiente. Además puede evitarse la pérdida de sustancias activas caras, dado que estas pueden esparcirse mediante las composiciones según la invención en un porcentaje mayor sobre la superficie objetivo.

45 Por arrastre se entiende en el contexto de la invención el movimiento transversal de una pulverización desde su lugar de generación. El arrastre se provoca preferiblemente debido a influencias medioambientales y/o del entorno. Estas influencias medioambientales y/o del entorno son preferiblemente el viento. Este viento puede ser de origen natural o artificial. El viento de origen artificial es preferiblemente corrientes de aire, que se producen debido al movimiento de un vehículo en el suelo o en el aire. Estos son preferiblemente vehículos o aviones usados en el caso del cultivo de  
50 un área agrícola.

A este respecto, el medio de la pulverización es en todos los casos un medio acuoso. Preferiblemente, la pulverización se genera mediante atomización en el aire.

55 De manera particularmente preferible, por arrastre se entiende el movimiento transversal de una pulverización desde el lugar de generación debido al viento, habiéndose generado la pulverización mediante la atomización de un medio acuoso en el aire.

60 La eficacia de un aditivo antiarrastre puede cuantificarse preferiblemente mediante la influencia del aditivo sobre la distribución de tamaño de gotita de la pulverización. Existe una relación directa entre el tamaño de una gotita y su tendencia al arrastre – cuanto más fina sea la gotita, mayor será el peligro de arrastre.

65 En el marco de la presente invención, el término distribución de tamaño de gotita se refiere a distribuciones de tamaño ponderadas en volumen con una medición de los diámetros de las gotitas en la niebla de pulverización. Preferiblemente pueden determinarse distribuciones de tamaño de gotita de manera ponderada en volumen con ayuda de mediciones de refracción láser (por ejemplo, mediante el uso de sistemas de refracción láser de la empresa Sympatec o Malvern

según el método ASTM E2798 y tal como se remite en el mismo E1260) o mediante la evaluación de imágenes asistida por ordenador de fotos estáticas, de alta resolución, de la niebla de pulverización.

Más preferiblemente, el tamaño de gotita se determina mediante la evaluación de imágenes de fotos de alta resolución de la pulverización. Tales fotos de la pulverización se crean preferiblemente con ayuda de una cámara de alta velocidad de alta resolución, prefiriéndose especialmente una cámara del tipo Vision Research Phantom V12. Para ello se sitúa la cámara 12 cm por debajo de la salida de boquilla (boquilla de chorro plano del tipo XR 11003 de la empresa TeeJet) en perpendicular a la laminilla de pulverización y se registra la pulverización con un aumento de 1,15 durante como mínimo 20 s. La determinación del tamaño de gotita tiene lugar a continuación mediante la evaluación de imágenes de como mínimo 2000 imágenes individuales estáticas independientes de la pulverización, tal como se describe en los ejemplos. A partir de tales determinaciones del tamaño de gotita se determinan igualmente los volúmenes de las gotitas.

La representación gráfica del porcentaje en volumen a lo largo del diámetro de gotita representa una curva de distribución de partículas típica. Tales distribuciones se muestran en las figuras de esta invención. Con ello pueden determinarse parámetros típicos de la distribución tal como, por ejemplo, el porcentaje en volumen de las gotitas que son más pequeñas que un cierto valor umbral, así como el máximo de la distribución y el diámetro volumétrico medio (DVM). A este respecto, el diámetro volumétrico medio es una medida usada para la clasificación de pulverizaciones y está definido porque del volumen total atomizado de un líquido el 50% de las gotas es mayor y el 50% es menor que este valor. Con ello, el DVM representa una mediana con respecto al volumen.

La distribución de tamaño de gotita de una pulverización depende de la composición de la pulverización así como de las condiciones durante la operación de pulverización. Así, por ejemplo, el tipo de construcción de la boquilla de pulverización usada así como la presión de pulverización seleccionada tienen una influencia significativa sobre la distribución de tamaño de gotita resultante.

Preferiblemente, la pulverización se genera mediante el empleo de boquillas, preferiblemente de boquillas de los tipos de construcción boquillas de chorro plano, boquillas de chorro plano de gran alcance, boquillas de chorro plano doble, boquillas cónicas huecas, boquillas cónicas macizas, boquillas de alta presión, boquillas de borde así como boquillas de inyector de aire, son más preferibles las boquillas del tipo de construcción de una boquilla de chorro plano. Tales boquillas pueden obtenerse, por ejemplo, de los fabricantes Lechler, TeeJet y/o Agrotop. Se prefieren particularmente boquillas de chorro plano de la empresa TeeJet, prefiriéndose de manera muy especial boquillas del tipo XR 11003.

Se emplea más preferiblemente una presión de desde 0,5 hasta 10 bar, preferiblemente desde 0,8 hasta 8 bar, más preferiblemente desde 0,9 hasta 6 bar, todavía más preferiblemente desde 0,95 hasta 2,5 bar y de manera particularmente preferible desde 1 hasta 1,5 bar para la generación de pulverización.

La influencia de los aditivos antiarrastre sobre la distribución de tamaño de gotita de una pulverización es siempre en relación con respecto a una pulverización de una formulación, que se caracteriza por la ausencia de estos aditivos con una composición por lo demás constante y se pulveriza en condiciones idénticas.

La adición de las composiciones según la invención a formulaciones fitosanitarias o caldos de pulverización para el control del arrastre provoca preferiblemente una reducción del porcentaje en volumen de gotitas con un diámetro de gotita menor de 150 µm de como mínimo el 10%, preferiblemente el 15%, de manera especialmente preferible el 20%, con respecto a los diámetros de gotita de una pulverización idéntica sin adición del aditivo antiarrastre.

Además, la adición de las composiciones según la invención a formulaciones fitosanitarias o caldos de pulverización para el control del arrastre provoca un desplazamiento relativo del máximo de la distribución de tamaño de gotita de como mínimo el 5%, preferiblemente el 10%, de manera especialmente preferible el 15%, con respecto a la distribución de tamaño de gotita de una pulverización idéntica sin adición del aditivo antiarrastre.

Además, la adición de las composiciones según la invención a formulaciones fitosanitarias o caldos de pulverización para el control del arrastre provoca un aumento relativo de la mediana con respecto al volumen de la distribución de tamaño de gotita de como mínimo el 5%, preferiblemente el 10%, de manera especialmente preferible el 15%, con respecto a la distribución de tamaño de gotita de una pulverización idéntica sin adición del aditivo antiarrastre.

Además se prefiere adicionalmente el uso de composiciones según la invención con respecto a formulaciones fitosanitarias o caldos de pulverización para el control del arrastre, siendo la mediana con respecto al volumen de la distribución de tamaño de gotita al menos el 5% mayor que la de una pulverización a base de agua desmineralizada, generándose la pulverización con una boquilla de chorro plano del tipo XR 11003 de la empresa TeeJet a una presión de 1 bar y una temperatura de 25°C y determinándose la mediana con respecto al volumen mediante la evaluación de imágenes de fotos de alta resolución de la pulverización.

Figura 1: Distribución de tamaños de gotita ponderada en volumen de una pulverización de agua desmineralizada

Figura 2: Distribución de tamaños de gotita ponderada en volumen de una pulverización de agua desmineralizada (triángulos) así como de una pulverización de agua + el 0,1% de un éster de poliglicerina insoluble en agua y autoemulsionante, hidrófobo.

## 5 Ejemplos:

### Métodos generales y materiales:

### Sustancias:

10 En los siguientes ensayos se usó una mezcla del 80% en peso de trioleato de triglicerilo con el 20% en peso de trioleato de sorbitano de polietilenglicol - 20 y se diluyó con agua.

### Ensayos de pulverización:

15 Todos los ensayos de pulverización se realizaron con una boquilla de chorro plano del tipo XR 11003 de la empresa TeeJet. A este respecto, todos los ensayos de pulverización se realizaron a una presión de pulverización de 1 bar. La determinación del tamaño de gotita de la pulverización resultante tuvo lugar mediante la evaluación de imágenes de fotos de alta resolución de la pulverización. Para ello se situó una cámara de alta velocidad del tipo Vision Research Phantom V12 12 cm por debajo de la salida de boquilla en perpendicular a la laminilla de pulverización y se grabó la pulverización a un aumento de 1,15 durante como mínimo 20 s. La determinación de la distribución de tamaño de gotita tuvo lugar a continuación mediante la evaluación de imágenes de como mínimo 2000 imágenes individuales estáticas, independientes, de la pulverización. Para ello se detectaron las gotas individuales mediante su intensidad que difiere del fondo. Después se determinó el área proyectada de cada gota a partir de las imágenes registradas, con lo que se calculó un diámetro equivalente:  $D = (4 \cdot A / \pi)^{0,5}$ , siendo D el diámetro equivalente y siendo A el área proyectada. Como resultado se obtuvo una distribución de tamaño de gotita ponderada en volumen, por medio de la cual pueden determinarse el máximo de la distribución así como el diámetro volumétrico medio (DVM). A este respecto, esta evaluación de imágenes tuvo lugar mediante el empleo del programa informático Matlab (para detalles o trasfondos véase, por ejemplo, R.C. Gonzalez, S. L. Eddins y R.E. Wood, "Digital Image Processing using Matlab", 2004, Prentice Hall Verlag o véase K.J. Hay, Z.-C.- Liu, T. J. Hanratty, "A Backlighting Imaging Technique for Particle Size Measurements in Two Phase Flows", Experiments in Fluids, 1998, 25(3), 226-232).

### Determinación del tamaño de partícula en emulsiones:

35 La determinación del tamaño de partícula en emulsiones tuvo lugar mediante mediciones de refracción láser usando el MasterSizer 3000 de Malvern. A este respecto, las mediciones tuvieron lugar en disoluciones acuosas diluidas. La evaluación de la señal de dispersión tuvo lugar automáticamente mediante el software suministrado con el aparato. Como resultado se obtuvo una distribución de tamaño de partícula ponderada en volumen. Para garantizar que debido a la dilución no varía el tamaño de gotita de la emulsión tuvo lugar adicionalmente una estimación del tamaño de gotita por medio de la observación de fotos microscópicas de la emulsión sin diluir.

### **Ejemplo comparativo 1: Ensayo de pulverización con agua pura:**

45 Se atomizó agua desmineralizada en las condiciones descritas anteriormente. La Fig. 1 muestra la distribución de tamaño de gotita ponderada en volumen determinada con ayuda de la evaluación de imágenes.

El máximo de la distribución de tamaño de gotita se encuentra a 260  $\mu\text{m}$ . Además se determina un diámetro volumétrico medio de 252  $\mu\text{m}$ .

### **Ejemplo según la invención 2: Ensayo de pulverización con agua + éster de poliglicerina:**

55 Con agitación suave se incorporaron 0,1 partes en peso de la composición según la invención a 99,8 partes en peso de agua. La emulsión obtenida a este respecto de la mezcla de sustancias activas desespumantes tenía un tamaño de gotita de menos de 100  $\mu\text{m}$  (determinado mediante difracción láser usando un MasterSizer 3000 de Malvern). Esta mezcla se atomizó en las condiciones experimentales indicadas anteriormente. La Figura 2 muestra la distribución de tamaño de gotita ponderada en volumen determinada con ayuda de grabaciones de vídeo de alta velocidad.

60 El máximo de la distribución de tamaño de gotita en comparación con agua desmineralizada se desplazó de 260  $\mu\text{m}$  a 340  $\mu\text{m}$ . El DVM se desplazó de 252  $\mu\text{m}$  para agua pura a 351  $\mu\text{m}$  debido al aditivo antiarrastre (Fig. 2).

### **Ejemplo 3: Eficacia biológica:**

65 Se construyeron ensayos de campo, en los que plantas de cultivo con el ejemplo de los tipos de cereales (cebada y trigo), de las leguminosas (soja), de la planta fibrosa algodón se trataron con productos fitosanitarios (PSM), para protegerlas frente a enfermedades o para luchar contra insectos. Igualmente se construyeron ensayos de campo, en los que se trataron maleza y malas hierbas con un herbicida total (daña todas las plantas verdes), o con herbicidas

selectivos (lucha solo contra la maleza, pero no es dañino para la planta de cultivo). El empleo de estas sustancias denominadas en general “productos fitosanitarios” tuvo lugar o bien tras dilución con agua solo, o mezcladas en el mismo tanque de agente de pulverización con diferentes dosificaciones de los adyuvantes según la invención. El empleo tuvo lugar en momentos de tiempo, en los que habitualmente se esparcen tales agentes mediante pulverización, para proteger plantas de cultivo o para luchar contra maleza.

Tabla X: Productos fitosanitarios usados de los ejemplos 3.1 a 3.7:

Código	Denominación comercial	Pesticidas (parte de sustancias activas)	Fabricante
PSM-1	Amistar Opti	250 g/l de azoxiestrobina + 500 g/l de clorotalonil	Syngenta, Basilea. Suiza
PSM-2	Capalo	75 g/l de metrafenona + 62,5 g/l de epoxiconazol + 200 g/l de fenpropimorf	BASF, Ludwigshafen, Alemania
PSM-3	Seguris	125 g/l de isopirazam + 90 g/l de epoxiconazol	Syngenta Basilea, Suiza
PSM-4	Score	250 g/l de difenoconazol	Syngenta, Basilea, Suiza
PSM-5	Actara	250 g/kg de tiametoxam	Syngenta, Basilea, Suiza
PSM-6	Cato Komp. A + Banvel 4S	250 g/kg de rimsulfurón + 480 g/l de dicamba	DuPont Alemania Stähler Suisse SA, Zofingen, Suiza
PSM-7	Roundup	450 g/l de sal de glifosato	Monsanto, EE. UU.

Las sustancias activas pertenecen a las siguientes clases de sustancias activas químicas, que se representan mediante las mismas:

- estrobilurinas: azoxiestrobina, piraclostrobina
- carboxamidas: isopirazam
- triazoles: epoxiconazol, difenoconazol
- benzofenonas: metrafenona
- morfolinas: fenpropimorf
- neonicotinoidas: tiametoxam
- sulfonilureas: rimsulfurón
- sustancias de crecimiento: dicamba
- herbicida total: glifosatos

Tabla XX: Identidad de los adyuvantes según el uso:

Código	Adyuvante	Composición
ADJ-1	adyuvante según la invención	80% de éster de poliglicerol + 20% de emulsionante
ADJ-2	adyuvante no según la invención, comercial	trisiloxano organomodificado, BREAK-THRU S240 (Evonik Industries AG, Essen, Alemania)

Descripción general de los ensayos de campo:

El experto en la técnica conoce en principio la construcción de ensayos de campo para someter a prueba fungicidas en tipos de cereales o tipos de leguminosas. Lo mismo es válido para la construcción de ensayos para someter a prueba insecticidas en algodón y de herbicidas no selectivos (herbicida total, que mata todas las plantas incluyendo la planta de cultivo, cuando las plantas entran en contacto con el mismo) y herbicidas selectivos (no matan la planta de cultivo, cuando entra en contacto con el agente, pero sí la maleza o hierba no deseada, que debe eliminarse) en maíz y otras plantas de cultivo. Es decir, aquí se describe el modo de proceder solo de manera resumida:

En campos con cereal (cebada, trigo), leguminosas (habas de soja), algodón, maíz que crecen uniformemente, se distribuyeron de manera aleatorizada parcelas de desde 10 hasta 37 m<sup>2</sup> en bloques repetidos cuatro veces. Para los ensayos con el herbicida total PSM-8 se sembraron los tipos de hierba *Brachiaria plantaginea* y *Digitaria horizontalis*, así como la maleza de hoja ancha *Acanthospermum hispidum* en parcelas.

Las plantas en las cuatro parcelas de cada tratamiento permanecieron sin tratar o se trataron con productos fitosanitarios (véase la tabla X) solos o en combinación con adyuvantes (véase la tabla XX). Los agentes de prueba se diluyeron con agua (composición de empleo) y se esparcieron en una cantidad de agua de desde 150 hasta 300 l/ha por medio de una boquilla de chorro plano, preferiblemente una boquilla de AI, sobre las plantas. En algunos casos se repitió la pulverización con una separación de desde 2 hasta 4 semanas.

El resultado del tratamiento se determinó en diferentes días tras la pulverización de las plantas en un número representativo de plantas en cada parcela. Igualmente se evaluó la infestación en el control sin tratar. Los resultados del tratamiento se indican en los ejemplos como valor medio de las 4 parcelas, que se pulverizaron en cada ensayo por separado.

El panorama patológico debido a infestación fúngica se indica como suma de las áreas infestadas por una y/o varias enfermedades (en % del área de hoja). Es decir, un valor porcentual bajo en una comparación es un resultado positivo.

En los ensayos con infestación por insectos se tomaron 10 hojas en diferentes días tras la pulverización en cada caso de cada parcela. Se contó el número de los insectos. Cuanto menor sea el número, mayor será la acción de los agentes. En los ensayos de herbicidas se evaluó la eficacia de la pulverización de tal manera que la producción de biomasa de las parcelas tratadas (m\*) se relacionó con la producción de biomasa en las parcelas no tratadas (m<sup>0</sup>) y se calcula la eficacia según

$$\text{Grado de acción} = 1 - (m^*/m^0).$$

A este respecto, se alcanza una eficacia del 100% cuando se ha matado toda la biomasa en la parcela tratada, y una eficacia del 0% cuando no se estableció ningún efecto del tratamiento sobre la biomasa. Es decir, un valor porcentual mayor en una comparación es un valor positivo.

En el momento de tiempo de la madurez del grano de los cereales y de las leguminosas se recolectaron las parcelas de cada tratamiento y se pesaron los pesos de grano en cada parcela. Se determinó la humedad de los granos y se calcularon los rendimientos por parcela para un determinado peso húmedo uniforme (en el caso de los cereales al 14% de humedad, en el caso de leguminosas (haba de soja) al 9% de humedad), para compensar irregularidades en el peso húmedo entre las parcelas individuales. Después se convirtió a partir del peso de grano a un área superficial unitaria de una hectárea. Es decir, un rendimiento mayor en una comparación es un resultado positivo.

No se indujo la infección con los patógenos vegetales (hongos e insectos), sino que tuvo lugar desde el entorno.

### Ejemplo 3.1: Cebada de invierno:

En un campo con cebada de invierno del tipo "Tenor" se diluyeron en el estadio de crecimiento 41 (todas las hojas completamente desarrolladas) el PSM-1 y los adyuvantes ADJ-1 y ADJ-2 con 200 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. Las plantas estaban infectadas antes del empleo con oídio (provocado por el hongo patógeno *Blumeria graminis*) y con ramularia (provocada por el hongo patógeno *Ramularia colloocygni*). Los panoramas patológicos de las hojas se determinaron bajo la hoja bandera 14 días tras la aplicación sobre la segunda hoja. Los rendimientos de grano se determinaron tras la recolección del cultivo. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla A.

Tabla A: Panorama patológico de las hojas y rendimiento de grano según el ejemplo 3.1:

Tratamiento	Panorama patológico [%] oídio	Panorama patológico (%) ramularia	Rendimiento de grano [dt/ha]
Sin tratamiento	15	17,5	47,4
1,5 l/ha de PSM-1	8,5	16,3	58,6
1,5 l/ha de PSM-1 + 0,25 l/ha de ADJ-1	6,0	9,0	64,0
1,5 l/ha de PSM-1 + 0,5 l/ha de ADJ-1	1,5	5,0	65,2
1,5 l/ha de PSM-1 + 0,2 l/ha de ADJ-2	2,0	11,8	63,9

Los resultados muestran que el fungicida solo redujo los panoramas patológicos. La combinación del fungicida con la composición según la invención, así como el adyuvante comparativo mostraron un claro aumento. Una dosificación mayor del ADJ-1 actuó mejor tal como era de esperar, superando la dosificación mayor la acción de la comparación. Los rendimientos de grano aumentaron de la misma manera.

5

**Ejemplo 3.2: Trigo de invierno:**

10

En un campo con trigo de invierno del tipo “Akteur” se diluyeron en el estadio de crecimiento 32 (estadio de 2 nudos) y una vez más en el estadio de crecimiento 51 (todas las hojas completamente desarrolladas, inicio de la espigación) el PSM-2 y los adyuvantes ADJ-1 y ADJ-2 con 200 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. Las plantas estaban infectadas antes del empleo con manchas foliares de septoriosis (provocadas por el hongo patógeno *Mycosphaerella graminicola*). Los panoramas patológicos se determinaron bajo la hoja bandera 27 días tras la primera aplicación y 26 días tras la segunda aplicación sobre la primera hoja. Los rendimientos de grano se determinaron tras la recolección del cultivo. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla B.

15

Tabla B: Panorama patológico de las hojas y rendimiento de grano según el ejemplo 3.2:

Tratamiento	Panorama patológico [%] Primera determinación	Panorama patológico (%) Segunda determinación	Rendimiento de grano [dt/ha]
Sin tratamiento	14,0	91,3	81,8
1 l/ha de PSM-2	7,5	22,8	93,1
1 l/ha de PSM-2 + 0,25 l/ha de ADJ-1	4,5	17,9	96,5
1 l/ha de PSM-2 + 0,5 l/ha de ADJ-1	4,3	17,7	96,6
1 l/ha de PSM-2 + 0,2 l/ha de ADJ-2	6,3	16,5	92,7

20

Los resultados muestran que el fungicida solo redujo los panoramas patológicos en ambos momentos de tiempo de evaluación, así como aumentó el rendimiento de grano con respecto al control sin tratar. Ambos adyuvantes sometidos a prueba mejoraron la eficacia del fungicida en trigo de invierno. Solo el empleo del fungicida junto con la composición según la invención condujo a un aumento de rendimiento adicional. El éxito del empleo de la composición según la invención parece ser independiente de la dosis.

25

**Ejemplo 3.3: Trigo de invierno:**

30

En un campo con trigo de invierno del tipo “Genius” se diluyeron en el estadio de crecimiento 49 (todas las hojas completamente desarrolladas) el PSM-3 y los adyuvantes ADJ-1 y ADJ-2 con 200 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. Las plantas estaban infectadas antes del empleo con manchas foliares de septoriosis (provocadas por el hongo patógeno *Mycosphaerella graminicola*). Los panoramas patológicos se determinaron bajo la hoja bandera 37 días tras la aplicación sobre la primera hoja, y la hoja bandera. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla C.

Tabla C: Panorama patológico de las hojas según el ejemplo 3.3:

Tratamiento	Panorama patológico [%] Hoja bandera	Panorama patológico (%) Hoja bajo la hoja bandera
Sin tratamiento	8,8	48,8
0,75 l/ha de PSM-3	3,4	26,7
0,75 l/ha de PSM-3 + 0,5 l/ha de ADJ-1	3,3	20,3
0,75 l/ha de PSM-3 + 0,2 l/ha de ADJ-2	2,6	18,5

35

Los resultados muestran que el fungicida solo redujo los panoramas patológicos en ambas hojas estudiadas. Ambos adyuvantes sometidos a prueba mejoraron la eficacia del fungicida en trigo de invierno más especialmente sobre la hoja bajo la hoja bandera.

40

**Ejemplo 3.4: Haba de soja:**

5 En un campo con habas de soja del tipo "Potencia" en el estadio de crecimiento R3 (primer indicio de vainas) se diluyeron el PSM-4 y los adyuvantes ADJ-1 y ADJ-2 con 150 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. Las plantas estaban infectadas antes del empleo con infestación con roya (provocada por el hongo patógeno *Phakopsora pachyrhizi*). Los panoramas patológicos se determinaron 14 y 28 días tras la aplicación sobre las hojas inferiores de las plantas. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla D.

Tabla D: Panorama patológico de las hojas y rendimiento de grano según el ejemplo 3.4:

Tratamiento	Panorama patológico [%] 14 días	Panorama patológico (%) 28 días
Sin tratamiento	11,7	42,7
0,1 l/ha de PSM-4	8,4	34,1
0,1 l/ha de PSM-4 + 0,2 l/ha de ADJ-1	4,9	20,3
0,1 l/ha de PSM-4 + 0,4 l/ha de ADJ-1	4,5	16,0
0,1 l/ha de PSM-4 + 0,2 l/ha de ADJ-2	4,6	22,1

10 Los resultados muestran que el fungicida solo redujo los panoramas patológicos en las plantas de soja en comparación con los controles sin tratar. Ambos adyuvantes sometidos a prueba mejoraron la eficacia del fungicida.

**Ejemplo 3.5: Algodón:**

15 En un campo con plantas de algodón del tipo "Fiber Max" se diluyeron al inicio de la floración (flores sin abrir, las plantas tienen una altura de aproximadamente 70 cm) el PSM-5 y los adyuvantes ADJ-1 y ADJ-2 con 150 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. Tras el secado de la capa de pulverización (aproximadamente 1 hora tras la aplicación) se pulverizaron la mitad de las parcelas tratadas con aproximadamente 8 mm/m<sup>2</sup> de agua desde una boquilla para simular así una lluvia. Pretendía establecerse si mediante la lluvia se eliminaba mediante lavado el producto fitosanitario y con ello se reduciría la acción contra los insectos. El número de pulgones (*Aphidae*) se contó 7 días tras la aplicación en 10 hojas por parcela y se indica en la tabla E y se exponen las cantidades aplicadas de los agentes.

25 Tabla E: Número de pulgones por cada hoja según el ejemplo 3.5, en paréntesis % sin tratamiento:

Tratamiento	Sin lluvia	Tras lluvia simulada
Sin tratamiento	18,8 (100)	13,1 (100)
0,1 kg/ ha de PSM-5	10,7 (57)	9,8 (75)
0,1 kg/ ha de PSM-5 + 0,2 l/ha de ADJ-1	9,1 (48)	7,5 (57)
0,1 kg/ ha de PSM-5 + 0,4 l/ha de ADJ-1	7,2 (38)	6,5 (50)
0,1 kg/ ha de PSM-5 + 0,2 l/ha de ADJ-2	9,8 (52)	7,1 (54)

30 Los resultados muestran que el esparcimiento del insecticida solo redujo el número de pulgones. Evidentemente se eliminó mediante lavado una parte del insecticida por la lluvia, cuando no se combinó con un adyuvante. Ambos adyuvantes reforzaron la acción del insecticida, en particular el ADJ-1 a la mayor dosificación. El ADJ-1 reforzó relativamente la resistencia a la lluvia del insecticida en una medida similar, tal como el ADJ-2 comercial.

**Ejemplo 3.6: Maleza en cultivo:**

35 En un campo con maíz en el estadio de crecimiento 16 (6 hojas vegetativas desarrolladas), tipo "Falkone", se diluyeron en parcelas, en las que aparecían de manera uniforme la mala hierba, *Echinochloa crus-galli* (aproximadamente 10 plantas por m<sup>2</sup>, con 2-3 hojas por planta) y también la maleza *Chenopodium album* (aproximadamente 10 plantas/m<sup>2</sup>, igualmente con 2-3 hojas), el PSM-6 solo o junto con los adyuvantes ADJ-1 o ADJ-2 con 200 l/ha de agua y se pulverizaron sobre las plantas. El PSM-6 está compuesto por dos componentes, rimsulfurón, que inhibe el crecimiento preferiblemente de hierbas, y dicamba, que combate la maleza de hoja ancha. Ambos agentes son selectivos en el maíz, es decir, el herbicida no conduce a daños en el maíz. La aparición de las dos malezas objetivo se evaluó 52

días tras la pulverización de las plantas y se evaluó la acción del tratamiento en relación con el crecimiento de las plantas en el control sin tratar. El grado de cobertura con maleza de la superficie de control era del 32% y el grado de cobertura del área de tratamiento era del 39%. Los datos en la tabla F expresan el grado de acción del tratamiento. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla F.

5 Tabla F: Grados de acción (%) del tratamiento sobre la hierba *Echinochloa crus-galli* y la maleza *Chenopodium album* según el ejemplo 3.6:

Tratamiento	Grado de acción [%] Frente a la hierba	Grado de acción [%] Frente a la maleza
PSM-6 (0,025 kg de Cato + 0,25 l de Banvel 4S) /ha)	55	65
PSM-6 (0,025 kg de Cato + 0,25 l de Banvel 4S) /ha) + 0,25 l/ha de ADJ-1	94	95
PSM-6 (0,025 kg de Cato + 0,25 l de Banvel 4S /ha) + 0,5 l/ha de ADJ-1	97	94
PSM-6 (0,025 kg de Cato + 0,25 l de Banvel 4S /ha) + 0,2 l/ha de ADJ-2	91	94

10 Los resultados muestran que ambos adyuvantes aumentan los grados de acción de la combinación de herbicidas hasta más del 90%, mientras que los herbicidas solos sólo tenían una acción débil. La acción de la composición según la invención parece ser independiente de la dosis.

Ejemplo 3.7: Maleza sin cultivo, herbicida total:

15 En un campo se sembraron *B. decumbens* y *G. horizontalis*, así como *A. hispidum*. Al alcanzar una altura de crecimiento de 30-35 cm (*B. decumbens*), así como 35-40 cm (*D. horizontalis*), así como 50-60 cm (*A. hispidum*) se trataron las plantas, con PSM-7 solo o junto con adyuvantes ADJ-1 o ADJ-2 diluidos con 150 l/ha de agua. Como es sabido el PSM-7 no es muy resistente a la lluvia, es decir cuando cae lluvia poco tras la aplicación, entonces la acción disminuye muy intensamente, porque los agentes se eliminan de las plantas mediante lavado con la lluvia. Para mejorar la resistencia a la lluvia, pueden utilizarse adyuvantes. Por este motivo se plantaron las parcelas por duplicado (con las respectivas 4 repeticiones) y 1 hora tras la aplicación se pulverizaron a lo largo de un periodo de tiempo de 10 minutos con una boquilla 8 mm/m<sup>2</sup> de agua, para simular lluvia. La eficacia de las aplicaciones se evaluó 30 días tras la aplicación. Los datos en la tabla G muestran el grado de acción del tratamiento. Las cantidades aplicadas de los agentes y los resultados se exponen en la tabla G.

25 Tabla G: Grados de acción (%) del tratamiento sobre las hierbas *Brachiaria decumbens* (a) y *Digitaria horizontalis* (b), así como sobre la planta de hoja ancha *Acanthospermum hispidum* (c), sin lluvia y tras lluvia simulada tras la aplicación según el ejemplo 3.7.

	Tratamiento	Grado de acción [%] Sin lluvia	Grado de acción [%] Tras lluvia (simulada)
(a)	0,75 l/ha de PSM- 7	79	61
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-1	89	74
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,4 l/ha de ADJ-1	96	79
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-2	85	70
(b)	0,75 l/ha de PSM- 7	89	74
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-1	94	81
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,4 l/ha de ADJ-1	98	84
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-2	95	73
(c)	0,75 l/ha de PSM-7	81	80
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-1	98	89

## ES 2 791 250 T3

	Tratamiento	Grado de acción [%] Sin lluvia	Grado de acción [%] Tras lluvia (simulada)
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,4 l/ha de ADJ-1	100	94
	0,75 l/ha de PSM-7 + 0,2 l/ha de ADJ-2	96	76

Los resultados muestran que ambos adyuvantes aumentaron los grados de acción del herbicida total. La composición según la invención aumentó la acción del herbicida total tras la lluvia mejor que el ADJ-2 comercial, en particular en la mayor cantidad de empleo.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composiciones, que contienen al menos un éster de poliglicerina al menos parcialmente insoluble en agua, hidrófobo, en combinación con al menos un emulsionante, caracterizadas porque presentan ésteres de poliglicerina con un valor de HLB menor de o igual a 6,5, emulsionantes con un HLB mayor de o igual a 9 y al menos un éster de ácido graso de sorbitano o éster de ácido graso de sorbitano etoxilado como emulsionante.
- 10 2.- Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque contienen ésteres de poliglicerina de fórmula general 2
- 10  $M_a D_b T_c$  Fórmula 2
- en la que
- 15  $M = [C_3H_5(OR)_2O_{1/2}]$
- $D = [C_3H_5(OR)_1O_{2/2}]$
- 20  $T = [C_3H_5O_{3/2}]$
- a = de 1 a 10, preferiblemente de 2 a 3, de manera particularmente preferible 2
- b = de 0 a 10, preferiblemente de mayor de 0 a 5, de manera particularmente preferible de 1 a 3,
- 25 c = de 0 a 3, preferiblemente 0
- siendo preferiblemente la suma a +b +c igual a de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 5,
- 30 siendo los restos R independientemente entre sí restos iguales o diferentes de forma R'-C(O)- o H,
- siendo R' un resto hidrocarbonado saturado o insaturado, alifático monovalente con de 3 a 39 átomos de C, preferiblemente de 7 a 21, de manera especialmente preferible con de 9 a 17 átomos de carbono,
- 35 correspondiendo al menos un resto R a un resto de forma R'-C(O)-.
- 3.- Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizadas porque presentan ésteres de poliglicerina con un HLB de desde 4 hasta 6,5 de fórmula 2, que presentan en media aritmética de 2,9 a 3,1 restos R de forma R'-C(O)-, siendo los restos acilo de mezclas de ácidos grasos que contienen ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico y ácido gamma-linolénico, constituyendo preferiblemente estos ácidos grasos mencionados al menos el 85% en peso en la mezcla de ácidos grasos.
- 40 4.- Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque presentan al menos un éster de ácido graso de sorbitano etoxilado como emulsionante.
- 45 5.- Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 4 como aditivos para formulaciones fitosanitarias.
- 6.- Uso según la reivindicación 5, caracterizado porque se utilizan para evitar el arrastre de pulverización.
- 50 7.- Uso según una de las reivindicaciones 5 o 6 para aumentar la eficacia de pesticidas y al mismo tiempo para evitar el arrastre de pulverización.
- 8.- Uso según una de las reivindicaciones 5 a 7 para aumentar la eficacia de pesticidas, al mismo tiempo para evitar el arrastre de pulverización y para aumentar el rendimiento de plantas útiles agrícolas.
- 55

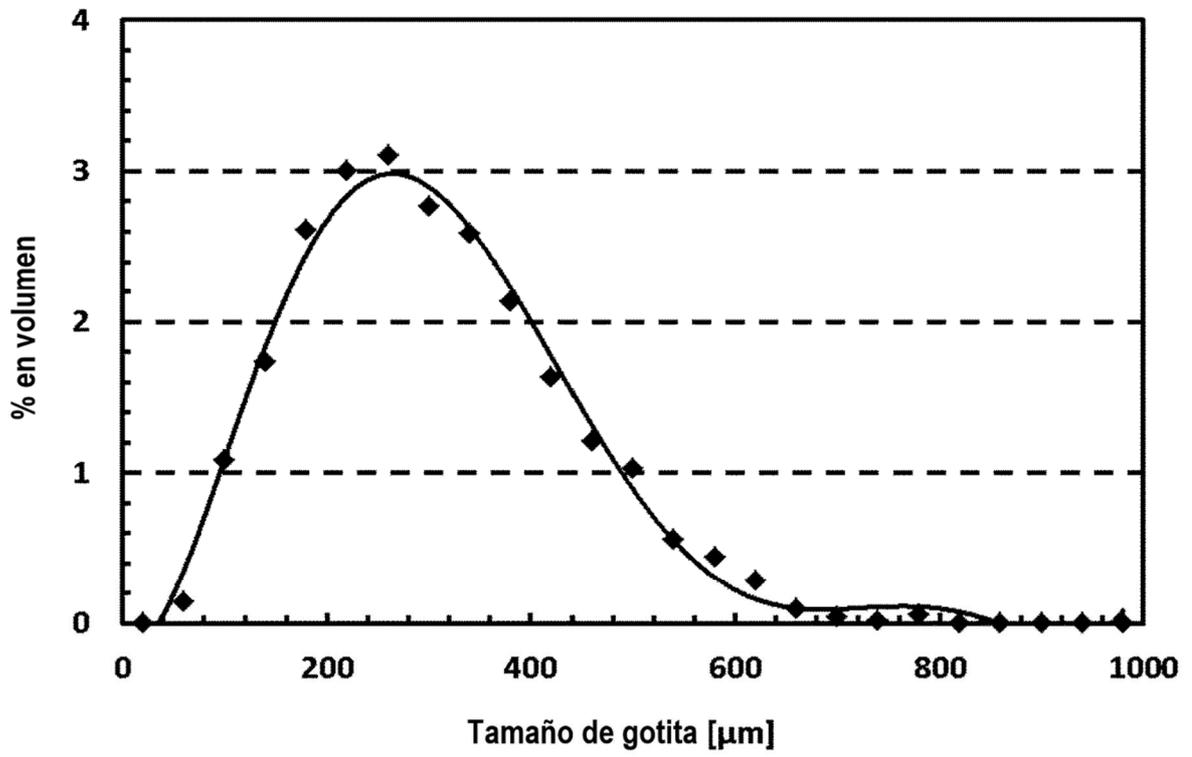


Figura 1

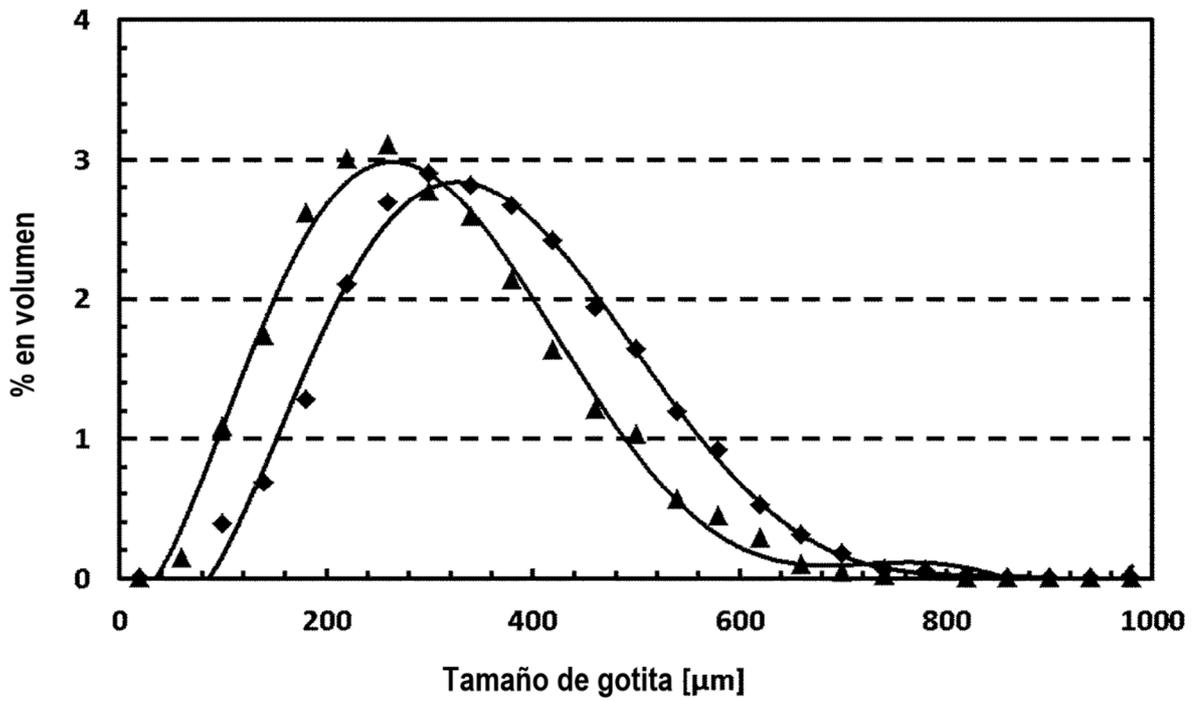


Figura 2