

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 155**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/12** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2017 PCT/EP2017/050447**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2017 WO17133868**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2017 E 17701054 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3410851**

54 Título: **Formulaciones pulverulentas de sustancias tensioactivas sobre soportes sólidos hidrosolubles, procedimientos para su producción, así como su empleo**

30 Prioridad:

**02.02.2016 EP 16153788**

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

**16.03.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 812 155 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 pulverulentas de sustancias tensioactivas sobre soportes sólidos hidrosolubles, procedimientos para su producción, así como su empleo

5 Son objeto de la invención composiciones sólidas pulverulentas que contienen al menos un soporte sólido hidrosoluble, así como al menos una sustancia tensioactiva, procedimientos para su producción y su empleo en disolución acuosa.

10 En protección fitosanitaria, en el combate de parásitos y en el sector industrial se aplican frecuentemente agentes fitosanitarios (a continuación también llamados pesticidas). Estos pueden ser, por ejemplo, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, molusquicidas, bactericidas, virucidas, micronutrientes, así como agentes fitosanitarios biológicos a base de sustancias naturales o microorganismos vivos o procesados, o bien tratados. Se enumeran principios activos pesticidas en relación con sus campos de empleo, por ejemplo, en 'The Pesticide Manual', Sixteenth Edition, 2012, Editor C. MacBean; se indican principios activos biológicos, por ejemplo, en 'The Manual of Biocontrol Agents', 2001, The British Crop Protection Council. En lo sucesivo, pesticida se emplea siempre como concepto genérico.

15 En la práctica, los agentes fitosanitarios se añaden frecuentemente a un tanque con agua como contenido y se distribuyen en el denominado caldo de pulverización bajo condiciones moderadas para diluir y compatibilizar con las plantas la formulación de principio activo concentrada antes de la pulverización. En este caso, el principio activo se diluye en el caldo de pulverización en tal medida que se obtiene una concentración de empleo final entre 2 y 4000 g/h en la pulverización.

20 En este caso, un criterio importante para formulaciones fitosanitarias es que estas se deben llevar a formas de preparación practicables para el usuario, debiéndose asegurar que el principio activo pesticida pueda desarrollar su verdadera tarea de manera óptima, por ejemplo una acción herbicida, insecticida o fungicida, en la forma de preparación seleccionada. En este caso, el tipo de formulación desempeña un gran papel, garantiza que el agricultor reciba una forma de presentación de principio activo sencilla de manejar y segura, así como efectiva, que le permita una fácil incorporación de la formulación de agente fitosanitario en el caldo de pulverización.

25 Ya que con frecuencia los principios activos para protección fitosanitaria se pueden diferenciar claramente en sus propiedades fisicoquímicas, se desarrollaron diferentes conceptos de formulación para la disposición de formulaciones fitosanitarias. En este caso, todos estos conceptos de formulación están sujetos a normas estrictas en lo que se refiere a comportamiento medioambiental, compatibilidad con las plantas, así como toxicidad. Además, según la Cipac MT 46, los productos comerciales deben presentar una estabilidad al almacenamiento suficiente.

30 Si el principio activo es completamente soluble en agua y estable desde el punto de vista químico, el concentrado hidrosoluble es la forma más sencilla (abreviatura SL). En el caso de productos que no son solubles en agua pero sí lo son en disolventes apropiados, pueden ser eficaces los denominados concentrados en emulsión (abreviatura EC). En este caso, el agricultor recibe un producto en el que todos los componentes de la formulación forman una disolución homogénea. Solo en el caso de dilución con agua se forma una emulsión, que se aplica entonces con 100 – 1000 l de agua por hectárea, como todas las formulaciones. En este concepto de formulación tienen un significado especial la solubilidad y la estabilidad química de los principios activos en el disolvente. No en último término, mediante el disolvente se influye sobre propiedades importantes, como adhesión y retención del caldo de pulverización en la planta y la penetración en la planta, mediante lo cual se codetermina también la acción biológica.

35 No obstante, muchos principios activos no se pueden formular como EC o SL. Ya sea por que en estos principios activos no se encuentren disolventes apropiados, o bien por que para la absorción y distribución del principio activo en la planta sean necesarios conceptos de formulación alternativos. Especialmente en el caso de insecticidas puede ser razonable obtener el principio activo como partícula para obtener una elevada acción de contacto y consumo a través de la forma cristalina. Si el principio activo se presenta en distribución finísima como producto sólido en agua, entonces se habla de los denominados concentrados en suspensión (abreviatura SC). Si el soporte es un aceite, el especialista habla de dispersiones oleaginosas (abreviatura OD).

40 Por lo demás es habitual añadir principios activos insolubles sólidos en forma sólida al caldo de pulverización. Antes se efectuaba esto en forma del denominado polvo de pulverización (abreviatura WP). Actualmente, este proceso ya no es habitual debido a la formación de polvo. Por lo tanto, hoy en día se emplean granulados dispersables en agua (abreviatura WGs, o WDGs, por ejemplo Atlantis WG de Bayer). Los WDGs posibilitan que los principios activos se empleen en forma exenta de polvo. Los WDGs se añaden al caldo de pulverización y son fácilmente dispersables en agua mediante aditivos como agentes surfactantes. Además del principio activo, que puede suponer el 5-80 % de la formulación, los WDGs contienen casi siempre otros aditivos, que no presentan acción fitosanitaria en sí mismos, pero mejoran al menos una propiedad de la formulación fitosanitaria, así como adicionalmente materiales de relleno o

adyuvantes de espolvoreo. Son ejemplos de aditivos comunes empleados en formulaciones fitosanitarias agentes humectantes y dispersantes, antiespumantes o aditivos antideriva. En este caso, una característica común de los citados aditivos es que en su caso se trata de sustancias tensioactivas que desarrollan su acción en superficies límite. Estas superficies límite son, a modo de ejemplo, superficies límite sólido-líquido en el caso de agentes humectantes y dispersantes (por ejemplo la superficie límite entre formulación fitosanitaria y planta) o superficies límite líquido-aire en el caso de antiespumantes y agentes antideriva.

5

En el documento WO 2005/104846 se dan a conocer formulaciones hidrosolubles sólidas soportadas, que contienen flonicamida, un agente dispersante y un agente tensioactivo. El material soporte se selecciona a partir de azúcares monoméricos, almidón y sales hidrosolubles.

10

En el documento EP 2 387 992 A1 se dan a conocer composiciones soporte hidrosolubles pulverulentas, que contienen una combinación de un polímero, como por ejemplo polietilenglicol, y una sustancia tensioactiva.

En los documentos CN 101 966 171 A y CN 101 940 564 A se dan a conocer composiciones que contienen un soporte hidrosoluble y una sustancia tensioactiva no iónica como emulsionante.

15

En el documento CN 104 798 772 A se da a conocer un preparado pesticida que puede ser pulverulento y contiene un soporte hidrosoluble, como por ejemplo polietilenglicol, así como una sustancia tensioactiva.

En el documento CN 103 860 476 A se da a conocer un polvo hidrosoluble, que contiene un soporte hidrosoluble, como por ejemplo polietilenglicol, así como una sustancia tensioactiva.

20

Los aditivos que mejoran la eficacia biológica de pesticidas, o bien mezclas de pesticidas, también se denominan comúnmente adyuvantes (o auxiliares). En este contexto, la eficacia también se denomina frecuentemente efectividad. El Pesticides Safety Directorate (PSD, el ámbito ejecutivo de la Autoridad de Sanidad y Seguridad, una asociación pública no estatal en Gran Bretaña) define un adyuvante como una sustancia que no es eficaz como pesticida en sí misma, pero aumenta, o bien favorece la efectividad de un pesticida. (<http://www.pesticides.gov.uk/approvals>). Esto se puede demostrar mediante ensayos de campo. En el caso de empleo de la palabra adyuvante, en patentes o en la literatura se emplean como sinónimo los conceptos agente tensioactivo o humectante, que son muy amplios, no obstante, y se pueden interpretar como concepto genérico. Debido al empleo aquí señalado se recurre al concepto de adyuvante.

25

En la práctica existen numerosos principios activos de protección fitosanitaria que alcanzan una efectividad aceptable, es decir, una acción relevante en la práctica, solo con ayuda del adyuvante. Los adyuvantes ayudan en este caso a compensar las debilidades del principio activo, como por ejemplo la sensibilidad a UV de avermectinas (se destruyen mediante radiación ultravioleta) o la inestabilidad en agua de sulfonilureas. Por regla general, los principios activos más nuevos no son hidrosolubles y, por lo tanto, para poderse propagar efectivamente en un objetivo = organismo destino = plantas, son indispensables adyuvantes para el caldo de pulverización acuoso con el fin de compensar la mala humectación de superficies por la vía de la influencia física de las disoluciones acuosas. Además, los adyuvantes ayudan a superar problemas técnicos de aplicación, como cantidades de aplicación de agua reducidas, diferentes calidades de agua y la tendencia a velocidades de aplicación elevadas. El aumento de la eficacia pesticida, así como la compensación de debilidades de los agente fitosanitarios mediante adyuvantes, se denominan generalmente aumento de efectividad de la aplicación de agente fitosanitario.

30

35

Como adyuvantes se emplean frecuentemente agentes tensioactivos sintéticos, como por ejemplo alcoholes etoxilados o alquilpoliglicósidos. Como otro grupo de adyuvantes importante se emplean frecuentemente organosiliconas, en especial agentes tensioactivos de trisiloxano de la estructura general  $\text{Me}_3\text{SiO-SiMeR-OSiMe}_3$ , representando el resto R un radical poliéter. Estos reducen significativamente la tensión superficial de agua y mejoran de este modo la adherencia del caldo de pulverización sobre la hoja (adhesión, retención) y la absorción de principios activos a través de los estomas y también a través de la cutícula (véase, por ejemplo, Field&Bishop in Pesticide Science, 1988, vol. 24, páginas 55-62; Stevens et al. In Pesticide Science, 1991, vol.33, páginas 371-82). La acción reductora de la tensión superficial de trisiloxanos sobre agua está claramente más pronunciada en este caso que en los agentes tensioactivos orgánicos empleados en el pasado, como por ejemplo etoxilatos de nonilfenol. Además, el especialista sabe que especialmente los agentes tensioactivos de trisiloxano con no más de 10 unidades óxido de etileno tienen un efecto superdifusor sobre caldos de pulverización, esto mejora claramente la efectividad de agentes fitosanitarios. Se entiende por superdifusión la capacidad de hacer que una gota se difunda en un tamaño 9 veces mayor que una gota de agua destilada sobre una superficie hidrófoba (por ejemplo hoja de plantas).

40

45

50

En contrapartida a adyuvantes, la tarea de antiespumantes es impedir la formación no deseada de espuma, por ejemplo durante el proceso de mezcla de tanque en la preparación de caldos de pulverización (véase, por ejemplo, el documento US 5504054 A). En este caso, los antiespumantes comunes empleados en el sector agrario se basan

frecuentemente en polidimetilsiloxanos modificados con poliéter. Además, también se aplican en el sector agrario antiespumantes exentos de silicona, que contienen, a modo de ejemplo, aceites vegetales como principio activo antiespumante.

5 Los aditivos antideriva tienen la propiedad de influir sobre la distribución de tamaños de gota del spray generado en la pulverización de la formulación fitosanitaria sobre la superficie agraria a cubrir en el sentido de evitar tamaños de gota menores que 150 µm en la medida de lo posible. El motivo consiste en que gotas tan pequeñas son especialmente propensas a la deriva, es decir, se alejan del verdadero lugar de aplicación mediante ligeras corrientes de aire y, por consiguiente, tienden a la denominada deposición "inespecífica". Esto conduce a su vez a elevadas cargas medioambientales para el entorno, así como a pérdidas económicas.

10 No siempre las tareas de aditivos en formulaciones fitosanitarias están claramente separadas. De este modo, es muy posible que un aditivo pueda adoptar varias tareas. El documento WO2015193048 describe, por ejemplo, el empleo simultáneo de antiespumantes como agente antideriva. En el documento EP 14188067 se describe el empleo de ésteres de poliglicerina hidrófobos como adyuvante y agente antideriva.

15 Los WDGs se producen normalmente mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa, que recibe todos los componentes esenciales de los WDGs. (Fluid bed granulation of a slurry, continuous process). No obstante, en la inclusión de aditivos en tal suspensión se pueden producir frecuentemente inconvenientes técnicos de proceso. De este modo, la configuración de muchos agentes tensioactivos hidrosolubles es a menudo complicada debido a la fuerte formación de espuma. Este es el caso en especial en el empleo de trisiloxanos. Además es posible que los agentes tensioactivos hidrosolubles puedan absorber productos sólidos contenidos en el WDG (por ejemplo materiales de relleno o adyuvantes de espolvoreo) casi de manera irreversible tras el secado de la suspensión, con lo cual su eficacia durante la aplicación posterior se estanca casi por completo. Este fenómeno también se observa casi siempre que el agente tensioactivo se añade posteriormente a la formulación de WDG acabada (por ejemplo mediante pulverización).

20 Por el contrario, en la incorporación de antiespumantes en formulaciones de WDG se puede producir el problema de que estos sean incompatibles, o bien solo parcialmente compatibles con la suspensión acuosa en las concentraciones seleccionadas, y se produzca de este modo una distribución irregular del principio activo antiespumante en el WDG durante la producción. Además, también en el caso de antiespumantes se puede producir el problema de que estos se absorban sobre componentes sólidos de los WDGs tras el secado, con lo cual se produce igualmente una pérdida de eficacia.

25 Estos problemas se pueden evitar en principio mediante aditivos sólidos pulverulentos, que se añaden a los WDGs en estado anhidro. Por lo tanto, en el pasado se desarrollaron una serie de productos en los que se aplicaron aditivos para formulaciones fitosanitarias sobre soportes sólidos insolubles en agua (frecuentemente soportes de sílice). Un ejemplo a tal efecto es el producto Break-Thru® S 250 DS, que está constituido por un trisiloxano absorbido sobre un soporte de sílice. No obstante, un inconveniente de esta clase de productos consiste en que el soporte libera el aditivo solo parcialmente, lo que conduce igualmente a una reducción de su acción. Además existe el temor de que el soporte no soluble en el caldo de pulverización conduzca a una obstrucción de las toberas de pulverización durante la aplicación. Además, el soporte de sílice se puede adsorber en las paredes del tanque en el que se encuentra el caldo de pulverización, lo que conduce a impurezas.

30 En el estado de la técnica no se dan a conocer aditivos para formulaciones fitosanitarias que se apliquen o se introduzcan completamente sobre o en un soporte hidrosoluble.

40 Por lo tanto, era tarea de la presente invención la disposición de nuevos aditivos sólidos para formulaciones fitosanitarias que superaran al menos un inconveniente indicado en el estado de la técnica

#### Descripción de la invención

Sorprendentemente se descubrió que esta tarea se puede solucionar mediante composiciones de aditivos que están insertadas en un soporte sólido hidrosoluble.

45 Por lo tanto, son objeto de la invención composiciones sólidas pulverulentas que contienen al menos un soporte sólido hidrosoluble, así como al menos una sustancia tensioactiva, caracterizadas por que la sustancia tensioactiva es un polietersiloxano, y por que el soporte hidrosoluble es un material polimérico seleccionado a partir de homopolímeros, seleccionándose los homopolímeros a partir de polietilenglicol.

50 Las composiciones según la invención tienen la ventaja de que el soporte hidrosoluble se disuelve completamente en la disolución acuosa durante la aplicación y, por consiguiente, el aditivo se libera por completo. De este modo se evitan en especial pérdidas de eficacia.

La disolución completa del soporte hidrosoluble en la disolución acuosa tiene además la ventaja de que no pueda tener lugar una obstrucción de las toberas de pulverización en las aplicaciones de pulverización, como se conocen, por ejemplo, en el caso de empleo de ácido silícico como sustancia soporte para adyuvantes en el sector agrario.

5 Otra ventaja consiste en que, tras la disolución de las composiciones según la invención, todos los aparatos se pueden liberar de residuos mediante limpieza con agua.

Otro objeto es un procedimiento para la producción de las composiciones según la invención.

Otro objeto es el empleo de las composiciones según la invención y de los productos de procedimiento según la invención en disolución acuosa.

10 A continuación se describen los objetos según la invención a modo de ejemplo, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización ejemplares. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no solo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionan explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que se pueden obtener mediante extracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el ámbito de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido divulgativo de la presente invención. Si a continuación se aportan datos de %, si no se indica lo contrario, se trata de datos de % en peso. Si no se indica lo contrario, los datos de % en composiciones se refieren a la composición total. Si a continuación se indican valores medios, si no se indica lo contrario se trata de la media másica (media ponderal). Si a continuación se indican valores de medición, estos valores de medición, si no se indica lo contrario, se determinaron a una presión de 101325 Pa y a una temperatura de 25°C.

20 El dato de una proporción másica, por ejemplo, de componente (a) respecto a componente (b) de 0,1 significa que una mezcla que contiene ambos componentes presenta 10 % en peso de componente (a), referido a la suma de masas de componentes (a) y (b).

25 En el alcance de la invención, se entiende por sustancias tensioactivas aquellas que provocan efectos como reducción de la tensión superficial de la fase acuosa o inhibición de espuma en la superficie límite aire/fase acuosa, u ocasionan una reducción del ángulo límite de una gota de la fase acuosa sobre la superficie hidrófoba sólida hasta la superdifusión de la gota en la superficie límite fase acuosa/superficie hidrófoba sólida.

En el alcance de la presente invención, se entiende por un soporte sólido que esta sustancia se encuentra en estado de agregación sólido entre +40 y -20°C.

30 Se entiende por un soporte hidrosoluble que esta sustancia es completamente soluble en agua entre +10 y +40°C en al menos 5 % en peso, referido a la masa de esta disolución.

Se entiende por un soporte sólido hidrosoluble que una sustancia se encuentra en estado de agregación sólido entre +40°C y -20°C y es completamente soluble en agua entre +10°C y +40°C en al menos 5 % en peso, referido a la masa de esta disolución.

35 Una superficie hidrófoba sólida es una superficie natural y/o sintética que es sólida en el intervalo de temperaturas entre +40°C y -20°C, y sobre la cual una gota de agua forma un ángulo de contacto en el intervalo de 91° a 180°, preferentemente en el intervalo de 100° a 170°, de modo especialmente preferente en el intervalo de 105° a 150°. El ángulo de contacto de la gota sobre la superficie se puede determinar, a modo de ejemplo, como se describe en la norma estándar ASTM D 7334 - 08(2013).

40 En el caso de superdifusores, la definición sobre el ángulo de contacto ya no es razonable, ya que las modificaciones son demasiado reducidas. Las disoluciones de un superdifusor están caracterizadas preferentemente por que una gota con un volumen de 50 µl de una disolución al 0,1 % en agua sobre una superficie hidrófoba presenta al menos un diámetro de 6 cm.

45 Los homopolímeros preferentes comprenden alcohol polivinílico, ácido poli(met)acrílico, poli(met)acrilamida, polivinilpirrolidona, (met)acrilato de polihidroxietilo, (met)acrilato de poliaminoalquilo, polivinilimidazol, polieterimina o polietilenglicol.

Los materiales soporte copoliméricos son preferentemente copolímeros estadísticos.

Estadístico significa que la distribución de los diferentes componentes monoméricos en la cadena polimérica es aleatoria. No obstante, el copolímero se puede presentar también como copolímero en bloques, en el que la cadena polimérica presenta secuencias más largas de diferentes componentes monoméricos, o como polímero de injerto, en el que los bloques de un monómero están polimerizados sobre el esqueleto de otro monómero.

- 5 Los índices numéricos reproducidos en las Fórmulas (I) a (IV) indicadas en este caso y los intervalos de valores de los índices especificados se entienden como los valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras presentes de hecho y/o sus mezclas. Esto se considera también para fórmulas estructurales reproducidas exactamente.

Según la invención, los materiales soporte son polietilenglicol.

- 10 Los materiales soporte presentan preferentemente un peso molecular en el intervalo de 600 - 20000 g/mol, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1000 - 15000 g/mol, en especial preferentemente en el intervalo de 2000 - 10000 g/mol. El peso molecular de los polímeros se puede determinar según los métodos del estado de la técnica, el peso molecular se determina preferentemente mediante cromatografía de permeación en gel. De modo especialmente preferente, la determinación de los pesos moleculares, en especial de los pesos moleculares promedio
- 15 en peso  $M_w$ , se efectúa por medio de análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) con un aparato tipo 1100 de la firma Hewlett-Packard bajo empleo de una combinación de columnas SDV (1000/10000 Å, respectivamente 65 cm, diámetro interno 0,8 cm, temperatura 30°C), THF como fase móvil con una tasa de flujo de 1ml/min y un detector RI (Hewlett-Packard). Como patrón se emplea un polietilenglicol con pesos moleculares en el intervalo de 100 a 45000 g/mol.

- 20 De modo especialmente preferente, el soporte sólido hidrosoluble es un polietilenglicol con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol, de modo más especialmente preferente un polietilenglicol bis-hidroxisustituido en posición terminal con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol.

- Los materiales soporte poliméricos preferentes tienen además un punto de fusión en el intervalo de 40 - 200°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 45 - 150°C, en especial preferentemente en el intervalo de 50 - 100°C.
- 25

De modo especialmente preferente, en el ámbito de la presente invención se emplean materiales soporte poliméricos con un peso molecular en el intervalo de 2000 - 10000 g/mol y un punto de fusión en el intervalo de 50 - 100°C.

- En las composiciones según la invención, el soporte hidrosoluble se carga preferentemente con 1 - 75 % en peso, de modo especialmente preferente con 3 - 50 % en peso, en especial preferentemente con 5 - 40 % en peso de sustancias tensioactivas. En este caso, los datos de concentración se refieren a la composición total.
- 30

Las composiciones preferentes según la invención contienen como soporte sólido hidrosoluble un polietilenglicol con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol y como sustancia tensioactiva un polietersiloxano, de modo especialmente preferente un polietersiloxano modificado con óxido de polietileno-óxido de polipropileno.

- En una forma de realización preferente, además del soporte sólido hidrosoluble, la composición según la invención comprende un adyuvante como sustancia tensioactiva. De este modo se aumenta ventajosamente la efectividad de una formulación fitosanitaria.
- 35

De modo más preferente, las composiciones según la invención contienen como soporte sólido hidrosoluble un polietilenglicol con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol y como adyuvante un polietertrisiloxano, de modo especialmente preferente un polietertrisiloxano modificado con óxido de polietileno-óxido de polipropileno.

- En una forma de realización asimismo preferente, además del soporte sólido hidrosoluble, la composición según la invención contiene un antiespumante como sustancia tensioactiva. De este modo se reduce, o bien se suprime ventajosamente la formación de espuma de una formulación fitosanitaria (por ejemplo en la preparación de la formulación fitosanitaria).
- 40

- Las sustancias tensioactivas se seleccionan con preferencia de modo que estas están dispersadas finamente, de modo preferente son completamente solubles en el soporte sólido hidrosoluble.
- 45

La dispersión es estable a la separación por encima del punto de fusión del soporte y en especial no se produce una separación de fases. De modo más preferente, las sustancias tensioactivas son solubles en el soporte y forman una disolución clara por encima del punto de fusión del soporte.

La dispersabilidad fina de la sustancia tensioactiva en el soporte es ventajosa, ya que las disoluciones acuosas elaboradas a partir de esta conducen a una distribución especialmente fina del aditivo en agua, sin que deba tener lugar un mezclado intensivo.

5 Sorprendentemente se descubrió que en especial trisiloxanos, así como polietersiloxanos, presentan una compatibilidad elevada con materiales soporte poliméricos, en especial con materiales soporte basados en polietilenglicol. Tal buena compatibilidad y las ventajas resultantes de ella no eran obvias ni tampoco se daban a conocer en el estado de la técnica hasta el momento.

Adyuvante:

10 Si la composición según la invención presenta una sustancia tensioactiva como adyuvante, esta se selecciona preferentemente a partir de la clase de agentes tensioactivos de trisiloxano, de modo especialmente preferente a partir de la clase de agentes tensioactivos de trisiloxano modificados con poliéter. En este caso son muy especialmente preferentes trisiloxanos modificados con óxido de polietileno-óxido de polipropileno.

Son especialmente preferentes agentes tensioactivos de trixiloxano de la Fórmula (I)

15 
$$M_a D_b D'_c$$
 Fórmula (I)  
 con  $M = R^1_3 SiO_{1/2}$ ,  $D = R^1_2 SiO_{2/2}$ ,  $D' = R^1 R^2 SiO_{2/2}$ ,  
 siendo  
 a igual a 2,  
 20 b entre 0 y 0,1, preferentemente 0,  
 c entre 1,0 y 1,15, preferentemente entre 1,0 y 1,10, en especial preferentemente entre 1,00 y 1,05,  
 $R^1$  independientemente entre sí hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente restos metilo, etilo, propilo o fenilo, de modo especialmente preferente restos metilo,  
 $R^2$  independientemente entre sí un resto poliéter de la Fórmula (II)

25 
$$-R^3 O [CH_2 CH_2 O]_m [CH_2 CH(CH_3) O]_n R^5$$
 Fórmula (II)

siendo

m = 3,4 a 11,0, preferentemente 3,6 a 9,9, de modo más preferente 4,5 a 8,5,  
 n = 2,5 a 8,0, preferentemente 2,7 a 7,5, de modo más preferente 3,0 a 6,0,

30 pero con la condición de considerar:

m/n = 0,44 a 3,08, preferentemente 0,55 a 3,00, de modo más preferente 0,8 a 2,9, de modo más preferente más de 1,2 a 2,85, en especial preferentemente 1,9 a 2,8,

$R^3$  independientemente entre sí restos hidrocarburo divalentes con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente un resto etileno, propileno, 1-metilpropileno, 1,1-dimetilpropileno, en especial preferentemente  $-CH_2 CH_2 CH_2-$ ,

35  $R^5$  independientemente entre sí un resto hidrocarburo con 1 a 16 hidrocarburos o hidrógeno, preferentemente hidrógeno o metilo, en especial hidrógeno.

El resto poliéter posee preferentemente, calculado sin  $R^3 O$  y calculado sin  $R^5$ , un peso molecular M (PE) calculado de  $44 \text{ g/mol} \cdot m + 58 \text{ g/mol} \cdot n$ , refiriéndose los índices m y n a la Fórmula (II).

Lo valores preferentes para M (PE) son: límites inferiores M (PE) mayores que 520 g/mol, preferentemente mayores que 530 g/mol, de modo más preferente mayores que 535 g/mol; límites superiores M (PE) menores que 660 g/mol, preferentemente menores que 630 g/mol, de modo más preferente menores que 600 g/mol.

5 Preferentemente, el valor medio para M (PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, en especial mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

La suma  $m + n$  es preferentemente mayor que 9 a 19, de modo más preferente mayor que 9,5 a 15, y de modo especialmente preferente mayor que 10 a 12.

10 De modo más preferente,  $R^5$  es igual a hidrógeno y el valor para M (PE) es mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, de modo especialmente preferente,  $R^5$  es igual a hidrógeno y el valor para M (PE) es mayor que 535 g/mol y menor que 600 g/mol.

De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $c$  entre 1 y 1,05, siendo los índices del resto poliéter según la Fórmula (II)  $m$  de 3,4 a 11,0 y  $n$  de 2,5 a 8,0.

15 De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $c$  entre 1 y 1,05, siendo la proporción  $m/n$  0,8 a 2,8, en especial 1,9 a 2,8.

De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $c$  entre 1 y 1,05, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol.

20 De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $b = 0$  y  $c$  entre 1 y 1,05, siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno.

De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $c$  entre 1 y 1,05, siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno.

25 De modo especialmente preferente, las composiciones según la invención presentan los siloxanos modificados con poliéter de la Fórmula (I) con un índice  $b = 0$  y  $c$  entre 1 y 1,05, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol, y siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno.

Las composiciones según la invención no presentan preferentemente ningún siloxano modificado con poliéter excepto aquellos de la Fórmula (I).

Las composiciones más preferentes según la invención contienen un polietilenglicol con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol como soporte sólido hidrosoluble y un agente tensioactivo de trisiloxano de la Fórmula (I) como adyuvante.

30 Las composiciones aún más preferentes según la invención contienen un polietilenglicol terminado en bishidroxilo con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol como soporte sólido hidrosoluble y un trisiloxano de la Fórmula (I) con índice  $a = 0$ ,  $b = 0$  a 0,1 y  $c$  entre 1 y 1,05 como adyuvante, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno.

35 Las composiciones especialmente preferentes según la invención contienen un polietilenglicol terminado en bishidroxilo con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol como soporte sólido hidrosoluble y un trisiloxano de la Fórmula (I) con índice  $a = 0$ ,  $b = 0$  a 0,1 y  $c$  entre 1 y 1,05,  $R^1$  igual a metilo,  $R^3$  igual a  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , como adyuvante, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno.

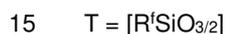
40 Las composiciones más especialmente preferentes según la invención contienen un polietilenglicol terminado en bishidroxilo con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol como soporte sólido hidrosoluble y un trisiloxano de la Fórmula (I) con índice  $a = 0$ ,  $b = 0$  a 0,1 y  $c$  entre 1 y 1,05,  $R^1$  igual a metilo,  $R^3$  igual a  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ , como adyuvante, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el resto  $R^5$  igual a hidrógeno y siendo el índice  $m$  igual a 4,5 hasta 8,5 y  $n$  igual a 3,0 hasta 6,0, ascendiendo la proporción  $m/n$  a 1,9 hasta 2,8.

Las composiciones en especial preferentes según la invención contienen un polietilenglicol terminado en bishidroxilo con un peso molecular de 2000 - 10000 g/mol como soporte sólido hidrosoluble, cargándose el soporte con 5 - 40 % en peso de sustancia tensioactiva, referido a la composición total, con un trisiloxano de la Fórmula (I) con índice a = 0, b = 0 a 0,1 y c entre 1 y 1,05, R<sup>1</sup> igual a metilo, R<sup>3</sup> igual a -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, siendo el peso molecular del resto poliéter M(PE) mayor que 520 g/mol y menor que 660 g/mol y siendo el resto R<sup>5</sup> igual a hidrógeno y siendo el índice m igual a 4,5 hasta 8,5 y n igual a 3,0 hasta 6,0, ascendiendo la proporción m/n a 1,9 hasta 2,8.

Antiespumante:

Si la composición según la invención presenta un antiespumante como sustancia tensioactiva, este se selecciona preferentemente a partir del grupo de polietersiloxanos. En este caso son especialmente preferentes polietersiloxanos que corresponden a la Fórmula general (IV)

M<sub>d</sub> D<sub>e</sub> T<sub>f</sub> Q<sub>g</sub> Fórmula (IV)



siendo

d = 2 - 22, preferentemente 2 - 14, en especial 2,

e = 3 - 500, preferentemente 10 - 300, en especial 30 - 250,

20 f = 0 - 16, preferentemente 0 - 8, en especial 0,

g = 0 - 10, preferentemente 0 - 6, en especial 0,

siendo el resto R<sup>f</sup> un resto R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup>, con la condición de que al menos un resto R<sup>f</sup> sea un resto R<sup>7</sup>, siendo

R<sup>6</sup> un resto alquilo con 1 a 16, preferentemente 1 - 4 átomos de carbono o un resto arilo,

R<sup>7</sup> un resto poliéter de la (V)



siendo

h = 0 o 1, preferentemente 1,

i = 1 a 3, preferentemente 1,

30 j ≥ 1 a 50, preferentemente 2 a 40, de modo más preferente 3 a 30, de modo especialmente preferente 5 a 20,

x = 2 a 4,

k ≥ 0 hasta 20, preferentemente 0-15,

w = 1 a 4, preferentemente 1,

suma  $j + k = 3$  a 150, preferentemente 3 - 10

5  $R^9 =$  independientemente entre sí un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente alifático con 1 a 18 átomos de C o un resto hidrocarburo aromático con 6-18 átomos de C, que también puede ser, en caso dado, un compuesto aromático sustituido, cuyos sustituyentes se seleccionan a partir de los grupos resto hidrógeno, resto alquilo con 1 a 6 átomos de C, resto alcoxy y resto hidroxilo,

$Z^1 =$  independientemente entre sí un resto hidrógeno o un resto monovalente orgánico, preferentemente hidrógeno, metilo, butilo o  $-C(O)Me$ ,

$Y =$  un resto hidrocarburo  $(w+1)$ -enlazante con 1 a 18 átomos de C, que también puede ser ramificado, preferentemente  $-(CH_2)_3-$ ,

10  $R^8$  un resto poliéter de la Fórmula (VI)



siendo

15  $u =$  1 a 4, preferentemente 1,

$q =$  0 o 1, preferentemente 1,

$z =$  2 a 4, preferentemente 2,

$r \geq$  3, preferentemente 3-20, en especial preferentemente 3-16,

20  $F =$  un resto hidrocarburo  $(u+1)$ -enlazante con 1 a 18 átomos de C, que también puede ser ramificado, preferentemente  $-(CH_2)_3-$ ,

$Z^2 =$  independientemente entre sí un resto hidrógeno o un resto monovalente orgánico, preferentemente hidrógeno, metilo, butilo o  $-C(O)Me$ ,

pero siendo al menos 80 % de los restos  $R^1$  restos metilo.

25 El esqueleto de siloxano de los polietersiloxanos de la Fórmula (IV) puede ser de cadena lineal ( $f + g = 0$ ), o bien ramificado ( $f + g > 0$ ). En el caso de que el índice  $h$  y/o el índice  $q$  sean igual a cero, el esqueleto de siloxano es preferentemente ramificado. En el caso de índices  $h$  y  $q$  respectivamente igual a 1, el esqueleto de siloxano es preferentemente de cadena lineal.

30 Los compuestos según la invención son líquidos a temperatura ambiente. Por lo tanto, no son posibles todas las combinaciones de valores  $d$ ,  $e$ ,  $f$  y  $g$ . En especial si  $f$  y  $g$  son diferentes a 0,  $d$  debe ser tendencialmente mayor que la suma  $(f+g)$ .

Los valores de  $d$ ,  $e$ ,  $f$  y  $g$  se deben entender como valores promedio en la molécula de polímero. Los copolímeros de poliéter de silicona a emplear según la invención se presentan preferentemente en forma de mezclas equilibradas.

35 Los restos  $R^6$  son restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como restos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo o arilo, siendo preferentes entre los restos arilo los restos fenilo. Son preferentes los restos metilo, de modo que al menos 80 % de los restos  $R^6$  deben ser restos metilo. Son especialmente preferentes aquellos polietersiloxanos de la Fórmula (II) en los que todos los restos  $R^6$  son restos metilo.

40 En el caso de empleo de polietersiloxanos como antiespumantes, los polietersiloxanos, en especial polietersiloxanos de la Fórmula (II), se pueden emplear por separado o como mezclas. Las correspondientes mezclas contienen preferentemente polietersiloxanos, en especial aquellos de la Fórmula (II), que se diferencian respecto a su estructura y/o su peso molecular.

Además son preferentes combinaciones de antiespumantes que contienen al menos un polietersiloxano de la Fórmula (II), así como al menos un poldimetilsiloxano.

Puede ser ventajoso que el antiespumante contenga adicionalmente productos sólidos finamente divididos. Estos pueden ser productos sólidos tanto inorgánicos como también orgánicos. Son productos sólidos inorgánicos preferentes ácidos silícicos hidrofobizados, óxido de aluminio, carbonatos alcalinotérreos y/o productos sólidos finamente divididos similares, conocidos por el estado de la técnica y habituales. En este caso son preferentes en especial ácidos silícicos hidrofobizados o al menos parcialmente hidrofobizados, como por ejemplo diferentes tipos de Aerosil o Siperant de la firma Evonik Industries. Como productos sólidos orgánicos son preferentes sales alcalinotérreas de ácidos grasos de cadena larga con 12 a 22 átomos de carbono, las amidas de estos ácidos grasos, así como poliureas. Los productos sólidos indicados en este caso se emplean en cantidad muy reducida, de modo que no es de temer una obstrucción de toberas, ya que las cantidades aquí son mucho menores que las que se darían en el caso de empleo de adyuvantes inmovilizados sobre, por ejemplo, ácidos silícicos. En este caso son preferentes concentraciones como máximo de 5 % en peso, referido a la composición total.

El antiespumante es preferentemente autoemulsionante. En este contexto, autoemulsionante significa que el antiespumante se puede dispersar en agua sin un gran aporte de cizallamiento, y en este caso forma espontáneamente gotas de emulsión con un diámetro medio menor que 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor que 200  $\mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente menor que 100  $\mu\text{m}$ . En caso dado puede ser ventajoso que el principio activo antiespumante se mezcle previamente con emulsionantes, que intensifican sus propiedades autoemulsionantes. En este caso se pueden emplear como emulsionantes preferentemente uno o varios emulsionantes no iónicos.

Son emulsionantes no iónicos preferentes los ésteres de ácidos grasos de alcoholes polivalentes, sus derivados de polialquilenglicol, los derivados de poliglicol de ácidos grasos y alcoholes grasos, etoxilatos de alquilfenol, así como copolímeros en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, aminas etoxiladas, óxidos de amina, agentes tensioactivos de acetilendiol y agentes tensioactivos de silicona. De modo más preferente se emplean derivados de poliglicol de ácidos grasos y alcoholes grasos. Como derivados de poliglicol son especialmente preferentes etoxilatos de ácidos grasos y alcoholes grasos. Son especialmente preferentes etoxilatos basados en ácido oleico y esteárico, o los propios alcoholes.

Las composiciones según la invención se pueden producir según los métodos del estado de la técnica, pero preferentemente se producen conforme al procedimiento según la invención.

El procedimiento presenta preferentemente los pasos a) a c):

Paso a) Fusión del soporte sólido hidrosoluble y temperado a una temperatura por encima del punto de fusión, preferentemente 2 a 100°C por encima del punto de fusión, más preferentemente 5 a 50°C, de modo especialmente preferente 10 a 30°C por encima del punto de fusión. Opcionalmente, el soporte contiene una cierta cantidad de un disolvente, preferentemente agua.

Paso b) Adición de una sustancia tensioactiva al soporte fundido del paso a) bajo agitación, no aplicándose preferentemente fuerzas de cizallamiento mayores.

Paso c) Enfriamiento de la mezcla del paso c) por debajo del punto de fusión, preferentemente a una temperatura de 10 a 150°C, de modo más preferente de 20 a 100°C, de modo especialmente preferente de 30 a 50°C bajo el punto de fusión de la mezcla. El procedimiento de enfriamiento se dirige preferentemente de modo que la composición según la invención se transforma en partículas finas en el enfriamiento. Si el soporte contiene una cierta cantidad de disolvente, el enfriamiento se realiza preferentemente de modo que el disolvente se elimina en este caso.

Tras el paso b) se puede determinar la estabilidad a la separación de la mezcla desconectándose el agitador. Si se trata de una mezcla clara, esta no se puede separar. Si la mezcla es turbia se traslada una muestra a un recipiente de vidrio transparente cilíndrico, se tempera por encima del punto de fusión como se explica en el paso a) y se deja reposar 1 hora. Después se valora ópticamente si se puede observar una separación de fases o si la turbidez forma un gradiente por encima de la altura de llenado. Si ninguno de estos es el caso, la mezcla turbia se considera finamente dispersa y estable a la separación.

Son procedimientos de enfriamiento preferentes en el paso c) el secado por pulverización y la cristalización por pulverización, más preferentemente la cristalización por pulverización.

Si el paso c) se realiza de modo que la mezcla no se presenta en forma de partículas finas puede seguir un paso d) opcional, desmenuzándose mecánicamente la mezcla enfriada. Este desmenuzado se puede realizar, en caso dado, también bajo enfriamiento (refrigeración) adicional. Es sabido por el especialista que algunos de los materiales soporte preferentes atraviesan un estado vítreo y se vuelven muy quebradizos con descenso de temperatura posterior, por lo tanto, de este modo se puede reducir el gasto mecánico en caso dado enfriándose el material a desmenuzar.

Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en que los productos no se aglomeran, presentan una buena espolvoreabilidad. Por lo tanto, estos se pueden aplicar sin problema, los procedimientos de mezclado se simplifican.

5 En el paso c), la cristalización por pulverización preferente de una fusión de soporte y sustancia tensioactiva se realiza de modo que la fusión líquida se atomiza, y en este caso se pulveriza en una corriente de aire fría, situándose la temperatura de la corriente de aire por debajo de la temperatura de solidificación del soporte. En este caso se produce una cristalización de la mezcla. Ya que la mezcla se presenta en forma de un spray durante la solidificación, las mezclas sólidas de soporte-principio activo son accesibles directamente en forma de un polvo mediante cristalización por pulverización, siendo ajustable fácilmente la distribución de tamaños de grano del polvo mediante ajuste del tamaño de gota en la pulverización. Para una descripción detallada de este procedimiento preferente véase, por ejemplo, *C.M. Van't Land "Industrial Crystallization of Melts", 2005, editorial Marcel Dekker*. Otros estados de agregación sólidos conocidos por el especialista, como por ejemplo estructuras amorfas, formas cristalinas metaestables o vidrios, se deben considerar equivalentes de cristales.

15 En otra forma alternativa se seca por pulverización una disolución de soporte y de sustancia tensioactiva, preferentemente una disolución acuosa. En este caso se seca preferentemente una disolución concentrada a una temperatura que se sitúa 10 - 200°C preferentemente 20 - 150°C, de modo especialmente preferente 30 - 100°C por encima de la temperatura de ebullición del disolvente.

En una forma de realización preferente, las composiciones según la invención se emplean como adyuvantes o antiespumantes en formulaciones fitosanitarias.

20 El empleo de las composiciones según la invención como aditivo antideriva es igualmente objeto de la presente invención.

Es preferente el empleo según la invención de formulaciones fitosanitarias que presentan adyuvantes o antiespumantes simultáneamente como aditivo antideriva.

25 En este caso, según la invención es preferente el empleo como aditivos en las denominadas formulaciones de WDG (water dispersible granulate), siendo los WDGs una forma de presentación preferente de la industria agraria.

El empleo de las composiciones según la invención como adyuvantes en formulaciones fitosanitarias se efectúa en este caso bajo la condición de que se aumente la efectividad de la formulación fitosanitaria mediante las composiciones según la invención.

30 El empleo de las composiciones según la invención como antiespumantes en formulaciones fitosanitarias se efectúa bajo la condición de que se reduzca, o bien se suprima la formación de espuma durante la aplicación, por ejemplo en la elaboración del caldo de pulverización.

El empleo de las composiciones según la invención como agentes antideriva en formulaciones fitosanitarias se efectúa bajo la condición de que se reduzca la proporción de gotas susceptibles de deriva (< 150 µm) en la niebla de atomización durante la pulverización de la formulación fitosanitaria.

35 Las composiciones según la invención tienen la ventaja de que el soporte hidrosoluble se disuelve completamente en el caldo de pulverización durante la aplicación y, por consiguiente, el aditivo se libera por completo, mediante lo cual se evitan pérdidas de eficacia.

40 La disolución completa del soporte hidrosoluble en el caldo de pulverización tiene además la ventaja de que no se puede producir una obstrucción de los caldos de pulverización por el soporte. Asimismo se evitan impurezas del tanque de pulverización ocasionadas por una adherencia del soporte.

Debido a la solubilidad en agua del soporte, las composiciones según la invención tienen además la ventaja general de que se pueden incorporar fácilmente en formulaciones acuosas, como por ejemplo caldos de pulverización.

45 Además, las composiciones según la invención tienen la ventaja de que se pueden añadir fácilmente a la formulación de WDG pulverulenta y ya no se tienen que mezclar en forma líquida en la suspensión en la que se basa el WDG. Según tipo de aditivo empleado, esto ofrece ciertas ventajas técnicas de proceso. En el caso de aditivos fuertemente espumantes en agua (por ejemplo agentes tensioactivos de trisiloxano) se puede evitar de este modo la formación de espuma durante la producción del WDG. En el caso de aditivos incompatibles, como por ejemplo antiespumantes,

mediante la forma de presentación pulverulenta se puede conseguir una incorporación y una distribución homogénea en la formulación de WDG.

5 La introducción posterior de la composición sólida de aditivos para dar la formulación de WDG pulverulenta tiene además la ventaja de que el aditivo está insertado en forma sólida en su soporte hidrosoluble y, por consiguiente, ya no puede interactuar con otros componentes de la formulación durante la producción de los WDGs. También de este modo se evitan pérdidas de eficacia en la aplicación.

10 Otro objeto son formulaciones fitosanitarias que contienen las composiciones sólidas pulverulentas según la invención, que contienen al menos un soporte sólido hidrosoluble, así como al menos una sustancia tensioactiva, caracterizadas por que la sustancia tensioactiva es un polietersiloxano, y por que el soporte hidrosoluble es un material polimérico seleccionado a partir de homopolímeros, seleccionándose los homopolímeros a partir de polietilenglicol.

15 Son preferentes formulaciones fitosanitarias que contienen un agente fitosanitario seleccionado a partir del grupo de acaricidas (AC), alguicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HE), insecticidas (IN), agentes contra gasterópodos, molusquicidas (MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), agentes esterilizantes (ST), viricidas (VI), reguladores del crecimiento (PG), agentes fertilizantes (PS), micronutrientes (MI), macronutrientes (MA) o mezclas de estas sustancias; tales sustancias, así como su campo de aplicación, son conocidas por el especialista. Algunos de estos principios activos o microorganismos se enumeran de manera ejemplar en 'The Pesticide Manual', edición 14, 2006, The British Crop Protection Council, o en 'The Manual of Biocontrol Agents', 2004, The British Crop Protection Council. No obstante, la presente invención no se limita a los principios activos enumerados en estos.

20 Otra ventaja del empleo según la invención es el rápido aumento de la eficacia. Con ello se establece una extensión de la ventana de aplicación para el usuario. De este modo, también se pueden tratar plantas que ya son más viejas sin que exista el peligro de que estas produzcan aún frutos antes de morir. Este efecto es conocido por el especialista bajo el concepto maduración de emergencia.

**Ejemplos:**

25 Métodos generales y materiales

Sustancias:

30 Break-Thru® S200, Break-Thru® S233, Break-Thru® S240, Break Thru® S301 (marcas registradas de Evonik Industries AG); agentes tensioactivos de trisiloxano modificados con poliéter Tego Antifoam KS 53 (marca registrada de Evonik Industries AG); principio activo antiespumante basado en aceite vegetal que contiene agentes tensioactivos no iónicos y ácido silícico Tego Antifoam 793 (marca registrada de Evonik Industries AG); principio activo antiespumante basado en polietersiloxano que contiene ácido silícico.

PEG 6000 de la firma Sasol Germany GmbH Hostapur SAS 30 es un agente tensioactivo aniónico (sal sódica de alquilsulfonato secundaria) de la firma Clariant.

**Ejemplo 1: producción de composiciones de trisiloxano sólidas**

35 Para la producción de las composiciones según la invención se empleó polietilenglicol con un peso molecular medio de 6000 g/mol (PEG 6000) como soporte hidrosoluble. Se fundieron 100 g de este soporte en el vaso a 75°C. A esta fusión se añadieron bajo agitación constante los agentes tensioactivos de trisiloxano enumerados en la Tabla 1. Las correspondientes pesadas se enumeran igualmente en la Tabla 1. Se pudo observar que en todos los casos se formaban mezclas homogéneas claras de PEG 6000 y trisiloxano tras un tiempo breve. A continuación se vertieron estas mezclas en una cubeta de aluminio para la solidificación, se desmenuzaron y a continuación se molturaron con un molino de laboratorio para dar un polvo.

Tabla 1: composiciones según la invención constituidas por agente tensioactivo de trisiloxano y PEG 6000 como soporte sólido hidrosoluble

Muestra	Adyuvante	Pesada [g]	Forma de producto
P1	Break-Thru® S200	25	Polvo espolvoreable
P2	Break-Thru® S200	42,8	Polvo espolvoreable
P3	Break-Thru® S233	25	Polvo espolvoreable

Muestra	Adyuvante	Pesada [g]	Forma de producto
P4	Break-Thru® S233	42,8	Polvo espolvoreable
P5	Break-Thru® S240	25	Polvo espolvoreable
P6	Break-Thru® S240	42,8	Polvo espolvoreable
P7	Break-Thru® S301	25	Polvo espolvoreable
P8	Break-Thru® S301	42,8	Polvo espolvoreable

### Ejemplo 2: producción de composiciones antiespumantes sólidas

Para la producción de composiciones antiespumantes sólidas se empleó polietilenglicol con un peso molecular medio de 6000 g/mol (PEG 6000) como soporte hidrosoluble. Se fundieron 100 g de este soporte en el vaso a 75°C. A esta fusión se añadieron bajo agitación constante los principios activos antiespumantes enumerados en la Tabla 2. A continuación se vertieron estas mezclas en una cubeta de aluminio para la solidificación, se desmenuzaron y a continuación se molturaron con un molino de laboratorio para dar un polvo. Se pudo observar que en todos los casos se formaba una dispersión turbia, pero suficientemente estable a la separación, de principios activos antiespumantes en PEG 6000, que se pudo solidificar sin separación de fases.

Tabla 2: composiciones constituidas por principios activos antiespumantes y PEG 6000 como soporte sólido hidrosoluble

Muestra	Adyuvante	Pesada [g]	Forma de producto
P9	Tego Antifoam KS 53	25	Polvo espolvoreable
P10	Tego Antifoam KS 53	42,8	Polvo espolvoreable
P11	Tego Antifoam 793	25	Polvo espolvoreable
P12	Tego Antifoam 793	42,8	Polvo espolvoreable

### Ejemplo 3: espolvoreabilidad de polvos

Para la determinación de la fluidez (espolvoreabilidad) sin tratamiento de presión se emplearon recipientes de descarga de vidrio con diferentes diámetros de descarga (según la literatura: Seifen, Öle, Fette, Wachse 1968, 94, 12). La valoración se efectuó correspondientemente a las notas: 1 = muy buen comportamiento de fluidez (el polvo a analizar fluye sin estancamiento a partir del aparato de descarga nº 1 con el menor orificio de descarga) hasta la nota 6 = comportamiento de fluidez insuficiente (el polvo ya no fluye tampoco a través del recipiente de medición nº 5 con el máximo orificio de descarga). El procedimiento de medición se realizó siempre con el mismo orden de recipientes de descarga 6 a 1. Se determinó el recipiente de medida en el que la composición pulverulenta fluía aun sin estancamiento. Se efectuaron respectivamente 10 ensayos por muestra y en cada caso se calculó exactamente el valor medio en medias notas.

Los ensayos indican que la espolvoreabilidad de todas las muestras según la invención es al menos buena.

### Ejemplo 4: ensayos de desespumado

La verificación de la acción antiespumante se efectuó en una disolución al 0,2 % de agente tensioactivo aniónico Hostapur SAS 30. Se cargó 1 litro de esta disolución en una probeta de 2 litros, se mezcló respectivamente con 100 mg de composición antiespumante sólida a analizar (muestras P9 a P12) y se homogeneizó bajo agitación moderada. En este caso se pudo observar que todas las composiciones se podían homogeneizar convenientemente. A continuación se condujo aire a través de esta disolución durante 60 minutos por medio de una frita de vidrio con una corriente volumétrica definida de 600 ml/min. Después de estos 60 minutos, en todos los casos se pudo observar una formación de espuma de < 500 ml. Como referencia se realizó adicionalmente un ensayo en el que se condujo aire a través de una disolución de Hostapur exenta de antiespumante bajo las mismas condiciones. En este caso, ya después de 4 minutos se pudo observar una formación de espuma de > 1000 ml, de modo que hubo que interrumpir el ensayo prematuramente.

**Ejemplo 5: aplicación como adyuvante**

Ensayos:

5 Se analizó la influencia de la composición P7 según la invención como aditivo para mezcla de tanque sobre la acción de Cato (rimsulfurona) – prueba de invernadero contra *Echinochloa crus-galli* (pasto dentado), *Galium aparine* (azotalenguas) y *Matricaria spec.* (camomila).

10 Se cultivaron las plantas cuatro semanas en tierra Frustorfer (mezcla especial "fina"). En el momento de la aplicación, las plantas estaban en estadio de 3-4 hojas. La aplicación de los caldos de pulverización se efectuó con una bomba de membrana bajo la extracción. La concentración de Cato (rimsulfurona) para la aplicación en hojas en plantas enteras se ajustó a 40 g/ha(N), o bien 20 g/ha (N/2). La valoración de la mezcla herbicida se efectuó después de 2, 3 y 4 semanas en función de la acción, WAT (week after treatment).

Una acción de menos de 60 % se clasifica como mala, entre 60 y 80 % como moderada, 80 a 90 % como buena, 90 a 95 % como muy buena, y más de 95 % como excelente. El valor máximo se sitúa en 100 %.

Resultados:

15 La acción de Cato sobre *Matricaria spec.* Se situaba en el intervalo moderado entre 74 y 80 % en ambas dosificaciones tras 2 WAT, de modo que era posible una diferenciación entre los preparados de ensayo (Tab. 3). Esta mejora de acción es especialmente clara en el caso de P7 con > 90 %.

3 WAT se pudo obtener una acción comparable a la dosificación más elevada de Cato con los preparados de ensayo.

Tabla 3: acción (%) contra *Matricaria spec.* (camomila) dos y tres semanas después del tratamiento

Miembro de ensayo	Acción [%], 2 WAT	Acción [%], 3 WAT
Cato 40 g/ha	80,0	97,5
Cato 20 g/ha	73,8	82,5
Cato 20 g/ha + P7 en 100 g/ha	77,5	82,5
Cato 20 g/ha + P7 en 250 g/ha	95,0	100,0

20 El empleo exclusivo de Cato sobre *Galium aparine* condujo a una acción moderada de 71 % en la dosificación reducida de 20 g/ha y una acción ya conveniente de 84 % en la dosificación más elevada de 40 g/ha.

Con P7 se pudo obtener un claro aumento de acción:

Tabla 4: acción (%) contra *Galium aparine* tres semanas después del tratamiento

Miembro de ensayo	Acción [%], 3 WAT
Cato 40 g/ha	83,8
Cato 20 g/ha	71,3
Cato 20 g/ha + P7 en 100 g/ha	77,5
Cato 20 g/ha + P7 en 250 g/ha	91,3

25 La acción inicial de Cato sobre *Echinochloa crus-galli* estaba en el intervalo inferior moderado y se situaba, según dosificación, en 71, o bien 76 % (Tab. 5). No obstante, ya en este momento temprano, 2 WAT, surgió una mejora de la acción de Cato a través de P7. 3 WAT se mostró claramente la acción mejorada a través de P7, que culminó 4 WAT en un control del 100 % de *Echinochloa crus-galli*.

Tabelle 5: acción (%) contra *Echinochloa crus-galli* dos, tres y cuatro semanas después del tratamiento

Miembro de ensayo	Acción [%], 2 WAT	Acción [%], 3 WAT	Acción [%], 4 WAT
Cato 40 g/ha	76,3	78,8	83,8
Cato 20 g/ha	71,3	73,8	78,8
Cato 20 g/ha + P7 in 100 g/ha	78,8	80,0	95,0
Cato 20 g/ha + P7 in 250 g/ha	90,0	92,5	100,0

5 Con los ensayos se mostró que el empleo según la invención conducía a una mejora de acción absoluta y a un aumento más rápido de la acción a lo largo del tiempo. Además, ya una baja dosificación de pesticidas conducía a una mejor acción frente a la aplicación del pesticida sin la composición P7 según la invención, también tras un tiempo más largo. Mediante el empleo según la invención se observó una reducción considerable del tiempo de tratamiento. En el caso de *Echinochloa*, difícil de combatir, incluso en la mitad con eficacia ya muy conveniente.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Composiciones sólidas pulverulentas que contienen al menos un soporte sólido hidrosoluble, así como al menos una sustancia tensioactiva, caracterizadas por que la sustancia tensioactiva es un polietersiloxano, y por que el soporte hidrosoluble es un material polimérico seleccionado a partir de homopolímeros, seleccionándose los homopolímeros a partir de polietilenglicol.
- 2.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1, caracterizadas por que los materiales soporte poliméricos presentan un peso molecular en el intervalo de 600 - 20000 g/mol, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1000 - 15000 g/mol, en especial preferentemente en el intervalo de 2000 - 10000 g/mol.
- 10 3.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 2, caracterizadas por que el soporte hidrosoluble está cargado con 1 - 75 % en peso, de modo especialmente preferente con 3 - 50 % en peso, en especial preferentemente con 5 - 40 % en peso de sustancias tensioactivas, referido a la composición total.
- 4.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 3, caracterizadas por que la sustancia tensioactiva es un polietersiloxano modificado con óxido de polietileno-óxido de polipropileno.
- 15 5.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas por que las sustancias tensioactivas corresponden a polietersiloxanos de la Fórmula (I):



con  $M = R^1_3SiO_{1/2}$ ,  $D = R^1_2SiO_{2/2}$ ,  $D' = R^1R^2SiO_{2/2}$ ,

20 siendo

a igual a 2,

b entre 0 y 0,1, preferentemente 0,

c entre 1,0 y 1,15, preferentemente entre 1,0 y 1,10, en especial preferentemente entre 1,00 y 1,05,

25  $R^1$  independientemente entre sí hidrocarburo con 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente restos metilo, etilo, propilo o fenilo, de modo especialmente preferente restos metilo,

$R^2$  independientemente entre sí un resto poliéter de la Fórmula (II)



siendo

30 m = 3,4 a 11,0, preferentemente 3,6 a 9,9, de modo más preferente 4,5 a 8,5,

n = 2,5 a 8,0, preferentemente 2,7 a 7,5, de modo más preferente 3,0 a 6,0,

pero con la condición de considerar:

m/n = 0,44 a 3,08, preferentemente 0,55 a 3,00, de modo más preferente 0,8 a 2,9, de modo más preferente más de 1,2 a 2,85, en especial preferentemente 1,9 a 2,8,

35  $R^3$  independientemente entre sí restos hidrocarburo divalentes con 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente un resto etileno, propileno, 1-metilpropileno, 1,1-dimetilpropileno, en especial preferentemente  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,

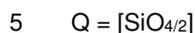
$R^5$  independientemente entre sí un resto hidrocarburo con 1 a 16 hidrocarburos o hidrógeno, preferentemente hidrógeno o metilo, en especial hidrógeno.

40 6.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas por que las sustancias tensioactivas corresponden a polietersiloxanos de la Fórmula general (I)

# ES 2 812 155 T3

M<sub>d</sub> D<sub>e</sub> T<sub>f</sub> Q<sub>g</sub>

Fórmula (IV)



siendo

d = 2 a 22, preferentemente 2 a 14, en especial 2,

e = 1 a 500, preferentemente 1 a 300, en especial 1 a 250,

f = 0 a 16, preferentemente 0 a 8, en especial 0,



siendo el resto R<sup>f</sup> un resto R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> o R<sup>8</sup>, con la condición de que al menos un resto R<sup>f</sup> sea un resto R<sup>7</sup>, siendo

R<sup>6</sup>    un resto alquilo con 1 a 16, preferentemente 1 – 4 átomos de carbono o un resto arilo,

R<sup>7</sup>    un resto poliéter de la (V)



Fórmula (V)

15    siendo

h = 0 o 1, preferentemente 1,

i = 1 a 3, preferentemente 1,

j ≥ 1 a 50, preferentemente 2 a 40, de modo más preferente 3 a 30, de modo especialmente preferente 5 a 20,

20    x = 2 a 4,

k ≥ 0 hasta 20, preferentemente 0-15,

w = 1 a 4, preferentemente 1,

suma j + k = 3 a 150, preferentemente 3 - 10

25    R<sup>9</sup> =    independientemente entre sí un resto hidrógeno, un resto hidrocarburo monovalente alifático con 1 a 18 átomos de C o un resto hidrocarburo aromático con 6-18 átomos de C, que también puede ser, en caso dado, un compuesto aromático sustituido, cuyos sustituyentes se seleccionan a partir de los grupos resto hidrógeno, resto alquilo con 1 a 6 átomos de C, resto alcoxy y resto hidroxí,

Z<sup>1</sup> =    independientemente entre sí un resto hidrógeno o un resto monovalente orgánico, preferentemente hidrógeno, metilo, butilo o -C(O)Me,

30    Y =    un resto hidrocarburo (w+1)-enlazante con 1 a 18 átomos de C, que también puede ser ramificado, preferentemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,

R<sup>8</sup> un resto poliéter de la Fórmula (VI)



5 siendo

u = 1 a 4, preferentemente 1,

q = 0 o 1, preferentemente 1,

z = 2 a 4, preferentemente 2,

r ≥ 3, preferentemente 3-20, en especial preferentemente 3-16,

10 F = un resto hidrocarburo (u+1)-enlazante con 1 a 18 átomos de C, que también puede ser ramificado, preferentemente  $-(CH_2)_3-$ ,

Z<sup>2</sup> = independientemente entre sí un resto hidrógeno o un resto monovalente orgánico, preferentemente hidrógeno, metilo, butilo o  $-C(O)Me$ ,

pero siendo al menos 80 % de los restos R<sup>f</sup> restos metilo.

15 7.- Composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 6, caracterizadas por que el aditivo tensioactivo está dispersado finamente en el soporte sólido hidrosoluble.

8.- Procedimiento para la producción de las composiciones sólidas pulverulentas según la reivindicación 1 a 7, que contienen al menos un soporte sólido hidrosoluble, así como al menos una sustancia tensioactiva, caracterizado por que presenta los pasos a) a c):

20 Paso a) Fusión del soporte sólido hidrosoluble y temperado a una temperatura por encima del punto de fusión, preferentemente 2 a 100°C por encima del punto de fusión, más preferentemente 5 a 50°C, de modo especialmente preferente 10 a 30°C por encima del punto de fusión. Opcionalmente, el soporte contiene una cierta cantidad de un disolvente, preferentemente agua;

25 Paso b) Adición de una sustancia tensioactiva al soporte fundido del paso a) bajo agitación, no aplicándose preferentemente fuerzas de cizallamiento mayores;

30 Paso c) Enfriamiento de la mezcla del paso b) por debajo del punto de fusión, preferentemente a una temperatura de 10 a 150°C, de modo más preferente de 20 a 100°C, de modo especialmente preferente de 30 a 50°C bajo el punto de fusión de la mezcla. El procedimiento de enfriamiento se dirige preferentemente de modo que la composición según la invención se transforma en partículas finas en el enfriamiento. Si el soporte contiene una cierta cantidad de disolvente, el enfriamiento se realiza preferentemente de modo que el disolvente se elimina en este caso.

9.- Empleo de las composiciones sólidas pulverulentas según una de las reivindicaciones 1 a 7 y de los productos del procedimiento según la reivindicación 8 en disolución acuosa.