



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 230 510**

⑤① Int. Cl.7: **A01N 25/00**

A01N 25/30

A01N 43/60

A01N 25/14

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **02755244 .7**

⑧⑥ Fecha de presentación: **23.08.2002**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1427280**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

⑤④ Título: **Nuevos compuestos.**

③⑩ Prioridad: **06.09.2001 GB 0121580**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2005**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2005**

⑦③ Titular/es: **Syngenta Limited**  
**European Regional Centre**  
**Priestley Road, Surrey Research Park**  
**Guildford Surrey GU2 7YH, GB**

⑦② Inventor/es: **Bell, Gordon Alastair;**  
**Hart, Clifford Arthur;**  
**Murfitt, Roger Cyril y**  
**Sutton, Peter Bernard**

⑦④ Agente: **Díez de Rivera de Elzaburu, Alfonso**

ES 2 230 510 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).

# ES 2 230 510 T3

## DESCRIPCIÓN

Nuevos compuestos.

5 La invención se refiere a compuestos nuevos y, en particular, a nuevos adyuvantes y a su uso en formulaciones agroquímicas.

10 Aquellos con conocimientos en la técnica disponen de una amplia variedad de adyuvantes para la mejora de la actividad biológica de ingredientes activos tales como los productos agroquímicos. Además del efecto sobre la actividad biológica, las propiedades físicas de un adyuvante son de importancia clave y deben ser seleccionadas fijándose en la compatibilidad con la formulación considerada. Por tanto, mediante un ejemplo sencillo, generalmente es más fácil incorporar un adyuvante sólido a una formulación sólida tal como un gránulo soluble o dispersable en agua. En general, los adyuvantes se basan en propiedades tensioactivas para aumentar la actividad biológica, y una clase típica de adyuvantes incluye un grupo alquilo o arilo que proporciona un resto lipofílico y una cadena poli(etoxi) que proporciona un resto hidrofílico. Se ha publicado mucha información sobre la selección de adyuvantes para diversos fines y, por ejemplo, en Hess, F. D. y Foy, C. L., Weed technology, 2000, 14, 807-813 se describe que los adyuvantes para uso con ingredientes agroquímicos lipofílicos activos generalmente son de peso molecular relativamente bajo con un grado de etoxilación que conduce a un equilibrio hidrófilo lipófilo (HLB, del inglés "hydrophile lipophile balance") de 8 o menos. Este valor corresponde a un tensioactivo con 12 átomos de carbono en la cadena lipófila y entre 2 y 3 moles de etoxilato en la porción hidrofílica del adyuvante. De forma similar, un tensioactivo con una cadena carbonada más larga, por ejemplo 18 átomos, tendría cuatro o menos moles de etoxilato.

25 Se considera que los grupos propoxilato son lipofílicos. No se consideraría que una molécula con una cadena hidrocarbonada y con grupos propoxilato tenga un valor HLB y, normalmente, no se la consideraría un tensioactivo.

30 Se requiere un cuidado particular a la hora de seleccionar los adyuvantes de aumento de la actividad biológica para su incorporación en una presentación microencapsulada de un ingrediente activo, puesto que muchos adyuvantes etoxilados convencionales interfieren con la reacción de formación de la pared de la microcápsula en la interfase aceite/agua. El uso de dichos adyuvantes da como resultado microcápsulas débiles o agrietadas y, por tanto, su presencia no es deseable.

En el documento GB 2024626 se describe un intervalo de derivados de polipropilenglicol adecuados para destruir ácaros o ectoparásitos y sus huevos. En la Tabla 3 se describe el alcohol oleico propoxilado (10).

35 Ahora hemos descubierto que determinados alcoholes y ácidos alcoxilados de cadena larga nuevos y sus variantes finalizadas en el extremo, a pesar de presentar pocas o ninguna propiedad tensioactiva, inesperadamente son adyuvantes de potenciación de la actividad biológica eficaces y además presentan propiedades y atributos físicos que los hacen particularmente eficaces en determinados vehículos de formulación.

40 De acuerdo con la presente invención se proporciona un adyuvante que presenta la fórmula (I)



45 en la que  $R_1$  es un grupo alquilo o alquenoilo de cadena lineal o ramificada de  $C_{16}$  a  $C_{20}$ ,  $R_2$  es un etilo o un isopropilo,  $n$  va desde 8 hasta 30 y  $m$  es 0 ó 1, y si  $R_2$  es un etilo  $R_3$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , y si  $R_2$  es un isopropilo  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , siempre que si  $R_1$  es oleilo,  $R_2$  es isopropilo y  $R_3$  es hidrógeno,  $n$  no es 10.

50 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se proporciona una composición agroquímica que comprende un herbicida o un fungicida y un adyuvante que presenta la fórmula (I)



55 en la que  $R_1$  es un grupo alquilo o alquenoilo de cadena lineal o ramificada de  $C_{16}$  a  $C_{20}$ ,  $R_2$  es un etilo o un isopropilo,  $n$  va desde 8 hasta 30 y  $m$  es 0 ó 1, y si  $R_2$  es un etilo  $R_3$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , y si  $R_2$  es un isopropilo  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ .

60 Preferiblemente el producto agroquímico es un herbicida o un fungicida lipofílico.

Cuando  $R_1$  es un grupo alquenoilo puede tener uno o más dobles enlaces que pueden estar en configuración(es) tanto cis como trans. Preferiblemente,  $R_1$  tiene entre 1 y 3 dobles enlaces. Generalmente es preferible que el doble enlace(s) esté en configuración cis. Es especialmente preferido que  $R_1$  sea un alquilo  $C_{18}$  de cadena ramificada o un grupo alquenoilo  $C_{18}$ , por ejemplo oleilo o isostearilo (derivado a partir del alcohol 2-hexil-dodecan-1-ol).

65 El valor de  $n$  preferiblemente oscila entre 10 y 30 y especialmente entre 10 y 20. El valor de  $n$  puede ser un número entero si se introduce un número uniforme y específico de grupos  $R_2O$ , o puede ser un valor medio si se introduce un intervalo de números de dichos grupos.

## ES 2 230 510 T3

El valor de m preferiblemente es 0.

Cuando R<sub>3</sub> no es un hidrógeno, preferiblemente es un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y en particular un metilo o un butilo. El butilo es especialmente preferido. Aquellos con conocimientos en la técnica apreciarán que un grupo alquilo R<sub>3</sub> representa una “finalización en el extremo” para el hidroxilo terminal del grupo



Puesto que “finalizar en el extremo” un grupo de óxido de etileno terminal (R<sub>2</sub> es un etilo) elimina determinadas propiedades no deseadas (tales como la interferencia con el proceso de microencapsulación) tal como se discute aquí, es deseable con el fin de alcanzar los objetivos de la invención “finalizar en el extremo” sustancialmente todos los grupos hidroxilo terminales cuando R<sub>2</sub> es etilo. Por otro lado, si R<sub>2</sub> es un isopropilo, R<sub>3</sub> puede ser un hidrógeno o un alquilo, puesto que ambos restos cubren los objetivos de la invención. Por tanto, es posible “finalizar en el extremo” sólo una proporción de los grupos hidroxilo terminales de tal modo que R<sub>3</sub> sea una mezcla de hidrógeno y grupos alquilo.

Hemos descubierto que tanto los alcoholes (cuando el valor de m es 0) como los ácidos (cuando el valor de m es 1) oleicos y isostearílicos propoxilados y sus equivalentes finalizados en el extremo no muestran propiedades tensioactivas significativas. Estos materiales no contienen un resto hidrofílico y no se consideraría que tienen una clasificación HLB. Los intentos de emplear estos materiales para emulsificar un aceite sencillo tal como decano en agua mostraron que incluso después de una agitación vigorosa se producía la separación en dos fases. Cuando se observaba alguna pequeña zona de emulsificación se descubrió que duraba muy poco. Sorprendentemente, el aumento de la actividad biológica, en particular para productos agroquímicos lipofílicos, es excelente a pesar de la falta de propiedades tensioactivas. Además, la ausencia de propiedades tensioactivas puede introducir una serie de ventajas tal como una deriva de pulverización reducida, una reducción en la interacción adversa con los tensioactivos añadidos con propósitos de formulación (tales como la suspensión de un sólido disperso) y gelificación reducida de la formulación. Además, los adyuvantes generalmente son líquidos (aceites) que son sustancialmente insolubles en agua y que son fácilmente compatibles por ejemplo con concentrados de emulsión en los que disuelven a la fase aceite. También son más fáciles de usar como adyuvantes de mezcla de tanque ya que son solubles en aceite. El aumento del peso molecular, por ejemplo usando finalización en el extremo con butilo y un valor de n próximo al extremo superior del intervalo, puede producir un adyuvante sólido que, por ejemplo, se adapte bien para la incorporación en formulaciones sólidas tales como gránulos solubles o dispersables en agua. En general, los adyuvantes propoxilados de la presente invención son líquidos, mientras que los etoxilados son o bien sólidos o bien semisólidos. Una excepción es el oleil 10 OE con una finalización en el extremo de butilo, que es un líquido.

De modo similar, hemos descubierto que los éteres oleicos e isostearílicos etoxilados finalizados en el extremo con metilos y butilos no muestran propiedades tensioactivas significativas. Generalmente, presentan diferentes propiedades físicas que los equivalentes no finalizados en el extremo, lo que puede ser aprovechado de forma ventajosa. Por ejemplo, el éter de oleil 10 OE finalizado en el extremo con butilo es un líquido aceitoso que se emulsifica fácilmente en agua, mientras que el oleil 10 OE equivalente no finalizado en el extremo forma cristales líquidos viscosos al entrar en contacto con agua. Aumentar el peso molecular, por ejemplo usando finalización en el extremo con butilos y un valor de n próximo al extremo superior del intervalo, puede producir un adyuvante sólido que, por ejemplo, se adapta bien a la incorporación en formulaciones sólidas tales como gránulos solubles o dispersables en agua. Un ejemplo típico de un adyuvante sólido tal de acuerdo con la presente invención es el oleil 20 OE finalizado en el extremo con butilo (es decir, el compuesto en el que R<sub>1</sub> es oleilo, R<sub>2</sub> etilo, n es 20 y R<sub>3</sub> es butilo).

Como ejemplos específicos de los adyuvantes de la presente invención o que pueden ser usados en composiciones agroquímicas de la presente invención se pueden mencionar el oleil 10 óxido de propileno (es decir, un compuesto con Fórmula (I) en el que R<sub>1</sub> es oleilo, m es 0, R<sub>2</sub> es isopropileno, n es 10 y R<sub>3</sub> es hidrógeno), el éter de oleil 10 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo (es decir, un compuesto con Fórmula (I) en el que R<sub>1</sub> es oleilo, m es 0, R<sub>2</sub> es isopropileno, n es 10 y R<sub>3</sub> es butilo), el oleil 20 óxido de propileno, el éter de oleil 20 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo, el isostearil 10 óxido de propileno, el isostearil 20 óxido de propileno, el éter de oleil 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo, el éter de oleil 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo, el éter de ácido oleico 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo (es decir, un compuesto con Fórmula (I) en el que R<sub>1</sub> es oleilo, m es 1, R<sub>2</sub> es etileno, n es 10 y R<sub>3</sub> es metilo), el éter de ácido oleico 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo.

Los adyuvantes de la presente invención generalmente son compatibles con los procesos de microencapsulación y pueden ser incorporados como adyuvantes de potenciación de la actividad biológica en una formulación agroquímica microencapsulada sin detrimento de las propiedades de la microcápsula. Por el contrario, los tensioactivos de alcohol etoxilado convencionales tienden a interferir con los procesos de formación de la pared por polimerización interfacial, que son clave en la mayoría de los procesos de microencapsulación convencionales.

Los adyuvantes de la presente invención presentan una variedad de usos, pero son particularmente adecuados para la potenciación de la actividad biológica de productos agroquímicos lipofílicos, incluyendo herbicidas, fungicidas e

## ES 2 230 510 T3

insecticidas. Ejemplos de productos agroquímicos lipofílicos adecuados incluyen herbicidas tales como el fluazifop, el mesotrione, el fomesafen, el tralkoxydim, el napropamide, el amitraz, el propanil, el cyprodanil, el pyrimethanil, el dicloran, el tecnazene, el metil-toclofos, el falmprop M, el 2,4-D, el MCPA, el mecoprop, el propargil-clodinafop, el butil-cyhalofop, el metil-diclofop, el haloxyfop, el quizalofop-P, el ácido indol-3-ilacético, el ácido 1-naftilacético, el isoxaben, el tebutam, el dimetil-clortal, el benomyl, el benfuresate, el dicamba, el diclobenil, el benazolin, el triazoxide, el fluazuron, el teflubenzuron, el phenmedipham, el acetochlor, el alachlor, el metolachlor, el pretilachlor, el thenylchlor, el alloxymid, el butoxydim, el clethodim, el cyclodim, el sethoxydim, el tepraloxymid, el pendimethalin, el dinoterb, el bifenox, el oxyfluorfen, el acifluorfen, el etil-fluoroglycofen, el bromoxynil, el ioxynil, el metil-imazamethabenz, el imazapyr, el imazaquin, el imazethapyr, el imazapic, el imazamox, el flumioxazin, el pentil-flumiclorac, el picloran, el amodosulfuron, el chlorsulfuron, el nicosulfuron, el rimsulfuron, el triasulfuron, el triallate, el pebulate, el prosulfo-carb, el molinate, el atrazine, el simazine, el cyanazine, el ametryn, el prometryn, el terbuthylazine, el terbutryn, el sulcotrione, el isoproturon, el linuron, el fenuron, el chlorotoluron, el metoxuron, la 8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)tetrahidropirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7,9-diona y el éster de 2,2-dimetil-ácido propiónico-8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ilo, fungicidas tales como el azoxystrobin, el trifloxystrobin, el metil-kresoxim, el famoxadone, el metominostrobin, el picoxystrobin, el dimoxystrobin, el fluoxastrobin, el orysastrobin, el metominostrobin, el prothioconazol, el carbendazim, el thiabendazol, el dimethomorph, el vinclozolin, el iprodione, el dithiocarbamate, el imazalil, el prochloraz, el fluquinconazol, el epoxiconazol, el flutriafol, el azaconazol, el bitertanol, el bromuconazol, el cyproconazol, el difenoconazol, el hexaconazol, el paclobutrazol, el propiconazol, el tebuconazol, el triadimefon, el triticonazol, el fenpropimorph, el tridemorph, el fenpropidin, el mancozeb, el metiram, el chlorothalonil, el thiram, el ziram, el captafol, el captan, el folpet, el fluazinam, el flutolanil, el carboxin, el metalaxyl, el bupirimate, el ethirimol, e insecticidas tales como el thiamethoxam, el imidacloprid, el acetamiprid, el clothianidín, el dinotefuran, el nitenpyram, el fipronil, el abamectin, el emamectin, el bendiocarb, el carbaryl, el fenoxycarb, el isoprocarb, el pirimicarb, el propoxur, el xylylcarb, el asulam, el chlorpropham, el endosulfan, el heptachlor, el tebufenozone, el bensultap, el diethofencarb, el metil-pirimiphos, el aldicarb, el methomyl, el cyprmethrin, el bioallethrin, el deltamethrin, el lambda cyhalothrin, el cyhalothrin, el cyfluthrin, el fenvalerate, el imiprothrin, el permethrin, el halfenprox.

Los adyuvantes de la presente invención pueden ser preparados mediante técnicas convencionales. De este modo, por ejemplo, el alcohol o el ácido etoxilado o propoxilado puede ser fabricado mediante condensación catalizada por una base del alcohol o ácido de interés (por ejemplo alcohol o ácido oleico o isostearílico) con óxido de etileno (o con óxido de propileno según sea el caso). Los derivados finalizados en el extremo se pueden obtener haciendo reaccionar el alcohol o ácido etoxilado o propoxilado con el haluro de alquilo apropiado (por ejemplo con cloruro de butilo) en presencia de una base.

La proporción de adyuvante respecto al ingrediente activo puede ser seleccionada fácilmente por alguien con conocimientos en la técnica para coincidir con la utilidad deseada. Típicamente, la relación de adyuvante a ingrediente activo oscilará entre 1:50 y 200:1, y preferiblemente entre 1:5 y 20:1.

Se ilustra la invención mediante los siguientes Ejemplos, en los que todas las partes y todos los porcentajes están expresados en peso a no ser que se indique lo contrario.

### Ejemplos 1 a 10

Los compuestos de la presente invención o para su uso en composiciones agroquímicas de la presente invención están caracterizados como se indica a continuación. En cada caso, los espectros de RMN fueron realizados con disoluciones al 10% v/v en CDCl<sub>3</sub> en un espectrómetro Varian Inova 400. Un hidrógeno en negrita y subrayado indica el hidrógeno responsable de la señal de interés.

#### *Oleil 10 óxido de propileno*

50	$\delta$ 5,34	multiplete	2H	Oleil 9 y 10CH
	$\delta$ 4 - 3	multiplete	32H	Oleil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	$\delta$ 2,01	multiplete	4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
55	$\delta$ 1,56	multiplete	2H	Oleil 2CH <sub>2</sub>
	$\delta$ 1,26	multiplete	22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	$\delta$ 1,14	multiplete	22H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
	$\delta$ 0,88	triplete	J 6,9 Hz 22H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>

60

65

## ES 2 230 510 T3

### *Éter de oleil 10 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo*

	δ5,34	multiplete		2H	Oleil 9 y 10CH
5	δ4 - 3	multiplete		34H	Butil 1CH <sub>2</sub> , Oleil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	δ2,02	multiplete		4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
	δ1,55	multiplete		4H	Oleil 2CH <sub>2</sub> y butil 2CH <sub>2</sub>
10	δ1,36	sextuplete		2H	Butil 3CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	δ1,14	multiplete		30H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
	δ0,92	triplete	J 7,3 Hz	3H	Butil 4CH <sub>3</sub>
15	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

### *Oleil 20 óxido de propileno*

	δ5,34	multiplete		2H	Oleil 9 y 10CH
20	δ4 - 3	multiplete		62H	Oleil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	δ2,01	multiplete		4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
	δ1,56	multiplete		2H	Oleil 2CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
25	δ1,14	multiplete		60H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
	δ0,88	triplete	J 6,9 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

### *Éter de oleil 20 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo*

30	δ5,34	multiplete		2H	Oleil 9 y 10CH
	δ4 - 3	multiplete		64H	Butil 1CH <sub>2</sub> , oleil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	δ2,02	multiplete		4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
35	δ1,55	multiplete		4H	Oleil 2CH <sub>2</sub> y butil 2CH <sub>2</sub>
	δ1,35	sextuplete		2H	Butil 3CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	δ1,14	multiplete		60H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
40	δ0,92	triplete	J 7,3 Hz	3H	Butil 4CH <sub>3</sub>
	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

### *Isostearil (2-hexil-dodecan-1-ol) 10 óxido de propileno*

45	δ4 - 3	multiplete		32H	Dodecil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	δ1,56	multiplete		2H	Dodecil 2CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		27H	Dodecil 3 -11CH <sub>2</sub> , 6CH y hexil 1-5CH <sub>2</sub>
	δ1,14	multiplete		30H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
50	δ0,88	triplete	J 6,9 Hz	3H	Decil 12CH <sub>3</sub> y hexil 6CH <sub>3</sub>

### *Isostearil (2-hexil-dodecan-1-ol) 20 óxido de propileno*

55	δ4 - 3	multiplete		62H	Dodecil 1CH <sub>2</sub> y propoxil 1CH <sub>2</sub> y 2CH
	δ1,56	multiplete		2H	Dodecil 2CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		27H	Dodecil 3-11CH <sub>2</sub> , 6CH y hexil 1-5CH <sub>2</sub>
	δ1,14	multiplete		60H	Propoxilato 3CH <sub>3</sub>
60	δ0,88	triplete	J 6,9 Hz	3H	Decil 12CH <sub>3</sub> y hexil 6CH <sub>3</sub>

65

## ES 2 230 510 T3

### *Éter de oleil 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo*

	δ5,35	multiplete		2H	Oleil 9 y 10CH
5	δ3,65	singlete		32H	Polietoxil cadena media CH <sub>2</sub>
	δ3,63	multiplete		4H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR
	δ3,58	multiplete		4H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR
	δ3,46	triplete	J 6,5 Hz	2H	Butil 1CH <sub>2</sub>
	δ3,46	triplete	J 6,5 Hz	2H	Oleil 1CH <sub>2</sub>
10	δ2,01	multiplete		4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
	δ1,57	multiplete		4H	Oleil 2CH <sub>2</sub> y butil 2CH <sub>2</sub>
	δ1,35	sextuplete		2H	Butil 3CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
15	δ0,92	triplete	J 7,3 Hz	3H	Butil 4CH <sub>3</sub>
	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

### *Éter de oleil 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo*

20	δ5,35	multiplete		2H	Oleil 9 y 10CH
	δ3,65	singlete		72H	Polietoxil cadena media CH <sub>2</sub>
	δ3,63	multiplete		4H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR
25	δ3,58	multiplete		4H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OR
	δ3,46	triplete	J 6,5 Hz	2H	Butil 1CH <sub>2</sub>
	δ3,46	triplete	J 6,5 Hz	2H	Oleil 1CH <sub>2</sub>
	δ2,01	multiplete		4H	Oleil 8 y 11CH <sub>2</sub>
	δ1,57	multiplete		4H	Oleil 2CH <sub>2</sub> y butil 2CH <sub>2</sub>
30	δ1,35	sextuplete		2H	Butil 3CH <sub>2</sub>
	δ1,26	multiplete		22H	Oleil 3 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	δ0,92	triplete	J 7,3 Hz	3H	Butil 4CH <sub>3</sub>
	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>
35					

### *Éter de ácido oleico 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo*

40	δ5,33	multiplete		2H	Oleoil 9 y 10CH
	δ4,22	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC=O
	δ3,70	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC=O
	δ3,65	singlete		34H	Polietoxil cadena media CH <sub>2</sub>
	δ3,55	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
45	δ3,38	singlete		2H	-OCH <sub>3</sub>
	δ2,33	triplete	J 7,5 Hz	2H	Oleoil 2CH <sub>2</sub>
	δ2,01	multiplete		4H	Oleoil 8 y 11CH <sub>2</sub>
	δ1,62	multiplete		2H	Oleil 3CH <sub>2</sub>
50	δ1,28	multiplete		20H	Oleil 4 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

### *Éter de ácido oleico 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo*

55	δ5,33	multiplete		2H	Oleoil 9 y 10CH
	δ4,22	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC=O
	δ3,70	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OC=O
	δ3,65	singlete		74H	Polietoxil cadena media CH <sub>2</sub>
60	δ3,55	triplete	J 4,9 Hz	2H	Polietoxil -OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
	δ3,38	singlete		2H	-OCH <sub>3</sub>
	δ2,33	triplete	J 7,5 Hz	2H	Oleoil 2CH <sub>2</sub>
	δ2,01	multiplete		4H	Oleoil 8 y 11CH <sub>2</sub>
65	δ1,62	multiplete		2H	Oleil 3CH <sub>2</sub>
	δ1,28	multiplete		20H	Oleil 4 -7 y 12 - 17CH <sub>2</sub>
	δ0,88	triplete	J 7,0 Hz	3H	Oleil 18CH <sub>3</sub>

## ES 2 230 510 T3

Ejemplos 11 a 14

Se preparó una composición agroquímica que contenía 0,2% v/v de un adyuvante en un pulverizador de pista que contenía butil fluazifop P emulsificado en una de cuatro concentraciones diferentes. Se roció malas hierbas que habían sido cultivadas hasta la etapa de hoja 2,3 usando volúmenes de 200 l/ha. Cada ejemplo fue repetido tres veces. Se ensayó las siguientes especies de malas hierbas:

AVEFA *Avena fatua* (avena salvaje)

LOLRI *Lolium rigidum* (hierba de centeno)

TRZAW *Triticum aestivum* (trigo)

SETVI *Setaria viridis* (colas de zorro verdes)

Se midió la actividad 21 días después del tratamiento y se comparó con una composición estándar que sólo contenía p-butil-fluazifop. Se calculó la concentración requerida para proporcionar un 90% de eliminación de malas hierbas y se presenta en la TABLA I presentada a continuación junto con el ED90 medio para todas las especies.

TABLA I

*Valores ED90 (g/ha) para los Adyuvantes de la Invención con p-butil-fluazifop*

Adyuvante	AVEFA	LOLRI	TRZAW	SETVI	Media (g/ha)
Éter Oleil 20E Bu	19,5	27,5	21,4	16,5	21,2
Éter Oleico 10E Me	16,7	34,8	28,4	15,8	23,9
Éter Oleil 10P Bu	19,8	34,9	29,2	16,7	25,2
Éter Oleil 20P Bu	29,4	48,6	32,2	19	30,8
Sin Adyuvante	36,7	81,9	66,6	45,8	57,8

Ejemplos 15 a 25

Se evaluó la actividad de otros adyuvantes de la invención en combinación con p-butil-fluazifop. Se midió la actividad (% de eliminación de malas hierbas) 21 días después del tratamiento y se presenta como una media de 3 repeticiones y tasas de p-butil-fluazifop. Todos los adyuvantes fueron aplicados en una concentración de 0,2% v/v. Los resultados se presentan en la Tabla 2 comparándolos con la composición correspondiente que no contiene el adyuvante.

TABLA 2

*Actividad Media (%)*

Adyuvante	TRZAW	SETVI	LOLRI	AVEFA	Media de todas las especies
Sin Adyuvante	19,3	58,2	37,1	62,4	44
Isostearil 20 OP	37,3	80,9	52,5	58	57
Éter Oleil 20 OP Bu	19,5	27,5	21,4	16,5	21,2
Oleil 20 OP	53,3	80,4	36,3	70,6	60
Éter Oleil 20 OE Me	52,1	74,6	54,9	72,3	63
Isostearil 10 OP	53,8	81,8	51,8	67,8	64
Éter Oleil 10 OP Bu	45,8	84,2	54,4	71,4	64
Éter Oleil 10 OE Me	56,1	78,4	56,2	71,3	66
Oleil 10 OP	54,3	84,6	55,9	72,6	67
Éter Oleil 10 OE Bu	56	85,6	56,5	73,3	68
Éter Oleil 20 OE Bu	59,3	78,1	68,8	76,1	71

## ES 2 230 510 T3

### Ejemplos 26 y 27

Los adyuvantes indicados fueron evaluados en combinación con el herbicida de hierba de hoja fina éster de 2,2-dimetil-ácido propiónico-8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahidro-9H-pirazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ilo. Se roció las malas hierbas en las etapas de crecimiento mostradas en la tabla con emulsiones de pesticida usando un pulverizador de pista y volúmenes de 200 l/ha. Se añadieron los adyuvantes en concentraciones de 5% v/v como aditivos de mezcla de tanque. Cada resultado es la media de dos repeticiones.

Tratamiento	Tasa l/ha	ALOMY	APESV	AVEFA	LOLMU	PHAPA	Media de Todas
Sin adyuvante	18,9	5	5	0	0	0	2
	28,4	13	5	0	0	5	5
	37,8	23	3	0	25	3	11
0,5% Oleil 10 OP	18,9	55	23	70	33	23	41
	28,4	70	89	96	60	98	83
	37,8	92	98	98	80	99	93
0,5% Oleil 10 OE finaliz. con butilo	18,9	53	53	89	91	93	76
	28,4	75	97	98	98	96	93
	37,8	88	98	99	93	99	95

APESV (*Apera Spica-Ventí*)  
PHAPA (*Phalaris paradoxa*)

### Ejemplo 28

Este ejemplo demuestra la mejora en la actividad biológica del fungicida azoxystrobin cuando es aplicado con uno de los nuevos adyuvantes en ensayos de invernadero. Los resultados presentados son la media del porcentaje de control de enfermedad obtenida a partir de cuatro repeticiones con cebada inoculada con *Puccinia recondita*. Se aplicó el azoxystrobin a partir de la formulación comercial Quadris 25 SC que fue diluida hasta los niveles mostrados en la tabla. El adyuvante fue añadido en una concentración del 0,5% v/v de mezcla en el tanque.

Azoxystrobin ml/l	Control (sin adyuvante)	Oleil 20E finaliz. con butilo
9,45	10,5	90,5
4,72	1,8	82,7
2,36	2,3	66,5
0	0	5,9



# ES 2 230 510 T3

## REIVINDICACIONES

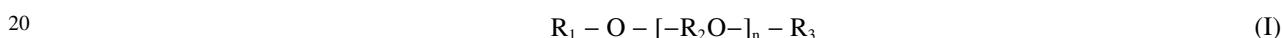
1. Una formulación agroquímica microencapsulada que incorpora un adyuvante para potenciar la actividad biológica que presenta la fórmula (I)



en la que  $R_1$  es un grupo alquilo o alquenoilo de cadena lineal o ramificada de  $C_{16}$  a  $C_{20}$ ,  $R_2$  es un etilo o un isopropilo,  $n$  va desde 8 hasta 30 y  $m$  es 0 ó 1, y si  $R_2$  es un etilo,  $R_3$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , y si  $R_2$  es un isopropilo  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ .

2. Una formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el producto agroquímico es p-butil-fluazifop, azoxystrobin o éster de 2,2-dimetil-ácido propiónico-8-(2,6-dietil-4-metil-fenil)-9-oxo-1,2,4,5-tetrahidro-9H-pirazolo [1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-7-ilo.

3. Un adyuvante que presenta la fórmula (I)



en la que  $R_1$  es un isostearilo o un grupo alquenoilo  $C_{16}$  a  $C_{20}$  de cadena lineal o ramificada,  $R_2$  es un etilo o un isopropilo,  $n$  va desde 8 hasta 30 y si  $R_2$  es un etilo  $R_3$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , y si  $R_2$  es un isopropilo,  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , siempre que si  $R_1$  es oleilo,  $R_2$  es isopropilo y  $R_3$  es hidrógeno,  $n$  no es 10.

4. Un adyuvante de acuerdo con la reivindicación 3, en el que  $R_1$  es un grupo alquenoilo que tiene entre 1 y 3 dobles enlaces.

5. Un adyuvante de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que  $R_1$  es un grupo alquenoilo  $C_{18}$ .

6. Un adyuvante de acuerdo con la reivindicación 3, en el que  $R_1$  es oleilo.

7. Un adyuvante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que  $n$  oscila entre 10 y 20.

8. Un adyuvante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que cuando  $R_3$  no es un hidrógeno es un metilo o un butilo.

9. Éter de oleil 10 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo, oleil 20 óxido de propileno, éter de oleil 20 óxido de propileno finalizado en el extremo con butilo, isostearil 10 óxido de propileno, isostearil 20 óxido de propileno, éter de oleil 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo, éter de oleil 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con butilo, éter de ácido oleico 10 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo, y éter de ácido oleico 20 óxido de etileno finalizado en el extremo con metilo.

10. Una composición agroquímica que comprende un herbicida o un fungicida y un adyuvante que presenta la fórmula (I)



en la que  $R_1$  es un grupo alquilo o alquenoilo de cadena lineal o ramificada de  $C_{16}$  a  $C_{20}$ ,  $R_2$  es un etilo o un isopropilo,  $n$  va desde 8 hasta 30 y  $m$  es 0 ó 1, y si  $R_2$  es un etilo,  $R_3$  es un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , y si  $R_2$  es un isopropilo  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_7$ , en la que dicha composición es encapsulada en una microcápsula.