



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 782**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/30** (2006.01)      **A01N 57/20** (2006.01)  
**A01N 59/14** (2006.01)      **A01N 53/00** (2006.01)  
**A01N 47/36** (2006.01)      **A01N 43/84** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)      **A01N 43/54** (2006.01)  
**C05G 3/06** (2006.01)      **A01P 7/00** (2006.01)  
**A01P 13/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07711606 .9**

96 Fecha de presentación : **21.02.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2003964**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54

Título: **Composiciones agroquímicas que comprenden polisiloxanos modificados con alquilendiol.**

30

Prioridad: **13.03.2006 US 781967 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.04.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.04.2011**

73

Titular/es: **EVONIK GOLDSCHMIDT GmbH**  
**Goldschmidtstrasse 100**  
**45127 Essen, DE**

72

Inventor/es: **Simpelkamp, Jörg;**  
**Silber, Stefan;**  
**Fleute-Schlachter, Ingo;**  
**König, Frank;**  
**Sieverding, Ewald y**  
**Lindsay, David**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 357 782 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones agroquímicas que comprenden polisiloxanos modificados con alquilendiol.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN****Campo de la invención**

5 La invención se refiere a composiciones agroquímicas que comprenden un ingrediente agroquímico activo, al menos una silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol y, opcionalmente, otros ingredientes.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Los agentes químicos utilizados como pesticidas de aplicación foliar y modificadores del crecimiento de las plantas se emplean habitualmente en áreas agrícolas, industriales, recreativas y residenciales en el mundo entero. A modo ilustrativo, estos agentes químicos incluyen, entre otros, insecticidas, fungicidas, herbicidas, reguladores del crecimiento de las plantas y nutrientes vegetales. Dichos agentes químicos se suelen aplicar al cultivo, plaga, tierra o agua o plaga objetivo a través de un pulverizador foliar, el cual puede tener una base acuosa u oleosa. También son posibles otros métodos de aplicación, tales como el aplicador de cuerda-mecha, el pulverizador de volumen ultrabajo o los productos granulares. Algunos de estos agentes muestran acción de contacto, ya que matan, controlan o modifican el crecimiento de los organismos objetivo en el lugar de la deposición. Otros agentes químicos son sistémicos, ya que se trasladan dentro de la planta hasta el lugar de acción que se encuentra alejado del lugar de deposición. Otros agentes químicos más muestran ambas acciones, sistémica y de contacto.

15 Las formulaciones surfactantes se utilizan habitualmente en silvicultura, agricultura y horticultura como adyuvantes agrícolas para mejorar la eficacia de los pesticidas y nutrientes agroquímicos, tales como micronutrientes, reguladores del crecimiento, agentes biológicos, herbicidas, fungicidas, insecticidas, acaricidas y miticidas. Los surfactantes se suelen utilizar como dispersantes, agentes humectantes y de propagación, y emulsionantes en un producto formulado o se añaden a la mezcla en el tanque en forma de una preparación adyuvante. Los surfactantes de organosilicona proporcionan unos valores de tensión superficial significativamente menores que otros surfactantes utilizados habitualmente. Por ejemplo, el uso de un surfactante de organosilicona tal como BREAK-THRU<sup>®</sup> S240, Goldschmidt Chemical Corp., o Silwet<sup>®</sup> L-77, Crompton Corp., en combinación con un pesticida provoca una mayor absorción foliar del pesticida y, por lo tanto, una mayor eficacia del pesticida en el control del crecimiento de la maleza, en el control de insectos o enfermedades. El uso de surfactantes de organosilicona como una composición agroquímica también fue mencionado en *Silicone Surfactants*, volumen 86, editado por Randall M. Hill (Capítulo 9 – “Use of Organosilicone Surfactants as Agrochemical Adjuvants”, Penner *et al.*), páginas 241-255, (1999).

20 Entre los numerosos estudios sobre la absorción foliar del herbicida glifosato combinado con dichos surfactantes de silicona se encuentran los descritos por Field *et al.*, *Pesticide Science*, 1988, Vol. 24, páginas 55-62; Stevens *et al.*, *Pesticide Science*, 1991, Vol. 33, páginas 371-82; Gaskin *et al.*, *Pesticide Science*, 1993, Vol. 38, páginas 185-92; y Gaskin *et al.*, *Pesticide Science*, 1993, Vol. 38, páginas 193-200. Stevens publicó un extenso artículo de revisión con 160 referencias sobre el uso de organosiliconas como adyuvantes para agentes agroquímicos en *Pesticide Science*, 1993, Vol. 38, páginas 103-22.

25 Se reconoce en la técnica el hecho de que los surfactantes de trisiloxano alcoxilado tienen la habilidad de conferir la propiedad de superpropagación a las mezclas agrícolas de pulverización. Es igualmente bien conocido por los expertos en la materia el hecho de que los surfactantes de silicona pueden ejercer efectos antagonistas sobre la eficacia de los herbicidas en ciertas especies de plantas. Gaskin *et al.* (*Pesticide Science*, 1993, Vol. 38, páginas 185-192) demostraron que algunos trisiloxanos etoxilados (TSE, por sus siglas en inglés), tales como el surfactante Silwet<sup>®</sup> L-77 (comercializado por GE), pueden antagonizar la penetración cuticular de un herbicida en los pastos en comparación con el herbicida solo. El término “antagonismo” se utiliza para indicar que el tratamiento del herbicida más adyuvante es menos efectivo que el tratamiento comparativo con el herbicida. También se sabe que, debido a la reducción de la tensión superficial de las soluciones pesticidas de pulverización, los surfactantes de trisiloxano etoxilado pueden provocar la escorrentía de las soluciones de las superficies vegetales, cuando se utilizan en unas concentraciones más elevadas en grandes volúmenes de agua por ha, lo que provoca por consiguiente una pérdida de pesticida y, por lo tanto, una pérdida de eficacia del pesticida. El término “eficacia” se entiende en la presente como un efecto beneficioso para la protección del cultivo contra los daños provocados por maleza, insectos, enfermedades, animales u otros organismos perjudiciales.

30 La patente de EE. UU. N.º 6.734.141 de Humble *et al.* hace referencia al hecho de que la superpropagación no es un atributo necesario de los surfactantes de silicona para mejorar la eficacia de los herbicidas, y describe, entre otros, una clase de surfactantes de trisiloxano alcoxilado no propagantes.

35 El documento WO 01/87063 de Policello *et al.* se refiere a composiciones agroquímicas que emplean organosiloxanos que comprenden grupos polihídricos, donde dichos grupos polihídricos tienen más de dos grupos hidroxilo o dos grupos hidroxilo junto con un grupo poliéter. Los grupos polihídricos pueden ser grupos hidrocarbonados alifáticos, preferentemente completamente saturados, y derivan preferentemente de un mono-, di-, oligo- o polisacárido o derivados de estos.

5 Los surfactantes de trisiloxano alcoxlado, ya sean superpropagantes o no propagantes, se han convertido en el tipo de surfactantes de silicona utilizados con mayor frecuencia y son conocidos por ser adyuvantes excelentes en aplicaciones pesticidas con mezcla en tanque. Sin embargo, una propiedad intrínseca y no deseada de los trisiloxanos alcoxlados es la inestabilidad hidrolítica en entornos acuosos con valores de pH no neutros, según se resume en *Silicone Surfactants*, volumen 86, editado por Randall M. Hill (Capítulo 9 – “Use of Organosilicone Surfactants as Agrochemical Adjuvants”, Penner *et al.*), páginas 241-255, (1999). Esto limita el intervalo de condiciones de formulación disponibles para el experto en la materia, que debe usar los surfactantes de trisiloxano alcoxlado en un intervalo de pH neutro o cercano a la neutralidad.

10 Se han intentado encontrar composiciones de mayor estabilidad hidrolítica. El documento WO 99/40785 se refiere a composiciones que comprenden surfactantes de trisiloxano etoxilado con una fase oleosa dispersa en WO 99/40785.

Sin embargo, todavía se necesita en la técnica un surfactante de silicona que aumente la eficacia de las composiciones agroquímicas y que tenga una mayor estabilidad hidrolítica en valores de pH no neutros.

15 Otra deficiencia común de los surfactantes de trisiloxano alcoxlado es que la espuma generada al utilizar estos productos es difícil de controlar, lo cual puede ser perjudicial especialmente para el uso en aplicaciones con mezcla en tanque.

20 Se ha intentado en muchas ocasiones mitigar el problema de la espuma mediante el uso de agentes de control de la espuma basados en polisiloxano, tales como los mencionados en los documentos WO 00/56419, EP 0.791.384, la patente de EE. UU. N.º 5.968.872 y la patente de EE. UU. N.º 5.504.054. Sin embargo, no se han descrito efectos beneficiosos de los agentes de control de la espuma sobre la eficacia de las composiciones pesticidas.

Por ejemplo, la patente de EE. UU. N.º 5.968.872 describe que los copolímeros de silicona y poliéter con un grado bajo de polimerización (de 3 a 4 unidades de Si) proporcionan un control de las espumas generadas por surfactantes basados en organosilicona en agua sin la necesidad de utilizar un componente antiespumante adicional. El agente copolimérico de control de la espuma es un compuesto de fórmula

25  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}\{\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\}_x\{\text{SiOCH}_3\text{R}^1\}_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  donde  $X+Y=1-2$ ,  $Y=1$ ,  $\text{R}^1$  es un grupo alquilenóxido de fórmula  $\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{O}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_z\text{R}^2$  donde  $a=3-4$ ,  $z$  es 1-15,  $\text{R}^2$  es hidrógeno, un radical hidrocarbonado de uno a cuatro carbonos o acetilo.

30 Sin embargo, sería preferible para el experto en la materia disponer de un surfactante de silicona que tuviera a la vez propiedades de eficacia mejoradas y propiedades supresoras de la espuma, sin la necesidad de utilizar agentes de control de la espuma adicionales.

Los siloxanos modificados con alquilen diol son conocidos por mostrar propiedades despumantes en aplicaciones de lubricantes, pinturas y recubrimientos.

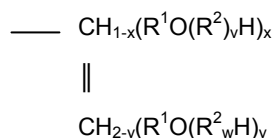
35 El documento DE-A-40.32.006 (patente de EE. UU. N.º 5.474.709) se refiere a un método para despumar y/o desgasar sistemas orgánicos mediante la adición al sistema orgánico de un agente antiespumante que comprende un organopolisiloxano, el cual puede consistir en aceite diesel o petróleo crudo o productos del cracking del petróleo. El organopolisiloxano utilizado es un polímero compuesto por unidades siloxano con las siguientes fórmulas generales:



donde

R es un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono por radical,

40 A es un radical de fórmula general



donde

45  $\text{R}^1$  es un radical de fórmula  $-\text{CR}^3\text{H}-$ ,

$\text{R}^2$  es un radical de fórmula  $-\text{CR}^4\text{H}-\text{CH}_3$  o  $-(\text{CH}_2)_3$ ,

$\text{R}^3$  es hidrógeno o un radical orgánico monovalente,

$\text{R}^4$  es hidrógeno o un radical orgánico monovalente,

v,w son cada uno 0 o un número entero, v+w oscila de media entre 0 y 16,

x,y son cada uno 0 ó 1, x+y es 1 ó 2,

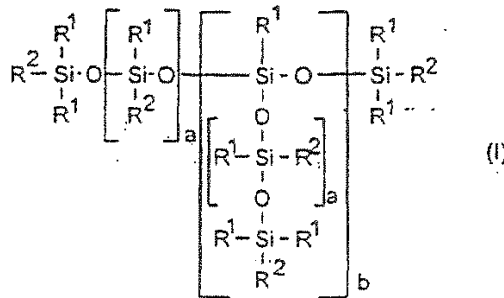
a es 1, 2 ó 3,

b es 0, 1 ó 2, y

5 c es 1 ó 2, la suma b+c no es mayor de 3.

La patente DD-A-255.737 menciona los siloxanilalquenodiil-bis- $\omega$ -hidroxipolioxialquilenos utilizados de por sí y su preparación.

La patente de EE. UU. N.º 6.858.663 de Knott *et al.* se refiere al uso de siloxanos modificados con alquendiol para desespumar pinturas y tintas acuosas, de fórmula general (I):



10

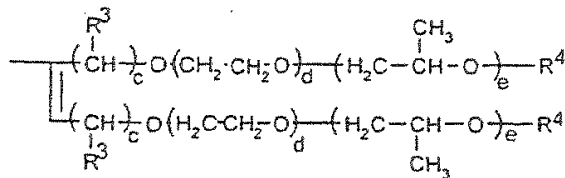
donde los radicales

R<sup>1</sup> son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales R<sup>1</sup> son radicales metilo,

R<sup>2</sup> en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:

15

(a)



o

(b)  $-(CH_2)_fOR^5$ ;

o

20

(c)  $-(CH_2)_g(OC_2H_4)_h(OC_3H_6)_i(OC_4H_8)_j(OCH_2CH(C_6H_5))_kOR^6$ .

En la patente de Knott no se demostró ni describió que estos compuestos fueran útiles como adyuvantes para ser combinados en una composición agroquímica.

Por lo tanto, en la técnica todavía se necesitan surfactantes de silicona adecuados para ser utilizados en composiciones agroquímicas que tengan una mayor estabilidad hidrolítica, aumenten la eficacia de los agentes agroquímicos activos y/o proporcionen supresión de la espuma.

25

### OBJETIVOS DE LA INVENCION

Un objetivo de la invención es proporcionar una composición agroquímica de mayor eficacia que comprenda un agente agroquímicamente activo y un surfactante de silicona.

Otro objetivo más de la invención es proporcionar un método para aumentar el rendimiento de la composición agroquímica con un surfactante de silicona.

30

Otro objetivo más de la invención es proporcionar un método para suprimir la espuma en una composición agroquímica con un surfactante de silicona de mayor estabilidad hidrolítica.

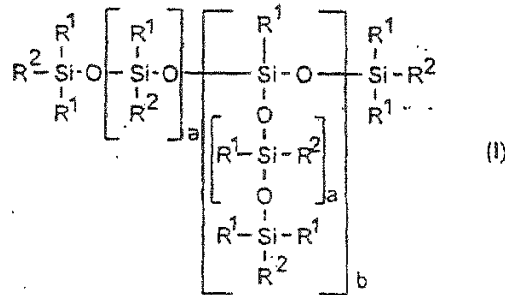
Otro objetivo más de la invención es proporcionar un método para dispersar sólidos en una composición agroquímica.

5 Otro objetivo más de esta invención es proporcionar un método para aumentar el rendimiento de las composiciones agroquímicas y suprimir la espuma con un surfactante de silicona que tenga una mayor estabilidad hidrolítica.

10 Otro objetivo más de esta invención es preparar formulaciones pesticidas poco espumantes que contengan un surfactante de silicona que tenga una mayor estabilidad hidrolítica y que aumente la eficacia de los ingredientes agroquímicamente activos.

**DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

Los objetivos de la invención se pueden alcanzar mediante el uso de polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula general (I):

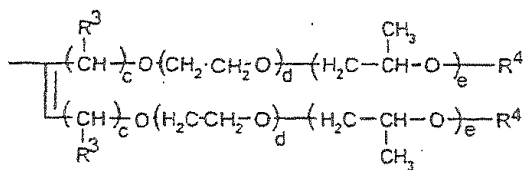


15 donde

R<sup>1</sup> son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales R<sup>1</sup> son radicales metilo,

R<sup>2</sup> en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:

a)



20

donde

R<sup>3</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo,

R<sup>4</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo o carboxilo,

c es un número de 1 a 20,

d es un número de 0 a 50,

e es un número de 0 a 50

25

o

b) corresponde al radical R<sup>1</sup>,

siempre que en la molécula media al menos un radical R<sup>2</sup> tenga la definición (a),

30

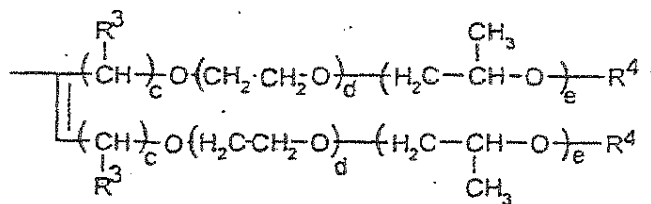
a es un número de 1 a 200, preferentemente de 1 a 50 y, especialmente preferido, de 2 a 20, y

b es un número de 0 a 10, preferentemente < 5 y en particular 0.

La estructura del siloxano puede ser de cadena lineal ( $b = 0$ ) o sustituida ( $> 0$  a 10). El valor de  $b$ , así como también el valor de  $a$ , deben entenderse como valores medios en la molécula polimérica, ya que los polisiloxanos utilizados de acuerdo con la invención se encuentran generalmente en forma de mezclas equilibradas. Un experto en la materia entenderá que, debido a su naturaleza polimérica, los compuestos se encuentran en forma de una mezcla con una distribución que está gobernada esencialmente por leyes estadísticas. Por lo tanto, los valores de todos los índices representan valores medios.

Los radicales  $R^1$  son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como radicales metilo, etilo, propilo o butilo, o radicales arilo, tales como radicales fenilo, los cuales se prefieren. Los radicales metilo se prefieren por motivos de preparación y de coste. En una realización de la invención, al menos aproximadamente el 80% de los radicales  $R^1$  son radicales metilo, preferentemente todos los radicales  $R^1$  son radicales metilo.

En la molécula, los radicales  $R^2$  pueden ser idénticos o diferentes, siempre que en la molécula media al menos un radical  $R^2$  tenga la definición (a). Los radicales  $R^2$  pueden tener la estructura (a)



donde

$R^3$  es un hidrógeno o un radical alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, en particular un radical alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno.

$R^4$  es un hidrógeno, un radical alquilo o acilo. En una realización de la invención, los radicales alquilo o acilo tienen de 1 a 4 átomos de carbono. Preferentemente,  $R^4$  es un hidrógeno;

$c$  es un número de 1 a 20, preferentemente 1;

$d$  y  $e$  son independientemente el uno del otro números enteros de 0 a 50.

En una realización de la invención, el radical (a), en el cual  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógenos,  $c$  es 1, y  $d$  y  $e$ , independientemente el uno del otro, son cada uno de 0 a 10, siempre que  $d+e$  sea al menos 1. Los expertos en la materia entenderán que estas variables son números medios, ya que es sabido que la reacción de adición de óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno y óxido de propileno, a alcoholes produce una mezcla de compuestos con diferentes longitudes de cadena. Estos radicales (a) se pueden introducir en la molécula del polisiloxano mediante una reacción de adición de los precursores del derivado alquínico correspondientemente sustituidos a los grupos SiH de un polisiloxano de la técnica anterior en presencia de un catalizador de hidrosililación; o (b) el radical  $R^2$  también se puede corresponder con el radical  $R^1$ , que preferentemente es un radical metilo.

Los surfactantes de silicona modificados con alquilendiol de esta invención presentan unas propiedades ecológicas y toxicológicas satisfactorias. Se pueden utilizar de forma favorable en varias composiciones agroquímicas, que contengan uno o varios ingredientes agroquímicamente activos.

El uso de surfactantes modificados con alquilendiol puede mejorar varias propiedades deseadas de las composiciones agroquímicas, tales como, por ejemplo, la eficacia, producción y estabilidad de las emulsiones y las dispersiones, la reducción de la espuma/captura de aire, y mediante la actuación como un agente sinérgico potencial.

Los ingredientes agroquímicamente activos son aquellos que están registrados en cada país para su uso en la protección de plantas o para evitar daños en las plantas o para evitar pérdidas de rendimiento en los cultivos. Dichos ingredientes activos pueden ser tanto de naturaleza sintética como biológica. Dichos ingredientes también pueden ser extractos, así como también organismos antagonísticamente activos. También se suelen denominar comúnmente pesticidas, los cuales son conocidos por los expertos en la materia. Los pesticidas incluyen acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HB), insecticidas (IN), molusquicidas (MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST, por sus siglas en inglés), virucidas (VI), reguladores del crecimiento de las plantas (PG, por sus siglas en inglés) y se utilizan por sí solos o en combinaciones entre ellos. Los pesticidas preferidos son HB, FU, IN y PG y, en particular, HB, FU e IN.

Las clases químicas, los compuestos de los ingredientes u organismos activos que son agriculturalmente aceptables, junto con su uso o usos, se enumeran, por ejemplo, en "The Pesticide Manual", 13.<sup>a</sup> edición, 2003, The British Crop Protection Council, en "The BioPesticide Manual", 2.<sup>a</sup> edición, 1998, The British Crop Protection Council y en demás bibliografía citada en este.

Algunos ejemplos de materiales activos como herbicidas incluyen, sin carácter limitante, acetoclor, acifluorfen, acionifen, acroleína, alaclor, ametrina, amitrol, asulam, atrazina, benazolina, bensulfurón metil, bentazón, benzofenap, bialafós, bifenox, bromacil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butaclor, butafenacil, clometoxifen, cloramben, ácido cloroacético, clorbromurón, clorimurón etil, clorotolurón, clomitrofen, clorotolurón, clortal dimetil, clomazona, clodinafop, 5 clopiralid, clomeprop, cianazina, 2,4-D, 2,4-DB, daimurón, dalapon, desmedifam, desmetrin, dicamba, diclobenil, dicloroprop, diclofop, difenzoquat, diflufenican, dimefurón, dimetaclor, dimetametrin, dimetenamida, dinitramina, diquat, diurón, endotal, etametsulfurón metil, Etofumesan, fenac, fenclorim, fenoxaprop, fenoxaprop etil, flamprop metil, flazasulfurón, fluzafop, fluzifop *p*-butil, flumetsulam, flumiclorac pentil, fluoroglicofen, flumetsulam, flumeturón, 10 flumioxazina, flupoxam, flupropanato, fluridona, fluroxipir, flurtamona, fomasafen, fosamina, glufosinato, glifosato y sales de este (tales como sales alquilamonio o sales de los metales del grupo I), haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, ioxinil, isoproturón, isoxaben, isoxapirifop, lactofén, lenacil, linurón, MCPA, MCPB, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metazaclor, metabenztiaturón, metalaclor, ácido metilarsónico, metolaclor, metobenzurón, metosulam, metamitrón, naproanilida, naptalam, neburón, nicosulfurón, ácido nonanoico, norflurazón, orizalina, oxadiazón, oxifluorfen, paraquat, pendimetalina, fenmedipam, picloram, picolinafen, 15 pretilaclor, prodiamina, prometón, prometrina, propaclor, propazina, propisoclor, propizamida, pirazolinato, pirazosulfurón etil, pributicarb, piridato, quinclorac, quizalofop etil, quizalofop P, quinclorac, rimsulfurón, sidurón, simazina, simetrina, ácido sulfámico, sulfonilurea, 2,3,6-TBA, terbumetón, terbutilazina, terbutrina, ácido tricloroacético, triclopir, trietazina, tenilclor, tiazopir, tralcoxidim, trietazina, trifuralina, sales de estos o una mezcla de estos.

Algunos ejemplos de compuestos activos como fungicidas incluyen, sin carácter limitante, azoxistrobina, 20 benalaxil, benomil, bitertanol, bórax, bromocuanazol, *sec*-butilamina, captafol, captan, polisulfuro de calcio, carbendazim, quinometionato, clorotalonina, clozolinato, cobre y sus derivados, sulfato de cobre, ciprodinil, ciproconazol, diclofluanid, diclorofeno, diclomicina, dicloran, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf, diniconazol, ditianón, epoxiconazol, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fencpiclonil, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, fluazinam, fludioxonil, fluoroimida, fluquinconazol, flusulfamida, flutolanil, folpet, fosetil, furalaxil, guazatina, 25 hexaclorobenceno, hexaconazol, sulfato de hidroxiquinolina, imibenconazol, iminoctadina, ipconazol, iprodiona, kasugamicina, kresoxim metil, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronil, cloruro mercúrico, metam, metalaxil, metconazol, metiram, nabam, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel, nuarimol, oxadixil, oxina de cobre, ácido oxolínico, penconazol, pencicurrón, ftalida, polioxina B, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, pirifenox, piraclostrobina, piroquilón, quintoceno, espiroxamina, azufre, tebuconazol, tecloftalam, tecnaceno, tiabendazol, 30 tifulzamida, tiofanato metil, tiram, tolclofos metil, tolfluanid, triadimefón, triadimenol, triazoxida, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, vinclozolina, zineb, ziram, sales de estos o una mezcla de estos.

Algunos ejemplos de compuestos activos como insecticidas incluyen, sin carácter limitante, abamectina, acefato, acetamiprid, acrinatrina, amitraz, azadiractina, azametifos, azinfos metil, azociclotina, bensultap, bifentrina, bromopropilato, buprofecina, butoxicarboxim, cartap, clorfenapir, clorfensón, clorfluazurón, clofentecina, coumafos, 35 ciflutrina, beta-ciflutrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, theta-cipermetrina, ciromacina, DDT, deltametrina, diafentiurón, dicofol, dicrotofos, difentiurón, diflubenzurón, dimetoato, benzoato de emamectina, endosulfán, esfenvalerato, etoxazol, fenzaquina, óxido de fenbutatina, fenoxicarb, fenpiroximato, fipronil, fluazurón, flucicloxurón, flufenoxurón, tau-fluvalinato, formatanlo, furatiocarb, halofenocida, gamma-HCH, hexaflumurón, hexitiazox, hidrametilnón, cianuro de hidrógeno, imidacloprid, lufenurón, metamidofos, metidatió, metiocarb, metomil, 40 metoxiclor, mevinfos, milbemectina, aceites minerales, monocrotofos, nicotina, nitenpiram, novalurón, ometoato, compuestos de organofósforo, oxamil, oxidemetón metil, pentaclorofenol, fosfamidón, pimetrozina, permetrina, profenofos, piridaben, aceite de semillas de colza, resmetrina, rotenona, espinosad, sulfuramida, tebufenocida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzurón, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tiametoxam, tiociclam, tiodicarb, tralometrina, triclorfón, friflumurón, trimetacarb, vamidotión y sales de estos o una mezcla de estos.

Algunos ejemplos de agentes químicos de crecimiento para las plantas incluyen, sin carácter limitante, 6-bencilaminopurina, cloromequat, clorfonio, cimectacarb, clofencet, cloxifonac, cianamida, ciclanilida, daminocida, diquegulac, etefón, flumetralina, forclorfenurón, ácido giberélico, inabenfida, ácido indolilbutírico, 2-(1-naftil)acetamida, mepiquat, paclobutrazol, ácido *N*-fenilftalámico, tiadiazurón, trinexapac etil, uniconazol, sales de estos o una mezcla de 45 estos.

Algunos ejemplos para los otros ingredientes activos incluyen, sin carácter limitante:

AC: abamectina, bromocicleno, clofentecina, diazinón, tebufenpirad;

AL: diclorofeno;

AT: 3,7-dimetil-2,6-ocatien-1-ol;

RE: antraquinona, citrionelol, aceite Dafne, guazatina, ácido sebacínico;

55 BA: estreptomina, pentilfenol, diclorofeno;

IN: acetamiprid, cipermetrina, imidacloprid, pirimicarb, esfenvalerato, dimetoato, azadiractina;

MO: etanol, tiodicarb, mataldehído, MCPA tietil;

NE: benfuracarb, carbosulfan, fenamifos, oxamil, tionazina;

RO: papaína, brometalina, calciferol, coumafuril, fluoroacetamida;

SA: antídoto benoxacor, antídoto colquintocet mexil, antídoto fenclorim, antídoto mefenpir dietil;

ST: dazomet, 1,2-dicloropropano;

5 SY: butóxido de piperonilo, sulfaquinoxalina.

10 Algunos agentes biológicos activos incluyen, sin carácter limitante, bacterias, actinomicetos, hongos, nematodos, virus, o compuestos o partes de estos. Se prefieren *Bacillus spp.* (por ejemplo, IN *B. sphaericus*, FU *B. subtilis*; IN *B. thuringiensis* con, por ejemplo, *B. thuringiensis aizawai*, *B. thuringiensis israelensis*, *B. thuringiensis kurstaki*, *B. thuringiensis tenebrionis*); FU *Pseudomonas spp.*, *Streptomyces griseoviridis*; FU *Ampelomyces quisqualis*; IN *Granuloseviren* o, por ejemplo, el IN virus de la poliedrosis nuclear.

15 Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes activos a la composición de la invención, los cuales incluyen, sin carácter limitante, aquellos ingredientes utilizados en los sectores que no sean ni del cultivo ni agrícolas, los cuales incluyen, sin carácter limitante: silvicultura, plantación, áreas y/o materiales industriales o materiales u objetos de construcción incluidos aquellos del hogar y de jardinería; para proteger de los insectos, enfermedades, plantas no deseadas y análogos, así como de bacterias, virus, animales, caracoles, moluscos y análogos.

20 Algunos ingredientes agroquímicamente activos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir antídotos y agentes sinérgicos. Algunos antídotos herbicidas apropiados incluyen, sin carácter limitante, benoxacor, cloquintocet, ciometrinilo, cipro sulfamida, diclormid, diciclonona, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno, mefenpir, mefenato, anhídrido naftálico y oxabetrinilo. Los ingredientes agroquímicamente activos de acuerdo con la presente invención también pueden incluir nutrientes y micronutrientes vegetales. Algunos ejemplos de nutrientes vegetales incluyen, sin carácter limitante, N, P, K, Ca, Mg en todas sus formas químicas y en todas las fuentes de fertilizantes sólidos o líquidos, ya sean por sí solos o como una mezcla de diferentes concentraciones posibles. Algunos ejemplos de micronutrientes vegetales incluyen, sin carácter limitante, Mn, Zn, Cu, B, Mo y mezclas de estos en sus formulaciones sólidas y líquidas, como sales, complejos y/o quelantes o en otras formas.

25 Los expertos en la materia entenderán que el uso de cosurfactantes y coadyuvantes es una práctica común en mezclas de tanques de pulverización, formulaciones de pesticidas y en mezclas adyuvantes, que incluyen, sin carácter limitante, surfactantes, adhesivos, humectantes, disolventes, aceites, agentes de control de la deriva, tampones, extensores, agentes para facilitar la deposición y retención, (opcionalmente) despumantes y antiespumantes adicionales, agentes de compatibilidad y potenciadores de la actividad herbicida tales como sulfato de amonio y fertilizantes que contienen nitrógeno. Los cosurfactantes pueden incluir surfactantes no iónicos, catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos o combinaciones de estos. Cuando se utilizan en combinación con otros surfactantes, los surfactantes modificados con alquilendiol pueden ayudar a reducir la espuma. Cuando se formulan con aceites o disolventes, las siliconas modificadas con alquilendiol pueden actuar como agentes para facilitar la propagación y la humectación, emulsionantes, coemulsionantes o solubilizantes.

35 Algunos surfactantes no iónicos habituales se describen en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (2000), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. y *McCutcheon's Functional Materials*, North American Edition (1992), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. e incluyen, sin carácter limitante, alcoxilatos de alcoholes lineales y sus derivados, alcoxilatos de alcoholes ramificados y sus derivados, alcoxilatos de alquilarilo y sus derivados, amidas alcoxiladas, ácidos grasos alcoxilados, ésteres grasos y aceites alcoxilados, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol alcoxilados tales como aceites de ricino etoxilados, ésteres fosfato, mono- y diglicéridos, copolímeros polioxialquilénicos que contienen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o cualquier combinación de estos, surfactantes de trisiloxano, surfactantes de otros siloxanos (tales como polisiloxanos que contienen sustituyentes del grupo de óxido de polialquileno, alquilo lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con grupos hidroxilo, alcoxi, éter, poliéter o amino, o combinaciones de estos, 45 ésteres de sorbitán, éter alquilaril polioxietilénico, condensados de formaldehído y éter alquilaril polioxialquilénico, éter aril polioxietilenalquilénico, éster polioxialquilénico de alquilo, éster polioxialquilénico de alquilsorbitán, éster polioxialquilénico de alquilsorbitol, sulfonamidas polioxialquilénicas de alquilo, éster polioxialquilénico de colofonia, amidas de ácidos grasos polihidroxilados, alcanolamidas, amidas grasas de azúcares y alquilglucósidos, éter oleil polioxietilénico, alquilfenoles polioxialquilénicos, alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos, ésteres de sacarosa y análogos.

50 El término "alcoxilado" se refiere preferentemente, sin carácter limitante, a productos de adición con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, epoxialcanos C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> o mezclas de estos.

55 Algunos surfactantes catiónicos habituales se describen en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (2000), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. y *McCutcheon's Functional Materials*, North American Edition (1992), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. e incluyen, sin carácter limitante, aminas grasas, aminas cuaternarias con dos cadenas grasas, aminas cuaternarias con tres cadenas grasas, aminas cuaternarias de imidazolinio, aminas alcoxiladas y sus derivados tales como aminas grasas etoxiladas, surfactantes de amonio cuaternario, surfactantes de amonio cuaternario alcoxilado y sus derivados, imidazolininas



alcoxiladas y sus derivados, aminas cuaternarias propoxiladas, surfactantes de siloxano (tales como polisiloxanos con sustituyentes del grupo que consiste en óxido de polialquileño, grupos amino o amonio cuaternario), aminosiloxanos alcoxilados y combinaciones de estos.

5 Algunos surfactantes aniónicos habituales se describen en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (2000), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. y *McCutcheon's Functional Materials*, North American Edition (1992), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. e incluyen, sin carácter limitante, sulfatos y sulfonatos de alquilo y arilo, que incluyen sulfatos sódicos de alquilo, naftalenosulfonatos sódicos de mono- y dialquilo, sulfonato sódico de alfa-olefina, lignina y sus derivados (tales como sales lignosulfonato), sulfonatos sódicos de alcano, sulfato de éter alquil polioxialquilénico, sulfato de éter alquilaril polioxialquilénico, sulfato de éter estirilfenil polioxialquilénico, bencenosulfonatos de mono- y dialquilo, naftalenosulfonato de alquilo, condensado de formaldehído y naftalenosulfonato de alquilo, sulfonatos de éter alquil difenílico, sulfonatos de olefina, fosfatos de alquilo, fosfatos de polioxialquilenalquilo,

10 fosfato de éter fenil polioxialquilénico, fosfatos de polioxialquilfenol, policarboxilatos, ácidos grasos y sales de estos, glicinatos de alquilo, ésteres de metilo sulfonados, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos y sus derivados, glutamatos de acilo, sarcosinatos de acilo, sulfoacetatos de alquilo, péptidos acilados, carboxilatos de éter alquílico, lactilatos de acilo, fluorosurfactantes aniónicos, sulfatos de éter de amida, *N*-metiltauridas de ácido graso, mezclas de estos y análogos, incluidas las sales de sodio, potasio, amonio y amina y combinaciones de estas.

15 Algunos surfactantes anfotéricos habituales se describen en *McCutcheon's Detergents and Emulsifiers*, North American Edition (2000), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. y *McCutcheon's Functional Materials*, North American Edition (1992), editor Michael Allured, McCutcheon Div. MC Publishing Co. e incluyen, sin carácter limitante, betaínas tales como alquilbetaínas y alquilamidoalquilbetaínas, sulfobetaínas, sultaínas, hidroxisultaínas, alquiliminoacetatos, iminodialcanoatos, aminoalcanoatos, propionatos de alquilamónio, alquiliminoacetatos y iminodialcanoatos, óxidos de amina, Monateric<sup>TM</sup> (surfactante anfotérico de Uniqema), Miranol<sup>®</sup> (surfactante anfotérico de Rhodia), Betaína Tego<sup>®</sup> (betaína de Degussa AG), Lonzaine<sup>®</sup> (surfactante anfotérico de Lonza Ltd.), mezclas de estos y análogos, y combinaciones de estos.

20 Se pueden preparar varias formulaciones con los surfactantes de organosilicona de acuerdo con la presente invención, tales como polvos humectables, gránulos dispersables en agua, concentrados de suspensiones basadas en agua, concentrados de suspensiones basadas en aceite, formulaciones de gel, concentrados emulsificables, gránulos solubles en agua, emulsiones, microemulsiones, suspo-emulsiones y emulsiones múltiples.

30 La concentración del ingrediente activo en una formulación típica puede variar mucho dependiendo del agente particular utilizado, los aditivos y portadores utilizados, otros ingredientes activos y el modo de aplicación deseado. Con la consideración debida de estos factores, el ingrediente activo de una formulación típica puede, por ejemplo, estar presente de forma adecuada con una concentración desde aproximadamente el 0.5% hasta aproximadamente el 99.5% en peso de la formulación. Los ingredientes sustancialmente inactivos, tales como adyuvantes y portadores, pueden comprender desde aproximadamente el 99.5% en peso hasta tan poco como aproximadamente el 0.5% en peso de la formulación. Los agentes activos de superficie, en el caso de que se utilicen en la formulación, pueden estar presentes con varias concentraciones, de forma favorable en el intervalo que oscila entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 30% en peso. La descripción siguiente, junto con las formulaciones habituales utilizadas para las pruebas biológicas, servirá de guía para el formulador para preparar las formulaciones más eficaces. En esta descripción, se pretende que "portador" se refiera e incluya diluyentes, extensores y otros vehículos utilizados habitualmente en formulaciones pesticidas y veterinarias para controlar las velocidades de aplicación y las dosis.

35 Los polvos son mezclas del ingrediente activo con portadores y/o diluyentes sólidos finamente divididos que incluyen, sin carácter limitante, talco, gel de sílice, arcillas naturales, kieselguhr, pirofilita, creta, tierras de diatomeas, fosfatos de calcio, carbonatos de calcio y magnesio, azufre, cal, harinas y otros portadores sólidos orgánicos e inorgánicos. Estas formulaciones finamente divididas generalmente tienen un tamaño de partícula medio menor de aproximadamente 45 µm (N.º 325, Serie de tamices estándar de EE. UU.). En la mayoría de casos, el ingrediente activo estará presente en las formulaciones de polvo con una concentración dentro del intervalo que oscila entre aproximadamente el 1 y aproximadamente el 15% en peso, y ocasionalmente entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 30% en peso, y el resto de la composición habitualmente será un portador o diluyente agroquímicamente aceptable.

40 Para las formulaciones sólidas, es posible impregnar los portadores sólidos con componentes líquidos, como siloxanos derivados con alquilendiol, otros surfactantes o ingredientes activos líquidos.

45 Los polvos humectables, que también son formulaciones útiles para estos biocidas, se presentan en forma de partículas finalmente divididas que se dispersan fácilmente en agua u otros vehículos líquidos. El polvo humectable se aplica en última instancia a la tierra o a la planta como un polvo seco o una dispersión en agua u otro líquido. Algunos portadores habituales para polvos humectables incluyen, sin carácter limitante, tierra de batán, arcillas caolín, geles de sílice y otros diluyentes inorgánicos muy absorbentes o adsorbentes. La concentración de ingrediente activo en los polvos humectables depende de las propiedades físicas del ingrediente activo y de las características de absorción del portador. Los líquidos y los sólidos de punto de fusión bajo (pf 100 °C) se formulan de forma adecuada en el

intervalo de concentraciones que oscila entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 50% en peso, habitualmente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 30%; los sólidos de punto de fusión elevado (pf 100 °C) se formulan en el intervalo que oscila entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 95% en peso, habitualmente entre aproximadamente el 50 y aproximadamente el 85%. Un portador o diluyente agroquímicamente aceptable, que incluye frecuentemente una pequeña cantidad de un surfactante para facilitar la humectación, dispersión y suspensión, representa el resto de la formulación.

Los gránulos son mezclas de los ingredientes activos con sólidos que tienen tamaños de partícula generalmente en el intervalo que oscila entre aproximadamente 4.75 mm y aproximadamente 150 µm (de N.º 4 a N.º 100, Serie de tamices estándar de EE. UU.). Las formulaciones granulares pueden emplear materiales de núcleo duro que incluyen, sin carácter limitante, arenas y otros silicatos, carbonatos minerales, sulfatos o fosfatos y análogos, o núcleos porosos que incluyen, sin carácter limitante, arcillas de atapulgita, tierra de batán, kieselguhr, creta, tierras de diatomeas, mazorca de maíz molida, serrín y análogos. Se utilizan habitualmente agentes impregnantes o aglutinantes, que incluyen, sin carácter limitante, disolventes de petróleo alifáticos y aromáticos, alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, aceites vegetales, acetatos polivinílicos, alcoholes polivinílicos, dextrinas, azúcares y análogos, para facilitar el recubrimiento o la impregnación de los portadores sólidos con el ingrediente activo. También se pueden añadir agentes emulsionantes, humectantes, dispersantes y otros aditivos conocidos en la técnica.

Una formulación granular típica puede contener de forma adecuada desde aproximadamente el 1% hasta aproximadamente el 50% en peso del ingrediente activo y desde aproximadamente el 99% hasta aproximadamente el 50% en peso de los materiales inertes.

Las formulaciones microencapsuladas o de otro tipo de liberación controlada también se pueden utilizar con biocidas de esta invención para controlar nematodos e insectos de suelo.

Los concentrados emulsificables (CE) son composiciones líquidas homogéneas que suelen contener el ingrediente activo disuelto en un portador líquido. Algunos portadores líquidos utilizados habitualmente incluyen, sin carácter limitante, xileno, naftas aromáticas pesadas, isoforona y otros disolventes orgánicos no volátiles o ligeramente volátiles. Para aplicar el principio activo, estos concentrados se dispersan en agua, u otro vehículo líquido, para formar una emulsión, y se aplican normalmente mediante un pulverizador sobre el área a tratar. La concentración del ingrediente activo esencial en los CE puede variar según la manera en que la composición se aplique, pero, en general, se encuentra en el intervalo que oscila entre aproximadamente el 0.5 y aproximadamente el 95%, frecuentemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 80%, en peso del ingrediente activo, donde de aproximadamente el 99.5 a aproximadamente el 5% en peso restante es el surfactante y el portador líquido.

Algunos disolventes adecuados incluyen, sin carácter limitante, hidrocarburos, que pueden ser sustituidos o no sustituidos, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos (bencenos mono- o polialquilsustituidos, tales como tolueno, xilenos, mesitileno, etilbenceno) o naftalenos mono- o polialquilsustituidos, tales como 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno o dimetilnaftaleno, u otros hidrocarburos aromáticos derivados del benceno, tales como indano o Tetralin®, o mezclas de estos, por ejemplo, compuestos alifáticos de cadena lineal o ramificada, por ejemplo, de fórmula  $C_nH_{2n+2}$ , tales como pentano, hexano, octano, 2-metilbutano o 2,2,4-trimetilpentano, o compuestos alifáticos cíclicos opcionalmente alquilsustituidos, tales como ciclohexano o metilciclopentano, o mezclas de estos, tales como los disolventes de la serie Exxsol® D, de la serie Isopar® o de la serie Bayol®, por ejemplo, Bayol® 82 (ExxonMobil Chemicals), o de la serie Isane® IP o de la serie Hydroseal® G (TotalFinaElf), mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, tales como los disolventes de la serie Solvesso®, por ejemplo, Solvesso® 100, Solvesso® 150 o Solvesso® 200 (ExxonMobil Chemicals), de la serie Solvarex®/Solvaro® (TotalFinaElf) o de la serie Caromax®, por ejemplo, Caromax®28 (Petrochem Carless), o hidrocarburos halogenados, tales como hidrocarburos halogenados aromáticos y alifáticos, tales como clorobenceno o cloruro de metileno, o disolventes polares, por ejemplo, disolventes polares apróticos, tales como ácidos alcanóicos  $C_1-C_9$  totalmente eterificados y totalmente esterificados que pueden ser mono-, di- o polifuncionales, por ejemplo, éteres y ésteres con alcoholes alquilo  $C_1-C_{18}$ , cetonas, ésteres de ácido fosfórico, amidas tales como amidas alcanóicas  $C_1-C_{10}$ . Opcionalmente, nitrilos o sulfonas *N*-metil- o *N,N*-dimetilsustituidas, por ejemplo, adipato de diisobutilo, Rhodiasolv® RPDE (Rhodia), acetona, ciclohexanona, Jeffsol® PC (Huntsman),  $\gamma$ -butirolactona, *N*-metilpirrolidona, sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo, tributilfosfatam o la serie de Hostarex® PO (Clariant), o disolventes polares próticos, tales como alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos. Los alcoholes, aminas o ácidos carboxílicos tienen preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono y pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos y saturados o insaturados y pueden comprender opcionalmente heteroátomos y ser mono- o polifuncionales. Algunos ejemplos de alcoholes son alcoholes  $C_1-C_{10}$  polihídricos, tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, heptanol, octanol, isoctanol o fenol, o polioles, tales como glicerol o poliglicoles, comercializados, por ejemplo, como la serie Exxal® (ExxonMobil), Agrisynth® PA (ISP), Arcosolv® (Lyondell Chemical) o Nacol® 6-98 (DEA). Algunos ejemplos de aminas son dietilamina, hexilamina o anilina. Algunos ejemplos de ácidos carboxílicos son ácido adípico y monoésteres de ácido adípico.

Algunos ésteres de ácidos grasos incluyen aquellos de origen natural (los cuales incluyen, sin carácter limitante, aceites naturales, tales como aceites animales o aceites vegetales) o de origen sintético (los cuales incluyen, sin carácter limitante, la serie Edenor®, por ejemplo, Edenor® MEPa o Edenor® MESU, o la serie Agnique® ME o la serie Agnique® AE (Cognis), la serie Salim® ME (Salim), la serie Radia®, por ejemplo, Radia® 30167 (ICI), la serie Prilube®, por ejemplo, Prilube® 1530 (Petrofina), la serie Stepan® C (Stepan) o la serie Witconol®23 (Witco)). Los

ésteres de ácidos grasos son preferentemente ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, con preferencia de C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Los ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> insaturados o saturados, en particular aquellos que tienen un número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico y, en particular, ácidos grasos C<sub>18</sub>, tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico.

5 Los aceites animales son generalmente conocidos y se pueden adquirir de proveedores comerciales. Para los propósitos de la presente invención, debe entenderse que el término "aceites animales" se refiere, por ejemplo, a aceites de origen animal, tales como aceite de ballena, aceite de hígado de bacalao, aceite de almizcle o aceite de visón.

10 Los aceites vegetales son generalmente conocidos y se pueden adquirir de proveedores comerciales. Para los propósitos de la presente invención, debe entenderse que el término "aceites vegetales" se refiere, por ejemplo, a aceites de especies de plantas oleaginosas, tales como el aceite de soja, aceite de semillas de colza, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de semillas de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cardo, aceite de nueces, aceite de maní, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular aceite de semillas de colza, donde los aceites vegetales también incluyen sus productos de transesterificación, por ejemplo, ésteres alquílicos, tales como el éster metílico del aceite de semillas de colza o el éster etílico del aceite de semillas de colza.

15 Los aceites vegetales son preferentemente ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, preferentemente C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Los ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> son, por ejemplo, ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> insaturados o saturados que tienen, en particular, un número par de átomos de carbono, por ejemplo, ácido erúcico, ácido láurico, ácido palmítico y, en particular, ácidos grasos C<sub>18</sub>, tales como ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico.

20 Los aceites vegetales pueden presentarse en forma de aceites vegetales que se pueden adquirir de proveedores comerciales, en particular los aceites de semillas de colza, tales como el éster metílico del aceite de semillas de colza, por ejemplo, Phytorob® B (Novance, Francia), Edenor® MESU y la serie de Agnique® ME (Cognis, Alemania), la serie de Radia® (ICI), la serie de Prilube® (Petrofina), o biodiesel o en forma de aditivos de formulación que se pueden adquirir de proveedores comerciales que contienen aceites vegetales, en particular aquellos basados en  
 25 aceites de semillas de colza, tales como ésteres metílicos del aceite de semillas de colza, por ejemplo, Hasten® (Victorian Chemical Company, Australia, denominado en adelante en la presente como Hasten, ingrediente principal: éster etílico del aceite de semillas de colza), Actirob® B (Novance, Francia, denominado en adelante en la presente como Actirob B, ingrediente principal: éster metílico del aceite de semillas de colza), Rako-Binol® (Bayer AG, Alemania, denominado en adelante en la presente como Rako-Binol, ingrediente principal: aceite de semillas de colza), Renol® (Stefes, Alemania, denominado en adelante en la presente como Renol, ingrediente principal: éster metílico del aceite de semillas de colza) o Stefes Mero® (Stefes, Alemania, denominado en adelante en la presente como Mero, ingrediente principal: éster metílico del aceite de semillas de colza).

30 Algunos ejemplos de ésteres de ácidos grasos sintéticos incluyen, sin carácter limitante, aquellos derivados de ácidos grasos que tienen un número impar de átomos de carbono, tales como ésteres de ácidos grasos C<sub>11</sub>-C<sub>21</sub>.

35 Los disolventes pueden estar presentes como un disolvente único o como una mezcla de disolventes.

El agente de antisedimentación incluye, sin carácter limitante, gel de sílice, una bentonita orgánica (complejo alquilamínico-bentonita), bentonita, carbón blanco o ácido silícico de aluminio y magnesio. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

40 El espesante incluye, sin carácter limitante, un heteropolisacárido tal como la goma xantana o la goma guar, un polímero soluble en agua tal como el alcohol polivinílico, una sal sódica de la carboximetilcelulosa o el alginato sódico, bentonita o carbón blanco. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

El agente anticongelante incluye, sin carácter limitante, etilenglicol, propilenglicol, glicerina o urea. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

45 El absorbente de aceite incluye, sin carácter limitante, dióxido de silicio, almidón hidrolizado, caolín, arcilla, talco, tierras de diatomeas, un producto sintetizado a partir de tierras de diatomeas/cal, asbestos, una mezcla de caolinita y sericita, silicato de calcio, carbonato de calcio, silicato carbonato de calcio, arcilla ácida, carbón negro, grafito, un producto de perlita procesado, alúmina, dióxido de titanio, carbonato de magnesio básico, aluminosilicato de magnesio, relleno de gel de sílice-alúmina o hidrosilicato de magnesio. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

50 El agente gelificante incluye, sin carácter limitante, gel de sílice, atapulgita orgánica, arcilla, aceite de ricino hidrogenado, un éster de ácido graso superior, un alcohol superior, una sal de un éster del ácido dialquilsulfosuccínico, un benzoato, un alquilsulfato, un polímero poliacrílico o una mezcla de un copolímero del ácido poliacrílico y agua, o ácido 12-hidroxiesteárico. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

55 El aglutinante incluye, sin carácter limitante, ácido lignosulfónico, goma de xantano, carboximetilcelulosa o almidón. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

El estabilizante incluye, sin carácter limitante, urea.

El desintegrante incluye, sin carácter limitante, una sal de calcio de carboximetilcelulosa, una sal inorgánica tal como sulfato de amonio, cloruro de potasio o cloruro de magnesio, y alguno de los surfactantes mencionados anteriormente que muestre una actividad desintegrante, tal como laurilsulfato de sodio, dodecibencenosulfonato de sodio o un poliacrilato de amonio. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación.

El conservante incluye, sin carácter limitante, formalina, *p*-cloro, *m*-xilenol o 1,2-bencisotiazolin-3-ona. Opcionalmente, se pueden utilizar de forma adecuada dos o más de estos en combinación. En dichas formulaciones, los siloxanos modificados con alquilendiol también pueden actuar como emulsionantes y dispersantes de partículas orgánicas o inorgánicas, de por sí o en combinación con otros emulsionantes o dispersantes.

El método de la presente invención se puede utilizar para composiciones agroquímicas líquidas y sólidas. Se pueden utilizar en mezclas de tanques de pulverización, formulaciones pesticidas, mezclas adyuvantes y en aplicaciones en las cuales el surfactante de silicona se administre en una adición secuencial después de aplicar el herbicida, tal como se describe en la patente de EE. UU. N.º 5.985.793 y en la patente de EE. UU. N.º 5.821.195.

Las formulaciones agroquímicas habituales que comprenden siloxanos modificados con alquilendiol de acuerdo con la presente invención y las cantidades eficaces de los ingredientes agroquímicamente activos pueden comprender, por ejemplo, de aproximadamente el 0.01 a aproximadamente el 50% de siloxano(s) modificado(s) con alquilendiol, preferentemente de aproximadamente el 0.025 a aproximadamente el 20% de siloxano modificado con alquilendiol en peso de la formulación total.

Si contienen cosurfactantes adicionales, las formulaciones adyuvantes habituales que comprenden siloxanos de acuerdo con la presente invención pueden comprender de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 99% en peso de siloxano(s) modificado(s) con alquilendiol y de 0 a aproximadamente el 99% de cosurfactante(s), se prefiere de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70% en peso de siloxano(s) modificado(s) con alquilendiol y de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 90% de cosurfactante(s), se prefiere especialmente de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 50% de siloxano(s) modificado(s) con alquilendiol y de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 75% de cosurfactante(s).

Las formulaciones que comprenden disolventes pueden comprender, sin carácter limitante, por ejemplo:

Componente	% en p/p
Disolvente	de 1% a 90%
Pesticida	de 1% a 90%
Silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol	de 1% a 50%

También se puede preparar una dispersión acuosa utilizando la silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol. Una formulación acuosa habitual puede comprender, sin carácter limitante, por ejemplo:

Componente	% en p/p
Agua	de 1% a 90%
Propilenglicol	de 0% a 5%
Agente de suspensión	de 0% a 5%
Bactericida	de 0% a 1%
Pesticida	de 1% a 80%
Silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol	de 0.05% a 10%

La invención se describe con más detalle en los siguientes ejemplos sin carácter limitante, los cuales ilustran la invención con más detalle y no pretenden limitar el alcance de la invención ni deben interpretarse como limitantes de este.

**EJEMPLOS**Siloxanos modificados con alquilendiol**ADS-1 (longitud de la cadena de ocho unidades de silicio):**

5 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml equipado con un agitador KPG, un embudo de adición, un refrigerante de reflujo intenso e inertización con nitrógeno, se calientan 92.4 g de Golpanol® BEO (BASF, butinodiol eterificado con aproximadamente 2.2 mol de óxido de etileno, PM 183 g/mol) junto con 50.0 g de radical siloxano hidrógeno (contenido de SiH: 2.02 eq/kg) hasta 140 °C con agitación y se añade un catalizador que consiste en H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O en isopropanol (que corresponde a 10 ppm de Pt y 10 ppm de Ru en función del lote total). El siloxano SiH restante (200 g) se añade durante 40 min y la reacción se mantiene a 140 °C durante aproximadamente 120 minutos. El análisis volumétrico gaseoso de una muestra confirma la conversión cuantitativa de SiH.

Se aísla un líquido transparente parduzco que tiene una viscosidad de 121 mPas a 25 °C.

**ADS-2 (longitud de la cadena de ocho unidades de silicio):**

15 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml equipado con un agitador KPG, un embudo de adición, un refrigerante de reflujo intenso e inertización con nitrógeno, se calientan 63.0 g de Pluriol A 308R (BASF, butinodiol eterificado con aproximadamente 5 mol de óxido de etileno, PM 338 g/mol) junto con 15.0 g de un radical siloxano hidrógeno (contenido de SiH: 2.26 eq/kg) hasta 140 °C con agitación y se añade un catalizador que consiste en H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O en isopropanol (que corresponde a 10 ppm de Pt y 10 ppm de Ru en función del lote total). El siloxano SiH restante (60 g) se añade durante 60 min y la reacción se mantiene a 140 °C durante aproximadamente 60 minutos. El análisis volumétrico gaseoso de una muestra confirma la conversión cuantitativa de SiH.

20 Se aísla un líquido transparente de color ámbar que tiene una viscosidad de 172 mPas a 25 °C.

A efectos comparativos, se utilizaron dos surfactantes de trisiloxano etoxilado diferentes: El TSE-1 es un trisiloxano etoxilado comercial superpropagante que se puede adquirir de Goldschmidt Chemical Corporation con el nombre de "Break-Thru S 240". El TSE-2 es un trisiloxano etoxilado comercial no propagante que se puede adquirir de Goldschmidt Chemical Corporation con el nombre de "Break-Thru S 233".

**25 Ejemplo 1: Aumento de la eficacia de los fungicidas mediante surfactantes de polisiloxano modificado con alquilendiol**

Se llevó a cabo un ensayo de campo con trigo de invierno, en el cual se pulverizaron el ADS-1 y el ADS-2 a 0.25 l/ha con 300 l/ha de agua mezclada en un tanque con 0.75 l/ha de un fungicida (Opus Top de la empresa BASF, el cual contiene 84 g/l de epoxiconazol y 250 g/l de fenpropimorf como principios activos). Se pulverizó esta mezcla en el cultivo con boquillas en el estadio de crecimiento del trigo 32-33 y otra vez en el estadio de crecimiento 51-55. Se utilizó Break-Thru S233 (un surfactante de trisiloxano comercial sin propiedades propagantes fabricado por Goldschmidt) a 0.25 l/ha como un estándar adyuvante interno a efectos comparativos. Se llevaron a cabo varias evaluaciones del área infectada de la hoja en diferentes días después de las aplicaciones. La enfermedad principal de este ensayo fue la causada por *Septoria tritici*, la cual se evaluó en cuanto al % de área infectada de la hoja para las hojas B-3, B-1 y B. Durante el periodo de llenado de los granos del trigo y, por consiguiente, para los rendimientos, es importante proteger las hojas B-1 y B (la hoja bandera).

Tabla 1: Control de enfermedades del trigo

Tratamiento	Dosis	Área infectada de la hoja*	
		29 DDT1	24 DDT2
	l/ha	Hoja B-3	Hoja B
Sin tratar	-	16.3 a	6.5 a
Fungicida	0.75	15.5 a	5.3 a
Fungicida + TSE-2	0.75 + 0.25	11.0 bcd	4.8 a
Fungicida + ADS-1	0.75 + 0.25	8.0 d	0.0 b
Fungicida + ADS-2	0.75 + 0.25	7.5 d	0.0 b

DDT1: días después del primer tratamiento; DDT2: días después del segundo tratamiento; Hoja B: hoja bandera; Hoja B-1: hoja por debajo de la hoja bandera; Hoja B-3: tercera hoja por debajo de la hoja bandera.

Cuanto menor sea el área infectada de la hoja en la tabla de resultados, más eficaz es el tratamiento. Los resultados muestran que la adición de los surfactantes de polisiloxano modificados con alquilendiol a los fungicidas aumenta significativamente la eficacia de los pesticidas y que estos son más activos en la mejora del control de la enfermedad por parte de los pesticidas que el surfactante de trisiloxano etoxilado.

**5 Ejemplo 2: Aumento de la eficacia de los fungicidas mediante surfactantes de polisiloxano modificado con alquilendiol**

1.0 En la Universidad de Giessen, Alemania, se llevó a cabo un experimento de invernadero para estudiar el efecto de los ADS en el Amistar (SC 250 g/l azoxistrobina) para el control de la enfermedad del oídio en la cebada. El cultivo de cebada "Ingrid" (3 plantas/tiesto) se cultivó durante tres semanas en un "Frustosoil". Las plantas se pulverizaron con los tratamientos (remítase a la tabla de resultados) utilizando 250 l/ha de una solución de pulverización que contenía Amistar (250 g/l SC azoxistrobina) y/o 50 ml/ha del adyuvante según se indica en la tabla de resultados. Dos días después de la aplicación, se cortaron segmentos de la hoja de las plantas de 8 cm de longitud y se colocaron sobre agar bencimidazol (0.5% de agar al cual se añadieron 40 ppm de bencimidazol después de la esterilización). A continuación se inocularon las hojas con conidias recientes de *Blumeria graminis f.sp. hordei* (raza A6) utilizando una torre de inoculación. Después de 7 y 14 días de la incubación a temperatura ambiente, se evaluó la enfermedad del oídio mediante una estimación del porcentaje del área infectada de la hoja. En cada tratamiento se utilizaron 13 replicados.

Tabla 2: Resultados del área infectada de la hoja de cebada con oídio causado por *Blumeria graminis*, a los 7 y 14 días después de la aplicación (DDA).

(Los datos son las medias de 13 replicados con desviaciones estándar)

Tratamiento	Infección (%) de las hojas a los 7 DDA	Infección (%) de las hojas a los 14 DDA
Sin tratar	99±1	100±0
50 ml/ha de ADS-1	98±2	100±0.7
15 g/ha de Amistar	28±12	41±14.3
15 g/ha de Amistar + 50 ml de ADS-1	9±5.3	17±9.8

2.0 Los resultados muestran claramente que el ADS-1 mejoró significativamente la eficacia del fungicida comercial. Además, debido a que el adyuvante no mostró ninguna eficacia de por sí, se ha demostrado que hubo un efecto sinérgico entre el pesticida y el adyuvante. Esto también se puede calcular en primer lugar calculando los valores de eficacia y a continuación aplicando la fórmula de Colby. Esto demuestra que la eficacia obtenida de la combinación (reducción de la enfermedad del 83% a los 14 DDA) es mayor que la eficacia esperada, la cual es del 59% para Amistar y del 0% para el ADS-1.

**2.5 Ejemplo 3: Estabilidad hidrolítica en valores extremos de pH**

La estabilidad hidrolítica se evaluó en una solución tampón al 0.1% (pH 3: C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/NaOH/NaCl 0.1 M, pH 11: ácido bórico/KCl/NaOH 0.1 M).

3.0 La estabilidad se evaluó midiendo la tensión superficial dinámica de la solución con un tensiómetro del tipo "SITA pro line f10" a 0.1 Hz y una duración de la burbuja de 5000 ms.

La hidrólisis del siloxano genera fragmentos con una actividad superficial reducida y, por consiguiente, un aumento en la tensión superficial.

Tabla 3: Cambio en la tensión superficial dinámica (para diferentes valores de pH, en mN/m)

	ADS-2		TSE-1	
Valor basal	28.7 (H <sub>2</sub> O, pH 7)		22.0 (H <sub>2</sub> O, pH 7)	
<b>Tiempo</b>	pH 3	pH 11	pH 3	pH 11
1 h	29.0	31.4	24.7	24.8

2 h	23.3	28.1	31.7	37.5
3 h	28.0	27.5	48.4	48.8
4 h	27.9	26.5	51.4	49.0

Estos resultados demuestran que los surfactantes de trisiloxano etoxilado se empiezan a degradar casi inmediatamente en valores extremos de pH (según muestra el aumento de la tensión superficial), mientras que los surfactantes derivados de alquilendiol son estables y permanecen inalterados.

**Ejemplo 4: Propiedades despumantes de los surfactantes modificados con alquilendiol**

5 La espuma se evaluó en una celda de espuma circulatoria utilizando un cilindro graduado (100 mm de diámetro, 600 mm de altura, salida para la bomba en la parte inferior, entrada en la parte superior, velocidad de la bomba de 13 l/min). La eficacia despumante se refleja en una altura de la espuma más baja y un tiempo más largo para alcanzar una acumulación de espuma.

Tabla 4: Datos del ensayo despumante

Trisiloxano etoxilado	Conc. (en agua)	Siloxano modificado con alquilendiol	Conc.	Altura de espuma alcanzada
-	-	ADS-1	0.1%	sin espuma
TSE-1	0.1%	-	-	30 cm de espuma después de 57 segundos
TSE-1	0.1%	ADS-1	0.05%	20 cm después de 10 min

10 Estos resultados muestran que los surfactantes de alquilendiol no generan espuma indeseada y que la adición de cantidades incluso menores tiene un efecto supresor de la espuma cuando se combina con otros surfactantes tales como el trisiloxano etoxilado.

**Ejemplo 5: Propiedades despumantes de los surfactantes modificados con alquilendiol en formulaciones pesticidas**

15 Se preparó una formulación pesticida ("concentrado") a partir de la sal glifosato de isopropilamonio, un cosurfactante orgánico (Varonic T 215, un etoxilado de amina graso fabricado por Goldschmidt Chemical Corporation), agua y, o bien un siloxano modificado con alquilendiol (ADS-1), o bien un trisiloxano etoxilado (TSE-1 y TSE-2). Se preparó una dilución a partir de 0.4 g de concentrado y 20 g de agua desionizada.

20 Se evaluaron las propiedades de la espuma en un vial de vidrio de 40 ml con tapón de rosca. Se agitó la muestra (de concentrado y la de dilución) durante 10 segundos y se monitorizó la disminución de la altura de la espuma.

Tabla 5: Formulaciones para el ensayo de espuma

<u>Formulación de comparación 1</u>	
Sal glifosato de IPA	66.0% p/p
Surfactante orgánico	8.0% p/p
Agua desionizada	26.0% p/p
<u>Formulación A (con siloxano modificado con alquilendiol)</u>	
Sal glifosato de IPA	66.0% p/p
Surfactante orgánico	8.0% p/p

Agua desionizada	25.85% p/p
ADS-1	0.15% p/p
<u>Formulación de comparación 2</u> (con trisiloxano etoxilado)	
Sal glifosato de IPA	66.0% p/p
Surfactante orgánico	8.0% p/p
Agua desionizada	25.85% p/p
TSE-1	0.15% p/p
<u>Formulación de comparación 3</u> (con trisiloxano etoxilado)	
Sal glifosato de IPA	66.0% p/p
Surfactante orgánico	8.0% p/p
Agua desionizada	25.85% p/p
TSE-2	0.15% p/p

Tabla 6: Resultados del ensayo de espuma de las formulaciones pesticidas

Formulación	mm de altura de espuma, concentrado formulado			mm de altura de espuma, formulación diluida		
	2 min	5 min	12 min	2 min	5 min	12 min
Formulación A	0	0	0	11	<1	0
Comparación 1	19	10	10	38	16	1
Comparación 2	2	0	0	51	16	5
Comparación 3*	5	0	0	57	38	16

\* solución turbia

5 Esto demuestra que los surfactantes modificados con alquilendiol reducen eficazmente la formación de espuma y aceleran la destrucción de la espuma de las formulaciones pesticidas que contienen surfactantes orgánicos, mientras que los trisiloxanos etoxilados presentan un efecto menor o, de hecho, aumentan los problemas de espuma en los sistemas diluidos.

**Ejemplo 6: Aumento en la eficacia de los herbicidas mediante surfactantes de polisiloxano modificado con alquilendiol**

10 Se evaluaron dos surfactantes de polisiloxano modificado con alquilendiol, ADS-1 y ADS-2, en ensayos de campo con el herbicida glifosato para todo tipo de maleza (360 g de e.a./l glifosato Roundup Classic de Monsanto). El TSE-1, un surfactante de trisiloxano comercial recomendado para aplicaciones herbicidas, se incluyó en los ensayos como referencia. Los surfactantes utilizados a 100 y 200 ml/ha se aplicaron con un pulverizador acuoso de 100 l/ha (mezclado en tanque) con diferentes dosis recomendadas por ha de Roundup Classic. Para evaluar si los surfactantes  
15 aplicados con mezcla en tanque mejoran la resistencia del herbicida al lavado (indicación de mejor resistencia al lavado



por lluvia), se simuló una precipitación de 4 mm en un ensayo mediante la aplicación de agua con una boquilla de alto rendimiento una hora después de pulverizar los productos.

5 Las especies perennes de la maleza utilizadas en los ensayos fueron el *Cyperus rotundus* (chufa púrpura), como representante de las especies de maleza monocotiledóneas, y la *Senna tora* (senna obtusifolia), representante de las especies de maleza dicotiledóneas de hojas anchas. La evaluación visual del porcentaje postcontrol se llevó a cabo de 21 a 30 días después de la aplicación para cada uno de los terrenos replicados 4 veces. Se realizaron cálculos estadísticos en las medias.

Tabla 7: Control de *Cyperus rotundus* 30 días después del tratamiento.

Tratamiento	Dosis por ha	Control (%)*
Glifosato	1080 g ea/ha	68.3 g
Glifosato + ADS 1	1080 g ea/ha + 0.2 l/ha	86.7 cde
Glifosato + ADS 1	1080 g ea/ha + 0.1 l/ha	81.7 f
Glifosato + ADS 2	1080 g ea/ha + 0.2 l/ha	86.7 cde
Glifosato + ADS 2	1080 g ea/ha + 0.1 l/ha	83.3 efg
Glifosato + TSE 1**	1080 g ea/ha + 0.2 l/ha	86.7 fg
Glifosato + TSE 1	1080 g ea/ha + 0.1 l/ha	85.0 def
Glifosato	1440 g ea/ha	86.7 cde
Glifosato + ADS 1	1440 g ea/ha + 0.2 l/ha	93.3 ab
Glifosato + ADS 1	1440 g ea/ha + 0.1 l/ha	88.3 cd
Glifosato + ADS 2	1440 g ea/ha + 0.2 l/ha	88.3 cd
Glifosato + ADS 2	1440 g ea/ha + 0.1 l/ha	88.3 cd
Glifosato + TSE 1	1440 g ea/ha + 0.2 l/ha	93.3 ab
Glifosato + TSE 1	1440 g ea/ha + 0.1 l/ha	90.0 bc

1.0 \* Los valores del % de control más elevados indican una eficacia mayor. Los números que tienen una letra en común no son significativamente diferentes desde un punto de vista estadístico (P=0.05).

1.5 Estos resultados demuestran que los siloxanos modificados con alquilendiol se pueden utilizar como adyuvantes para aumentar la eficacia de los pesticidas, por ejemplo los herbicidas, y muestran que una proporción de dosis más baja del herbicida con el adyuvante puede ser igual de eficaz que una proporción de dosis más elevada del herbicida sin el adyuvante. También se ha demostrado que los siloxanos modificados con alquilendiol son igual de eficaces como adyuvantes que los trisiloxanos etoxilados comerciales habitualmente utilizados.

Tabla 8: Control de *Senna tora* 30 días después del tratamiento.

Tratamiento	Dosis por ha	Control (%)*
Sin lluvia después del tratamiento		
Glifosato	720 g ea/ha	96.0 a
Glifosato + ADS 1	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	97.0 a
Glifosato + ADS 1	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	97.0 a
Glifosato + ADS 2	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	97.0 a
Glifosato + ADS 2	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	95.0 a
Glifosato + TSE 1**	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	97.0 a
Glifosato + TSE 1	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	96.0 a
Con 4 mm de lluvia después del tratamiento		
Glifosato	720 g ea/ha	75.0 d
Glifosato + ADS 1	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	93.3 ab
Glifosato + ADS 1	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	91.7 b
Glifosato + ADS 2	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	93.3 ab
Glifosato + ADS 2	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	93.3 ab
Glifosato + TSE 1**	720 g ea/ha + 0.2 l/ha	93.3 ab
Glifosato + TSE 1	720 g ea/ha + 0.1 l/ha	86.7 c

\* Los números que tienen la misma letra no son significativamente diferentes desde un punto de vista estadístico (P=0.05).

5 Estos resultados demuestran que los siloxanos modificados con alquilendiol se pueden utilizar como adyuvantes para aumentar la eficacia de los herbicidas en condiciones de lluvia y, por consiguiente, aumentar la resistencia al lavado por lluvia. También se ha demostrado que son igual de eficaces o incluso más que los surfactantes de trisiloxano comerciales habitualmente utilizados.

#### **Ejemplo 7: Formulaciones que comprenden surfactantes modificados con alquilendiol y disolventes**

10 La silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol se añadió a Aromatic 150 (ExxonMobil, Houston, Texas). La concentración del surfactante en la formulación fue del 3.0% p/p. El surfactante se disolvió fácilmente en el

disolvente. Se añadió un gramo de esta mezcla a 24 gramos de agua destilada para obtener una emulsión al 4% p/p. La emulsión fue estable durante un periodo de observación de 24.

Se añadió la silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol a Isopar M (ExxonMobil, Houston, Texas). La concentración del surfactante en la formulación fue del 2.1% p/p. El surfactante se disolvió fácilmente en el disolvente. Se añadió un gramo de esta mezcla a 20 gramos de agua destilada para obtener una emulsión al 5%. La emulsión fue estable durante un periodo de observación de 24.

Se añadió la silicona de polisiloxano modificado con alquilendiol a Aromatic 200 empobrecido en naftaleno (ExxonMobil, Houston, Texas). La concentración del surfactante en la formulación fue del 3.0% p/p. El surfactante se disolvió fácilmente en el disolvente. Se añadió un gramo de esta mezcla a 20 gramos de agua destilada para obtener una emulsión al 5%. La emulsión fue estable durante un periodo de observación de 24.

Estos resultados demuestran que los surfactantes modificados con alquilendiol pueden actuar como emulsionantes, coemulsionantes o solubilizantes en formulaciones que comprendan disolventes.

**Ejemplo 8: Formulación que comprende surfactantes modificados con alquilendiol y nutrientes vegetales**

Se preparó una formulación de nutriente vegetal utilizando surfactantes modificados con alquilendiol:

Ácido bórico (US Borax)	51.0%
Agua	48.68%
ADS-1	0.15%
Goma de xantano	0.17%

Se añade el surfactante al agua, a continuación se añade el nutriente sólido y se dispersa. Contrariamente a una formulación de comparación sin ADS, la dispersión del nutriente vegetal que comprende ADS se puede preparar sin formación de espuma o arrastre de aire y es estable físicamente a temperatura ambiente sin sedimentación, sin la necesidad de añadir aditivos dispersantes o despumantes adicionales.

Estos resultados demuestran que los siloxanos modificados con alquilendiol no forman espuma, reducen el aire atrapado, mejoran la generación y la estabilidad de las dispersiones y pueden utilizarse de forma beneficiosa en composiciones que comprendan nutrientes vegetales.

**Ejemplo 9: Formulación que comprende surfactantes modificados con alquilendiol e insecticidas**

Se preparó una formulación pesticida a partir de un insecticida, un disolvente y un diol modificado con alquileno.

Insecticida: Bifentrin (Amvac, 100%)	12.5% p/p
Disolvente, Nusolv ABP-103	77.5% p/p
ADS-1	10.0% p/p
Total	<hr/> 100.0% p/p

El insecticida se colocó en un vial de 40 ml, se añadió disolvente y se calentó el vial en un microondas (potencia máxima, 10 segundos cada vez) hasta que se disolvió todo el principio activo. Después de enfriar, se añadió el ADS.

Para evaluar las propiedades de emulsión, se añadieron 2.5 gramos de producto a aproximadamente 97.5 ml de agua desionizada o de agua con una dureza de 370 ppm. La muestra no se emulsiona espontáneamente al añadir el agua. Se puede observar un gran número de gotitas de aceite. Invierta el cilindro y devuélvalo a su posición vertical 20 veces, aproximadamente una inversión cada 1 ó 2 segundos. Después de 20 inversiones, coloque el cilindro sobre la mesa y registre las observaciones.

La formulación forma una emulsión gris homogénea sin espuma.

Una formulación de comparación sin ADS se separa inmediatamente en aceite y fase acuosa.

Estos resultados demuestran que los siloxanos modificados con alquilendiol tienen propiedades emulsionantes y pueden utilizarse de forma beneficiosa en formulaciones con pesticidas.

**Ejemplo 10: Formulaciones herbicidas que comprenden surfactantes modificados con alquilendiol**

5 Se llevaron a cabo ensayos de invernadero en los cuales se evaluó el efecto del ADS-1 en la eficacia de los herbicidas de sulfonilurea nicosulfurón (4.2% SC Motivell de BASF) y rimsulfurón (25% WG Cato de Dupont) para el control de la maleza en el césped. Las semillas del césped *Poa pratensis* (poa de los prados o pasto azul de Kentucky) se sembraron de forma densa en botes y se cultivaron durante 6 semanas hasta que alcanzaron una altura de aproximadamente 25 cm. A continuación se aplicaron los herbicidas con una boquilla pulverizadora utilizando una solución de pulverización de 200 l/ha y las dosis mostradas en la tabla de resultados. Los herbicidas se mezclaron en tanque con el adyuvante ADS-1 en las dosis mostradas también en la tabla. La eficacia de cada tratamiento se evaluó 15 días después del tratamiento en comparación con el control sin tratar. Los investigadores expertos en la técnica conocen dicha tecnología y el método de evaluación.

Tabla 9: Eficacia (%) del nicosulfurón (Motivell) de por sí y en combinación con el adyuvante de prueba

Tratamiento	Dosis/ha	% de control a los 20 días <sup>1</sup>
Sin tratar	-	0
ADS-1	50 ml	0
ADS-1	100 ml	0
Nicosulfurón	25 ml Motivell	87 ± 3
Nicos. + ADS-1	25 + 50 ml	97 ± 3
Nicos. + ADS-1	25 + 100 ml	98 ± 3

<sup>1</sup> Media de 3 replicados ± desviación estándar

Tabla 10: Eficacia (%) del rimsulfurón (Cato) de por sí y en combinación con el adyuvante de prueba

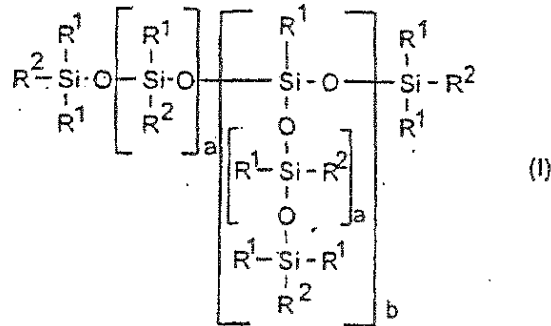
Tratamiento	Dosis/ha	% de control a los 20 días <sup>1</sup>
Sin tratar	-	0
ADS-1	50 ml	0
ADS-1	100 ml	0
Rimsulfurón	10 g Cato	43 ± 6
Rims. + ADS-1	10 g + 50 ml	83 ± 6
Rims. + ADS-1	10 g + 100 ml	92 ± 3

<sup>1</sup> Media de 3 replicados ± desviación estándar

15 Los resultados muestran que los siloxanos basados en alquilendiol no son eficaces como herbicidas de por sí, pero sorprendentemente aumentan de forma significativa la eficacia de los herbicidas sulfonilo incluso a una proporción de dosis tan baja como 50 ml/ha.

REIVINDICACIONES

1. Una composición agroquímica que comprende uno o más ingrediente(s) activo(s) agroquímico(s) y uno o más polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I):

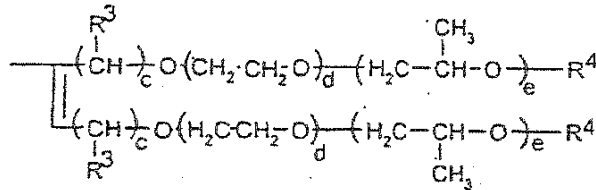


5 donde

$R^1$  son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales  $R^1$  son radicales metilo,

$R^2$  en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:

A)



10

donde

$R^3$  es un hidrógeno o un radical alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado,

$R^4$  es un hidrógeno o un radical alquilo o carboxilo,

c es un número de 1 a 20,

d es un número de 0 a 50,

e es un número de 0 a 50;

15

o

B) corresponde al radical  $R^1$ ,

20

siempre que en la molécula media al menos un radical  $R^2$  tenga la definición (A),

a es un número que se selecciona del grupo de intervalos que consiste en de 1 a 200, de 1 a 50 y de 2 a 20; y

b es un número que se selecciona del grupo que consiste en de 0 a 10, un número  $< 5$  y 0; y

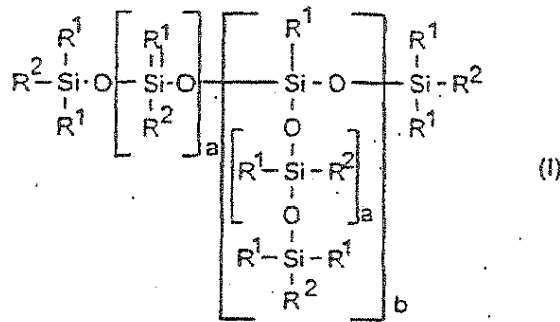
opcionalmente uno o más ingredientes agroquímicamente aceptables diferentes.

25

2. La composición de la reivindicación 1, donde el ingrediente activo es un nutriente vegetal o un pesticida que se selecciona del grupo que consiste en acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HB), insecticidas (IN), molusquicidas (MO), nematocidas (NE),

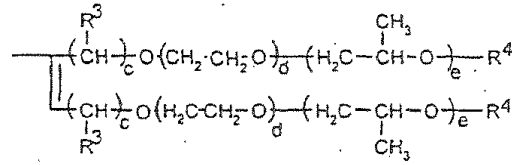
rodenticidas (RO), esterilizantes (ST, por sus siglas en inglés), virucidas (VI), reguladores del crecimiento de las plantas (PG, por sus siglas en inglés) y mezclas de estos.

3. La composición de la reivindicación 2, donde el herbicida es sulfonilurea, glifosato o una sal de estos.
- 5 4. La composición de la reivindicación 1, donde los polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I) tienen la fórmula  $R^1_3Si-O-[SiR^1_2-O]_m-[SiR^1R^2-O]_n-SiR^1_3$ ,  
donde  $R^1$  es metilo,  $R^2$  tiene la definición A),  $R^3$  y  $R^4$  son hidrógeno, c es 1, d es 1-5, e es 0-2, m es 2-8 y n es 1-3.
- 10 5. La composición de la reivindicación 1, donde uno o más de los ingredientes agroquímicamente aceptables opcionales se selecciona del grupo que consiste en surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, adhesivos, portadores, despumantes, disolventes y mezclas de estos.
- 15 6. La composición de la reivindicación 5, donde el surfactante se selecciona del grupo que consiste en alcoxilatos de alcoholes y sus derivados, alcoxilatos de alquilarilo y sus derivados, amidas alcoxiladas, ácidos grasos alcoxilados, ésteres grasos y aceites alcoxilados, ésteres de glicerol, ésteres de glicerol alcoxlado, ésteres fosfato, mono- y diglicéridos, copolímeros polioxialquilénicos, surfactantes de trisiloxano, surfactantes de siloxano, ésteres de sorbitán, ésteres de sorbitán etoxilado, éster polioxialquilénico de colofonia, amidas de ácidos grasos plihidroxilados, alcanolamidas, amidas grasas de azúcares y alquilglucósidos, alquilglucósidos, alquilpoliglucósidos, ésteres de sacarosa, aminas grasas, aminas cuaternarias con dos cadenas grasas, aminas cuaternarias con tres cadenas grasas, aminas cuaternarias de imidazolinio, aminas alcoxiladas, surfactantes de amonio cuaternario, surfactantes de amonio cuaternario alcoxlado y sus derivados, imidazolinas alcoxiladas y sus derivados, aminas cuaternarias propoxiladas, sulfatos y sulfonatos de alquilo y arilo, sulfato de éter alquil polioxialquilénico, sulfatos de éter alquilaril polioxialquilénico, sulfonatos de olefina, fosfatos de alquilo, fosfatos de polioxialquilenalquilo, ácidos grasos y sales de estos, glicinatos de alquilo, ésteres de metilo sulfonados, ácidos grasos sulfonados, sulfosuccinatos y derivados de estos, glutamatos de acilo, sarcosinatos de acilo, sulfoacetatos de alquilo, carboxilatos de éter alquilico, fluorosurfactantes aniónicos, sulfatos de éter de amida, N-metiltaurida de ácido graso, betaínas, alquilbetaínas, alquilamidoalquilbetaínas, sulfobetainas, sultaínas, hidroxisultaínas, alquiliminoacetatos, iminodialcanoatos, aminoalcanoatos, propionatos de alquilamonio, alquiliminoacetatos, iminodialcanoatos, óxidos de amina y combinaciones de estos.
- 20 7. La composición de la reivindicación 1, donde la composición está exenta de surfactantes de trisiloxano.
- 25 8. Un método para aumentar la eficacia de una composición agroquímica que comprende añadir uno o más polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I):



donde

- 35  $R^1$  son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales  $R^1$  son radicales metilo,
- $R^2$  en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:
- A)



donde

R<sup>3</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado,

R<sup>4</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo o carboxilo,

c es un número de 1 a 20,

d es un número de 0 a 50,

e es un número de 0 a 50;

o

B) corresponde al radical R<sup>1</sup>,

siempre que en la molécula media al menos un radical R<sup>2</sup> tenga la definición (A),

a es un número que se selecciona del grupo de intervalos que consiste en de 1 a 200, de 1 a 50 y de 2 a 20; y

b es un número que se selecciona del grupo que consiste en de 0 a 10, un número < 5 y 0; y

a una composición agroquímica que comprenda uno o más ingrediente(s) activo(s) agroquímico(s) y opcionalmente uno o más ingredientes agroquímicamente aceptables diferentes.

9. El método de la reivindicación 8, donde el ingrediente activo es un pesticida que se selecciona del grupo que consiste en acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HB), insecticidas (IN), molusquicidas (MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST, por sus siglas en inglés), virucidas (VI), reguladores del crecimiento de las plantas (PG, por sus siglas en inglés) y mezclas de estos o es un nutriente vegetal.

10. El método de la reivindicación 9, donde el herbicida es sulfonilurea, glifosato o una sal de estos.

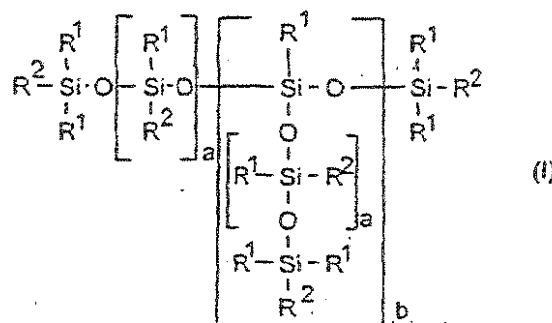
11. El método de la reivindicación 8, donde los polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I) tienen la fórmula R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si-O-[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>-[SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-O]<sub>n</sub>-SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>,

donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> tiene la definición A), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, c es 1, d es 1-5, e es 0-2, m es 2-8 y n es 1-3.

12. El método de la reivindicación 8, donde uno o más de los ingredientes agroquímicamente aceptables opcionales se selecciona del grupo que consiste en surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, adhesivos, portadores, despumantes y disolventes.

13. El método de la reivindicación 8, donde la composición está exenta de surfactantes de trisiloxano.

14. Un método para reducir la espuma de una composición agroquímica que comprende añadir uno o más polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I):



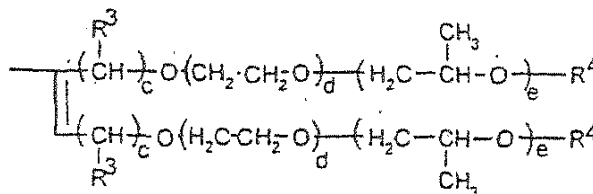
donde

R<sup>1</sup> son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales R<sup>1</sup> son radicales metilo,

R<sup>2</sup> en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:

5

A)



donde

R<sup>3</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado,

R<sup>4</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo o carboxilo,

10

c es un número de 1 a 20,

d es un número de 0 a 50,

e es un número de 0 a 50;

o

B) corresponde al radical R<sup>1</sup>,

15

siempre que en la molécula media al menos un radical R<sup>2</sup> tenga la definición (A),

a es un número que se selecciona del grupo de intervalos que consiste en de 1 a 200, de 1 a 50 y de 2 a 20; y

b es un número que se selecciona del grupo que consiste en de 0 a 10, un número < 5 y 0; y

20

a una composición agroquímica que comprenda uno o más ingrediente(s) activo(s) agroquímico(s) y opcionalmente uno o más ingredientes agroquímicamente aceptables diferentes.

15.

El método de la reivindicación 14, donde el ingrediente activo es un nutriente vegetal o un pesticida que se selecciona del grupo que consiste en acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HB), insecticidas (IN), molusquicidas (MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST, por sus siglas en inglés), virucidas (VI), reguladores del crecimiento de las plantas (PG, por sus siglas en inglés) y mezclas de estos.

25

16.

El método de la reivindicación 15, donde el herbicida es una sulfonilurea, glifosato o una sal de estos.

17.

El método de la reivindicación 14, donde los polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I) tienen la fórmula R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si-O-[SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-O]<sub>m</sub>-[SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-O]<sub>n</sub>-SiR<sup>1</sup><sub>3</sub>,

30

donde R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> tiene la definición A), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son hidrógeno, c es 1, d es 1-5, e es 0-2, m es 2-8 y n es 1-3.

18.

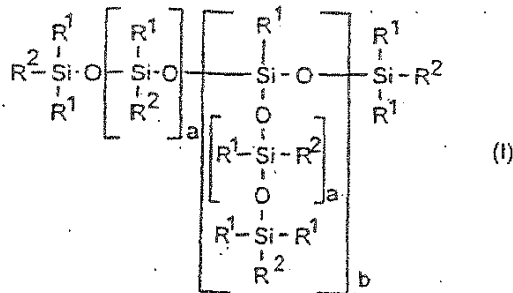
El método de la reivindicación 14, donde uno o más de los ingredientes agroquímicamente aceptables opcionales se selecciona del grupo que consiste en surfactantes aniónicos, surfactantes no iónicos, surfactantes catiónicos, surfactantes anfotéricos, adhesivos, portadores, despumantes y disolventes.

35

19.

Un método para dispersar sólidos en una composición agroquímica que comprende añadir uno o más polisiloxanos modificados con alquilendiol de fórmula (I):



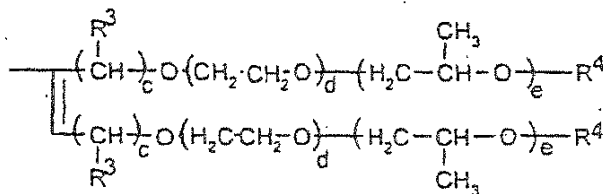


donde

R<sup>1</sup> son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o radicales arilo, donde al menos el 80% de los radicales R<sup>1</sup> son radicales metilo,

5 R<sup>2</sup> en la molécula son idénticos o diferentes y pueden tener las siguientes definiciones:

A)



donde

R<sup>3</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado,

10 R<sup>4</sup> es un hidrógeno o un radical alquilo o carboxilo,

c es un número de 1 a 20,

d es un número de 0 a 50,

e es un número de 0 a 50;

o

15 B) corresponde al radical R<sup>1</sup>,

siempre que en la molécula media al menos un radical R<sup>2</sup> tenga la definición (A),

a es un número que se selecciona del grupo de intervalos que consiste en de 1 a 200, de 1 a 50 y de 2 a 20; y

b es un número que se selecciona del grupo que consiste en de 0 a 10, un número < 5 y 0; y

20 a una composición agroquímica que comprenda uno o más ingrediente(s) activo(s) agroquímico(s) sólido(s) y opcionalmente uno o más ingredientes agroquímicamente aceptables diferentes.

20. El método de la reivindicación 19, donde el ingrediente activo sólido es un nutriente vegetal o un pesticida que se selecciona del grupo que consiste en acaricidas (AC), algicidas (AL), atrayentes (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HB), insecticidas (IN), molusquicidas (MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), esterilizantes (ST, por sus siglas en inglés), virucidas (VI), reguladores del crecimiento de las plantas (PG, por sus siglas en inglés) y mezclas de estos.

25