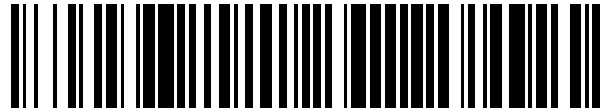


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 307**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2009 E 09008892 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2272338**

54 Título: **Composiciones agrícolas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2013

73 Titular/es:

**COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MAINX, HANS-GEORG;
FLEUTE-SCHLACHTER, INGO;
BUSCH, STEFAN y
HELDT, SANDRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 429 307 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 agrícolas

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con el sector de la agricultura y se refiere a composiciones que comprenden nuevos productos de alcoxilación de alcoholes grasos y/o ácidos grasos como los definidos en las reivindicaciones, a un método para tratar plantas y a la utilización de dichos nuevos productos de alcoxilación para una variedad de propósitos agrícolas.

Antecedentes de la invención

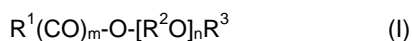
10 Los biocidas, y en particular plaguicidas tales como fungicidas, insecticidas y herbicidas, son importantes agentes auxiliares para la agricultura con el fin de proteger los cultivos e incrementar su calidad y rendimiento de recolección. Dependiendo de las necesidades diversas y a menudo muy específicas, existe una multitud de sustancias activas que muestran estructuras químicas y comportamientos muy diferentes. No obstante, se sabe bien del estado de la técnica que sigue siendo difícil preparar composiciones sólidas o incluso líquidas de estas sustancias activas que exhiban una estabilidad satisfactoria, especialmente si se almacenan a temperaturas muy bajas o elevadas a lo largo de un período prolongado. Además de la estabilidad al almacenamiento y la capacidad para preparar mezclas extemporáneas estables, la influencia de los aditivos y los adyuvantes sobre el biocomportamiento es de gran importancia. Su elección está gobernada por muchos parámetros adicionales, tales como la facilidad de fabricación, un bajo perfil toxicológico y ecotoxicológico, su compatibilidad con formulaciones tales como concentrados emulsionables (EC), emulsiones de aceite en agua (EW), suspoemulsiones (SE) y suspensiones concentradas en agua (SC) o en aceite (OD).

15 A fin de cumplir los requisitos esbozados anteriormente, se pueden encontrar diversos aditivos en el mercado. Por ejemplo, la solicitud internacional WO 99/027782 A1 (Henkel) reivindica adyuvantes que se obtienen a partir de aductos de hasta 10 unidades de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO), con extremos protegidos en el extremo por radicales alquilo C₁ a C₁₂. La patente de Syngenta EP 1427280 B1 se refiere a alcoxilatos de oleilo que comprenden típicamente aproximadamente 20 moles de EO o PO, preferiblemente con extremos protegidos por grupos butilo. Sin embargo, la utilización de cloruro de butilo para proteger el alcoxilato es desventajosa ya que la formación de buteno como una reacción secundaria requiere un exceso de cloruro de butilo. Por razones de aplicación y medioambientales, este es un efecto no deseado.

25 El problema que subyace a la presente invención ha sido vencer las desventajas del estado de la técnica. En particular, el objetivo ha sido proporcionar nuevos aditivos para composiciones agrícolas que cumplan un perfil complejo de requisitos de aplicación: propiedades adyuvantes a fin de apoyar e incrementar el comportamiento de los biocidas dentro de las composiciones, alta estabilidad de las composiciones también a lo largo de tiempos de almacenamiento más prolongados y diferentes temperaturas de almacenamiento, compatibilidad con una amplia gama de biocidas y baja capacidad de espumación.

35 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas que comprenden productos de alcoxilación según la fórmula general (I)



en la que

40 ○ R¹ es un radical hidrocarbilo insaturado, lineal o ramificado, opcionalmente funcionalizado con hidroxilo, que contiene de 8 a 22 átomos de carbono,

○ R² significa un grupo etileno, propileno o butileno o sus mezclas,

○ R³ significa hidrógeno o un grupo acilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

○ m es 0 o 1,

45 ○ n indica un número entero entre 3 y 100,

a condición de que

○ en caso de que R^3 indique un grupo acilo, R^2 sea etileno, propileno o sus mezclas, y

○ en caso de que R^3 indique hidrógeno, R^2 sea etileno, propileno, butileno o sus mezclas, con tal de que el grupo terminal represente una unidad de óxido de butileno.

5 Para los expertos en la técnica, se sabe que a una baja tensión superficial estática de las soluciones para pulverización se le atribuye habitualmente una mejor absorción foliar de los ingredientes activos. Esta propiedad física está influenciada principalmente por el aditivo o adyuvante. Los productos de alcoxilación según la presente invención muestran una tensión superficial superior que los aditivos muy conocidos del estado de la técnica. Sorprendentemente, se ha observado que los productos de alcoxilación según la presente invención exhiben propiedades adyuvantes incrementadas cuando se comparan con aditivos muy similares conocidos del estado de la técnica.

Productos de alcoxilación

15 Los productos de alcoxilación (componente a) según la presente invención representan compuestos muy conocidos obtenibles mediante operaciones estándar de la química orgánica. Más particularmente, los productos de alcoxilación se obtienen a partir bien de ácidos grasos o bien de alcoholes grasos, que representan aductos de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno, con extremos protegidos por grupos acilo o no. Preferiblemente, la parte hidrófoba de la molécula se deriva de ácidos grasos o alcoholes grasos que tienen de 9 a 23 átomos de carbono, lo que significa que R^1 contiene preferiblemente de 8 a 22 átomos de carbono. Ácidos grasos adecuados se eligen del grupo que consiste en ácido palmoleico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido linolénico, ácido ricinoleico, ácido gadoleico, ácido araquidónico, ácido erúxico y sus mezclas industriales, como por ejemplo ácido 20 graso de coco, ácido graso de palma, ácido graso de sebo, ácido graso de girasol, ácido graso de soja y similares. Alcoholes grasos adecuados son los correspondientes a los ácidos grasos explicados anteriormente. Productos de alcoxilación bastante ventajosos están totalmente o en parte insaturados y siguen la fórmula general (I) en la que R^1 representa un radical hidrocarbilo insaturado. Se prefieren más particularmente especies en las que R^1 representa un radical oleilo y m es cero o $R^1(CO)_m$ indica un radical ácido oleico y m es 1. No es necesario que el componente (a) se derive completamente de especies insaturadas; caso por caso, puede ser aún más ventajoso elegir mezclas de materiales de partida saturados e insaturados, que se pueden definir por su índice de yodo, que puede variar de 50 a 95.

30 Los alcoholes grasos o ácidos grasos se someten a alcoxilación según procedimientos estándar de la química orgánica. El grado de alcoxilación expresado mediante el valor "n" puede variar de 3 a 100; preferiblemente está entre 5 y 30, más preferiblemente entre 10 y 20. La alcoxilación puede tener lugar en bloques o en una distribución aleatoria. Esto significa que bien se añade óxido de etileno al ácido o el alcohol, seguido por óxido de propileno y/u óxido de butileno, o bien se utiliza una mezcla de los dos o tres componentes. En caso de que se utilicen productos de alcoxilación no protegidos, se ha encontrado crucial que el grupo final de la cadena de éter de polialquilenglicol sea una unidad de óxido de butileno.

35 En una realización específica de la presente invención, los productos de alcoxilación así obtenidos se pueden proteger en los extremos mediante alquilación utilizando ciertos agentes de acilación. Típicamente, la cadena de C de estos agentes de acilación puede variar de 2 a 8, ejemplos preferidos son productos de alcoxilación con extremos protegidos por radicales acilo C_2 , C_3 o C_8 . En general, los productos de alcoxilación preferidos son aductos de alcohol oleílico o ácido oleico, que tienen índices de yodo de 50 a 95, que comprenden de 10 a 20 unidades de EO y 40 opcionalmente al menos una unidad de BO, opcionalmente con extremos protegidos por ácido acético, ácido propiónico o ácido caprónico.

Biocidas

45 Un biocida (componente b) en el contexto de la presente invención es un agente de protección de plantas, más particularmente una sustancia química capaz de destruir diferentes formas de organismos vivos, utilizado en campos tales como medicina, agricultura, silvicultura y control de mosquitos. También se cuentan bajo el grupo de los biocidas los llamados reguladores del crecimiento de las plantas. Habitualmente, se dividen en dos subgrupos:

○ plaguicidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, alguicidas, molusquicidas, acaricidas y raticidas, (aquí, se incluye como referencia The Pesticide Manual, 14ª edición, BCPC 2006, proporciona información acerca del modo individual de acciones de los ingredientes activos) y

50 ○ antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivirales, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

Los biocidas también se pueden añadir a otros materiales (típicamente líquidos) para proteger al material de la infestación y el crecimiento biológicos. Por ejemplo, ciertos tipos de compuestos de amonio cuaternario ("cuats") se

pueden añadir a agua de piscinas o a sistemas de agua industrial para actuar como un alguicida, protegiendo el agua de la infestación y el crecimiento de algas.

Plaguicidas

5 La Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (EPA) define un plaguicida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga". Un plaguicida puede ser una sustancia química o un agente biológico (tal como un virus o una bacteria) utilizado contra plagas que incluyen insectos, patógenos de plantas, malas hierbas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nematodos (gusanos redondos) y microbios que compiten con los seres humanos por el alimento, destruyen la propiedad, propagan una enfermedad o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se dan plaguicidas adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención:

15 **Fungicidas.** Un fungicida es uno de los tres principales métodos de control de plagas - el control químico de los hongos en este caso. Los fungicidas son compuestos químicos utilizados para prevenir la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se utilizan para combatir infecciones por hongos. Los fungicidas pueden ser bien de contacto o bien sistémicos. Un fungicida de contacto destruye los hongos cuando se pulveriza sobre su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que el hongo muera. Ejemplos de fungicidas adecuados, según la presente invención, abarcan las siguientes clases químicas y ejemplos correspondientes:

- Aminopirimidinas tales como bupirimato,
- Anilino pirimidinas tales como ciprodinilo, mepanipirim, pirimetanilo,
- 20 ○ Compuestos heteroaromáticos tales como himexazol,
- Hidrocarburos heteroaromáticos tales como etridiazol,
- Clorofenilos/Nitroanilinas tales como cloroneb, diclorán, quintozeno, tecnazeno, tolclofos-metilo,
- Fungicidas de benzamida tales como zoxamida,
- Bencenosulfonamidas tales como flusulfamida,
- 25 ○ Bencimidazoles tales como acibenzolar, benomilo, benzotiazol, carbendazim, fuberidazol, metrafenona, probenazol, tiabendazol, triazóxido y fungicidas precursores de bencimidazoles,
- Carbamatos tales como propamocarb, dietofencarb,
- Carboxamidas tales como boscalid, diclocimet, etaboxam, flutolanilo, pentiopirad, tifluzamida,
- Cloronitrilos tales como clorotalonilo,
- 30 ○ Amidas de ácido cinámico tales como dimetomorf, flumorf,
- Oximas de cianoacetamida tales como cimoxanilo,
- Ciclopropanocarboxamidas tales como carpropamid,
- Dicarboximidias tales como iprodiona, octilinona, procimidona, vinclozolina,
- Dimetilditiocarbamatos tales como ferbam, metam, tiram, ziram,
- 35 ○ Dinitroanilinas tales como fluacinam,
- Ditiocarbamatos tales como mancobre, mancozeb, maneb, metiram, nabam, propineb, zineb,
- Ditolanos tales como isoprotiolano,
- Antibióticos glucopiranosílicos tales como estreptomocina, validamicina,

- Guanidinas tales como dodina, guazatina, iminoctadina,
- Antibióticos hexopiranosílicos tales como kasugamicina,
- Hidroxianilidas tales como fenhexamida,
- Imidazoles tales como imazalilo, oxpoconazol, pefurazoato, procloraz, triflumizol,
- 5 ○ Imidazolinonas tales como fenamidona,
○ Compuestos inorgánicos tales como mezcla de Burdeos, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre(II), sulfato de cobre, acetato de cobre(II), carbonato de cobre(II), óxido cuproso, azufre,
○ Isobenzofuranonas tales como ftalida,
- 10 ○ Mandelamidas tales como mandipropamida,
○ Morfolinas tales como dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, piperalina, espiroxamina, aldimorf,
○ Compuestos de organoestaño tales como fentina,
○ Oxazolidinonas tales como oxadixilo,
○ Fenilamidas tales como benalaxilo, benalaxilo-M, furalaxilo, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace,
- 15 ○ Fenilpirazoles tales como fipronilo,
○ Fenilpirroles tales como fludioxonilo,
○ Fenilureas tales como pencicurón,
○ Fosfonatos tales como fosetilo,
○ Ácidos ftálimicos tales como tecloftalam,
- 20 ○ Ftalimidas tales como captafol, captán, folpet,
○ Piperacinas tales como triforina,
○ Propionamidas tales como fenoxanilo,
○ Piridinas tales como pirifenox,
○ Pirimidinas tales como fenarimol, nuarimol,
- 25 ○ Pirroloquinolinonas tales como piroquilona,
○ Qils (inhibidores internos de quinona) tales como ciazofamida,
○ Quinazolinonas tales como proquinacida,
○ Quinolinas tales como quinoxifeno,
○ Quinonas tales como ditianona,
- 30 ○ Sulfamidas tales como tolilfluanida, diclofluanida,
○ Estrobilurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, famoxadona, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina,

- Tiocarbamatos tales como metasulfocarb,
- Tiofanatos tales como tiofanato-metilo,
- Tiofencarboxamidas tales como siltiofam,
- 5 ○ Fungicidas triazólicos tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, fluotrimazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, quinconazol
- Triazolobenzotidazoles tales como triciclazol,
- Carbamatos de valinamida tales como iprovalicarb, bentiavalicarb,
- 10 ○ Fluopicolida,
- y sus mezclas.
- 15

Herbicidas. Un herbicida es un plaguicida utilizado para destruir plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos destruyen objetivos específicos mientras que dejan relativamente ileso el cultivo deseado. Algunos de ellos actúan interfiriendo con el crecimiento de la mala hierba y se basan a menudo en hormonas vegetales. Los herbicidas utilizados para limpiar terrenos baldíos no son selectivos y destruyen todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas se utilizan ampliamente en la agricultura y en el cuidado del césped. Se aplican en los programas de control total de la vegetación (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías férreas. Se utilizan cantidades menores en silvicultura, sistemas de pastoreo y la gestión de reservas naturales. En general, se pueden utilizar ingredientes activos que representan e incluyen diversas clases químicas y ejemplos correspondientes
- 20 ○ Anilidas tales como propanilo
- Ácidos ariloxicarboxílicos, p. ej. MCPA-tioetilo,
- Ariloxifenoxipropionatos, p. ej. clodinafop-propargilo, cihalofop-butilo, diclofops, fluazifops, haloxifops, quizalofops,
- Cloroacetamidas, p. ej. acetoloclor, alaclor, butaclor, dimetenamida, metolaclor, propaclor,
- Oximas de ciclohexanodiona, p. ej. cletodim, setoxidim, tralcoxidim,
- 25 ○ Benzamidas tales como isoxabeno,
- Bencimidazoles tales como dicamba, etofumesato,
- Dinitroanilinas, p. ej. trifluralina, pendimetalina,
- Éteres difenílicos, p. ej. aclonifeno, oxifluorfeno,
- 30 ○ El derivado de glicina glifosato, un herbicida no selectivo sistémico (destruye todo tipo de plantas) utilizado en el "quemado" ("burndown") sin labranza y para el control de malas hierbas en cultivos que están genéticamente modificados para resistir sus efectos,
- Glufosinato
- Hidroxibenzonitrilos, p. ej. bromoxinilo,
- Imidazolinonas, p. ej. fenamidona, imazapic, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquín,
- 35 ○ Isoxazolidinonas, p. ej. clomazona,
- Un paracuat como bipiridilio,
- Fenilcarbamatos, p. ej. desmedifam, fenmedifam,

- Fenilpirazoles, p. ej. piraflufeno-etilo,
 - Fenilpirazolinas, p. ej. pinoxadeno,
 - Ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas, p. ej. picloram, clopiralid y triclopir,
 - Compuestos pirimidiniloibenzoicos, p. ej. bispirtbac-sodio,
 - 5 ○ Sulfonilureas, p. ej. amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón-metilo, clorsulfurón, flazasulfurón, foramsulfurón, flupirsulfurón-metil-sodio, nicosulfurón, rimsulfurón, sulfosulfurón, tribenurón-metilo, trifloxisulfurón-sodio, triflusulfurón, tritosulfurón,
 - Triazolopirimidinas, p. ej. penoxsulam, metosulam, florasulam,
 - Tricetonas, p. ej. mesotrionas, sulcotriona,
 - 10 ○ Ureas, p. ej. diurón, linurón,
 - Ácidos fenoxicarboxílicos tales como 2,4-D, MCPA, MCPB, mecoprops,
 - Triacinas tales como atracina, simacina, terbutilacina,
- y sus mezclas.
- 15 Insecticidas. Un insecticida es un plaguicida utilizado contra insectos en todas las formas de desarrollo. Incluyen ovicidas y larvicidas utilizados contra los huevos y larvas de insectos. Los insecticidas se usan en la agricultura, la medicina, la industria y el hogar. En lo siguiente, se mencionan clases químicas adecuadas y ejemplos de insecticidas:
- Derivados de avermectina tales como abamectina, emamectina,
 - Diamidas antranílicas tales como rinaxipir,
 - 20 ○ Auxinas sintéticas tales como avermectina,
 - Amidinas tales como amitraz,
 - Una diamida antranílica tal como rinaxipir,
 - Carbamatos tales como aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo,
 - 25 ○ Insecticidas clorados tales como, por ejemplo, camfeclor, DDT, hexaclorociclohexano, γ-hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrín, clordano, clordecona, dieldrín, endosulfano, endrín, heptaclor, mirex,
 - Miméticos de hormonas juveniles tales como piriproxifeno,
 - Neonicotinoides tales como imidacloprid, clotianidina, tiacloprid, tiametoxam,
 - Compuestos organofosforados tales como acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinón, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfotón, etoprop, fenamifos, fenitrotión, fentiión, fostiazato, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión, mevinfos, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratión, forato, fosalona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfón,
 - 30 ○ Oxadiacinas tales como indoxacarb,
 - Compuestos derivados de toxinas vegetales tales como derris (rotenona), piretrum, nim (azadiractina), nicotina, cafeína,
 - 35 ○ Feromonas tales como cuellure, metileugenol,
 - Piretroides tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetrina, resmetrina, sumitrina,

tetrametrina, tralometrina, transflutrina,

○ Bloqueadores de la alimentación selectivos tales como flonicamid, pimetrocina,

○ Espinosinas, p. ej. espinosad

y sus mezclas.

5 Reguladores del Crecimiento de las Plantas. Las hormonas vegetales (también conocidas como fitohormonas) son productos químicos que regulan el crecimiento de las plantas. Las hormonas vegetales son moléculas de señal producidas dentro de la planta, y se presentan en concentraciones extremadamente bajas. Las hormonas regulan procesos celulares en células específicas localmente y, cuando se trasladan a otras zonas, en otras zonas de la planta. Las plantas, a diferencia de los animales, carecen de glándulas que produzcan y secreten hormonas. Las
10 hormonas vegetales conforman la planta, afectando al crecimiento de las semillas, la época de floración, el sexo de las flores, la senescencia de las hojas y los frutos. Afectan a qué tejidos crecen hacia arriba y cuáles crecen hacia abajo, a la formación de hojas y al crecimiento del tallo, al desarrollo y la maduración de los frutos, a la longevidad de la planta e incluso a la muerte de la planta. Las hormonas son vitales para el crecimiento de las plantas y, sin ellas, las plantas serían principalmente una masa de células indiferenciadas. En lo siguiente, se mencionan reguladores del crecimiento de las plantas adecuados:

○ Aviglicina,

○ Cianamida,

○ Giberelinas tales como ácido giberélico,

○ Amonios cuaternarios tales como cloruro de clormecuat, cloruro de mepicuat,

20 ○ Generadores de etileno tales como etefona,

Raticidas. Los raticidas son una categoría de productos químicos de control de plagas destinados a matar roedores. Los roedores son difíciles de matar con venenos debido a que sus hábitos alimenticios reflejan su posición como carroñeros. Comerán un pequeño mordisco de algo y esperarán, y, si no enferman, continuarán comiendo. Un raticida eficaz debe ser insípido e inodoro en concentraciones letales, y tener un efecto retardado. En lo siguiente, se dan ejemplos de raticidas adecuados:

○ Los anticoagulantes se definen como raticidas crónicos (la muerte se produce después de 1 - 2 semanas tras la ingestión de la dosis letal, raramente antes), de una sola dosis (segunda generación) o acumulativos de múltiples dosis (primera generación). Un sangrado interno mortal es provocado por una dosis letal de anticoagulantes tales como brodifacoum, cumatetralilo o warfarina. Estas sustancias en dosis eficaces son antivitaminas K, que bloquean las enzimas K₁-2,3-epóxido-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por derivados de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y K₁-quinona-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por derivados de indanodiona), privando al organismo de su fuente de vitamina K₁ activa. Esto conduce a una interrupción del ciclo de la vitamina K, dando como resultado una incapacidad de producción de factores de coagulación de la sangre esenciales (principalmente factores de coagulación II (protrombina), VII (proconvertina), IX (factor de Christmas) y X (factor de Stuart)). Además de esta interrupción metabólica específica, las dosis tóxicas de anticoagulantes de 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina e indanodiona provocan daño a vasos sanguíneos delgados (capilares), incrementando su permeabilidad, provocando sangrados (hemorragias) internos difusos. Estos efectos son graduales; se desarrollan en el transcurso de días y no están acompañados por percepciones nociceptivas, tales como dolor o agonía. En la fase final de intoxicación el roedor agotado sufre un síncope por choque circulatorio hipovolémico o anemia grave y muere tranquilamente. Los anticoagulantes raticidas son agentes de primera generación (tipo 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; tipo indanodiona: pindona, difacinona, clorofacinona), que requieren generalmente concentraciones superiores (habitualmente entre 0,005 y 0,1%), toma consecutiva durante días a fin de acumular la dosis letal, poco activos o inactivos después de una sola toma y menos tóxicos que los agentes de segunda generación, que son derivados de 4-hidroxycumarina (difenacoum, brodifacoum, bromadiolona y flocumafeno) o 4-hidroxi-1-benzotiin-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, a veces denominada incorrectamente 4-hidroxi-1-tiocumarina, para la razón, véanse los compuestos heterocíclicos), a saber difetialona. Los agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que los agentes de primera generación, generalmente se aplican en concentraciones inferiores en cebos (habitualmente del orden de 0,001 - 0,005%), y son letales después de una sola ingestión de cebo y son eficaces también contra razas de roedores que se han hecho resistentes contra los anticoagulantes de primera generación; así los anticoagulantes de segunda generación se denominan a veces "superwarfarinas". A veces, los raticidas anticoagulantes son potenciados por un antibiótico, lo más comúnmente por sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (p. ej. 0,05% de warfarina + 0,02% de sulfaquinoxalina, o 0,005% de difenacoum + 0,02% de sulfaquinoxalina, etc.) es que el agente

antibiótico/bacteriostático suprime la microflora simbiótica intestinal que representa una fuente de vitamina K. Así, las bacterias simbióticas son destruidas o su metabolismo se deteriora y la producción de vitamina K por ellas se disminuye, un efecto que lógicamente contribuye a la acción de los anticoagulantes. Se pueden utilizar agentes antibióticos distintos de la sulfaquinoxalina, por ejemplo cotrimoxazol, tetraciclina, neomicina o metronidazol. Una sinergia adicional utilizada en cebos raticidas es la de una asociación de un anticoagulante con un compuesto con actividad de vitamina D, es decir colecalciferol o ergocalciferol (véase posteriormente). Una fórmula típica utilizada es, p. ej., 0,025 - 0,05% de warfarina + 0,01% de colecalciferol. En algunos países incluso hay raticidas de tres componentes fijos, es decir anticoagulante + antibiótico + vitamina D, p. ej. 0,005% de difenacoum + 0,02% de sulfaquinoxalina + 0,01% de colecalciferol. Se considera que las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación con un antibiótico y/o vitamina D son eficaces incluso contra las razas de roedores más resistentes, aunque algunos anticoagulantes de segunda generación (a saber brodifacoum y difetialona), en concentraciones en cebo de 0,0025 - 0,005%, son tan tóxicos que no existe ninguna raza de roedores resistente conocida e incluso los roedores resistentes frente a cualesquiera otros derivados son exterminados fiablemente mediante la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos. La vitamina K₁ se ha sugerido y utilizado satisfactoriamente como un antídoto para mascotas o seres humanos, que se exponían bien accidentalmente o bien intencionadamente (asaltos con veneno sobre las mascotas, intentos de suicidio) a venenos anticoagulantes. Además, puesto que algunos de estos venenos actúan inhibiendo las funciones hepáticas y, en fases avanzadas de envenenamiento, faltan varios factores de coagulación de la sangre así como el volumen total de sangre circulante, una transfusión de sangre (opcionalmente con los factores de coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que los ingiera involuntariamente, lo que es una ventaja sobre algunos venenos más antiguos.

○ Los fosfuros metálicos han sido utilizados como un medio para matar roedores y se consideran raticidas de acción rápida de dosis única (la muerte se produce normalmente en 1-3 días después de la ingestión de un solo cebo). Un cebo que consiste en alimentos y fósforo (habitualmente fósforo de cinc) se deja donde los roedores puedan comerlo. El ácido del sistema digestivo del roedor reacciona con el fósforo para generar el gas tóxico fosfina. Este método de control de alimañas tiene su posible utilización en lugares donde los roedores son resistentes a algunos de los anticoagulantes, particularmente para el control de ratones domésticos y de campo; los cebos de fósforo de cinc también son más económicos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda generación, por lo que a veces, en casos de gran infestación por roedores, su población se reduce inicialmente mediante cantidades copiosas de cebo de fósforo de cinc aplicadas, y el resto de la población que sobrevivía al veneno de acción rápida inicial se erradica a continuación mediante la alimentación prolongada con cebo anticoagulante. Inversamente, los roedores individuales que sobrevivían al envenenamiento con cebo anticoagulante (población restante) pueden ser erradicados precebándolos con cebos atóxicos durante una semana o dos (esto es importante para vencer la desconfianza al cebo, y para obtener roedores acostumbrados a alimentarse en zonas específicas ofreciendo alimento específico, especialmente cuando se erradican ratas) y aplicando posteriormente cebos envenenados del mismo tipo que los utilizados para el precebado hasta que cesa todo el consumo del cebo (habitualmente en 2-4 días). Estos métodos de alternar raticidas con diferentes modos de acción proporciona una erradicación buscada o de casi un 100% de la población de roedores en la zona si la aceptación/palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores se alimentan fácilmente de él).

○ Los fosfuros son venenos para ratas de acción bastante rápida, dando como resultado que las ratas mueren habitualmente en zonas abiertas en lugar de en los edificios afectados. Ejemplos típicos son fósforo de aluminio (sólo fumigante), fósforo cálcico (sólo fumigante), fósforo de magnesio (sólo fumigante) y fósforo de cinc (en cebos). El fósforo de cinc se añade típicamente a los cebos para roedores en cantidades de alrededor de 0,75-2%. Los cebos tienen un fuerte olor picante similar al ajo, característico de fosfina liberada por hidrólisis. El olor atrae (o, al menos, no repele) a los roedores, pero tiene un efecto repulsivo sobre otros mamíferos; las aves, sin embargo (especialmente los pavos salvajes), no son sensibles al olor y se alimentan del cebo convirtiéndose así en daños colaterales.

○ Hipercalcemia. Los calciferoles (vitaminas D), colecalciferol (vitamina D₃) y ergocalciferol (vitamina D₂), se utilizan como raticidas, que son tóxicos para los roedores por la misma razón que son beneficiosos para los mamíferos: afectan a la homeostasis del calcio y el fosfato en el cuerpo. Las vitaminas D son esenciales en cantidades mínimas (pocas UI por kilogramo de peso corporal al día, lo que es solo una fracción de un miligramo) y, como la mayoría de las vitaminas solubles, son tóxicas en dosis mayores ya que dan como resultado fácilmente la llamada hipervitaminosis, que es, expresado simplemente, el envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es suficientemente grave (esto es, si la dosis del tóxico es suficientemente alta), finalmente conduce a la muerte. En roedores que consumen el cebo raticida, provoca hipercalcemia elevando el nivel de calcio, principalmente incrementando la absorción de calcio del alimento, movilizándolo el calcio fijado en la matriz ósea hasta la forma ionizada (principalmente catión monohidrogenocarbonato cálcico, parcialmente unido a proteínas del plasma, [CaHCO₃]⁺), que circula disuelta en el plasma sanguíneo, y, después de la ingestión de una dosis letal, los niveles de calcio libre se elevan suficientemente de modo que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared del estómago y los pulmones se mineralizan/calcifican (formación de calcificados, cristales de sales/complejos de calcio en los tejidos, dañándolos así), conduciendo además a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a variaciones de los niveles de calcio libre que afectan tanto a la contractibilidad miocárdica como a la propagación por excitación entre aurículas y ventrículos) y sangrado (debido a daño capilar) y posiblemente insuficiencia renal. Se considera que es de una

5 sola dosis o acumulativo (dependiendo de la concentración utilizada; la concentración del cebo de 0,075% común es letal para la mayoría de los roedores después de una sola toma de porciones mayores del cebo), subcrónico (produciéndose la muerte habitualmente en de días a una semana después de la ingestión del cebo.). Las concentraciones aplicadas son 0,075% de colecalciferol y 0,1% de ergocalciferol cuando se utilizan solos. Hay una característica importante de la toxicología de los calciferoles que es que son sinérgicos con los tóxicos anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulantes y calciferoles en el mismo cebo son más tóxicas que la suma de las toxicidades del anticoagulante y el calciferol en el cebo, de modo que se puede conseguir un efecto hipercalcémico masivo mediante un contenido sustancialmente inferior de calciferol en el cebo y viceversa. Se observan efectos anticoagulantes/hemorrágicos más pronunciados si está presente el calciferol. Esta sinergia se utiliza principalmente en cebos bajos en calciferol debido a que las concentraciones eficaces de calciferoles son más costosas que las concentraciones eficaces de la mayoría de los anticoagulantes. Históricamente, la primera aplicación de un calciferol en un cebo raticida fue, de hecho, el producto de Sorex Sorex® D (con una fórmula diferente que Sorex® D actual) ya en los primeros 1970, que contenía 0,025% de warfarina + 0,1% de ergocalciferol. Actualmente, Sorex® CD contiene una combinación de 0,0025% de difenacoum + 0,075% de colecalciferol. Se comercializan numerosos productos comerciales diferentes que contienen bien 0,075 - 0,1% de calciferoles (p. ej. Quintox®, que contiene 0,075% de colecalciferol) solos o bien una combinación de 0,01 - 0,075% de calciferol con un anticoagulante.

20 Acaricidas, molusquicidas y nematocidas. Los acaricidas son plaguicidas que matan ácaros. Los acaricidas antibióticos, los acaricidas de carbamato, los acaricidas de formamida, los reguladores del crecimiento de ácaros, los acaricidas de organocloro, permetrina y organofosfato pertenecen todos a esta categoría. Los molusquicidas son plaguicidas utilizados para controlar los moluscos, tales como polillas, babosas y caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de plaguicida químico utilizado para matar nematodos parásitos (un filo de gusano). Un nematocida se obtiene a partir de la torta de semillas de nim; que es el residuo de las semillas de nim después de la extracción de aceite. El árbol de nim es conocido por varios nombres en el mundo, pero se cultivó por primera vez en la India desde la antigüedad.

Antimicrobianos

En los siguientes ejemplos, se dan antimicrobianos adecuados para composiciones agroquímicas según la presente invención. Desinfectantes bactericidas utilizados principalmente son los que aplican

30 cloro activo (es decir, hipocloritos, cloraminas, dicloroisocianurato y tricloroisocianurato, cloro húmedo, dióxido de cloro, etc.),

oxígeno activo (peróxidos tales como ácido peracético, persulfato potásico, perborato sódico, percarbonato sódico y perhidrato de urea),

yodo (yodopovidona (povidona-yodo, Betadine), solución de Lugol, tintura de yodo, tensioactivos no iónicos yodados),

35 alcoholes concentrados (principalmente etanol, 1-propanol, también llamado n-propanol, y 2-propanol, llamado isopropanol, y mezclas de los mismos; además, se utilizan 2-fenoxietanol y 1- y 2-fenoxipropanoles),

sustancias fenólicas (tales como fenol (también llamado "ácido carbólico"), cresoles (llamados "Lysole" en combinación con jabones potásicos líquidos), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como hexaclorofeno, triclosán, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, Dibromol y sales de los mismos),

40 tensioactivos catiónicos tales como algunos cationes de amonio cuaternario (tales como cloruro de benzalconio, bromuro o cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de didecildimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de bencetonio) y otros, compuestos no cuaternarios tales como clorhexidina, glucoprotamina, dihidrocloruro de octenidina, etc.),

oxidantes fuertes tales como ozono y soluciones de permanganato;

45 metales pesados y sus sales tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, óxido-cloruro de cobre, etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y medioambientalmente peligrosos y, por lo tanto, su utilización está fuertemente restringida o prohibida; además, también

50 ácidos fuertes concentrados apropiadamente (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluenosulfónico) y

álcalis (hidróxidos sódico, potásico y cálcico) entre pH < 1 o > 13, particularmente bajo temperaturas elevadas

(por encima de 60°C), destruyen las bacterias.

Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que se pueden usar en el cuerpo, la piel, las mucosas, las heridas y similares de seres humanos o animales), pocos de los desinfectantes mencionados anteriormente se pueden utilizar bajo condiciones apropiadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad para el hombre/animal). Entre ellos, son importantes

- 5
- Algunas preparaciones de cloro apropiadamente diluidas (p. ej. solución de Daquin, solución de hipoclorito sódico o potásico al 0,5%, ajustada hasta pH 7 - 8, o solución al 0,5 - 1% de bencenosulfocloramida sódica (cloramina B)),
 - Algunas preparaciones de yodo tales como yodopovidona en diversas formas galénicas (pomadas, soluciones, tiritas), en el pasado también solución de Lugol,
- 10
- peróxidos como soluciones de perhidrato de urea y soluciones tamponadas de ácido peracético al 0,1 - 0,25%,
 - alcoholes con o sin aditivos antisépticos, utilizados principalmente para antisepsia cutánea,
 - ácidos orgánicos débiles tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico,
 - algunos compuestos fenólicos tales como hexaclorofeno, triclosán y Dibromol, y
- 15
- compuestos activos catiónicamente tales como soluciones de benzalconio al 0,05 - 0,5%, clorhexidina al 0,5 - 4%, octenidina al 0,1 - 2%.

Los antibióticos bactericidas destruyen bacterias; los antibióticos bacteriostáticos solo frenan su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, como lo son las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicosídicos pueden actuar tanto de un modo bactericida (rompiendo el precursor de la pared celular conduciendo a la lisis) como de un modo bacteriostático (conectándose a la subunidad ribosómica 30s y reduciendo la fidelidad de la traducción conduciendo a una síntesis de proteína inexacta). Otros antibióticos bactericidas según la presente invención incluyen las fluoroquinolonas, los nitrofuranos, vancomicina, las monobactamas, cotrimoxazol y metronidazol. Principios activos preferidos son aquellos con un modo de acción sistémico o parcialmente sistémico, tales como por ejemplo azoxistrobina.

20

En general, los biocidas preferidos pertenecen a los grupos de herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas y promotores del crecimiento de las plantas, en particular que muestran un modo de acción sistémico o semisistémico y/o que tienen una solubilidad en agua de menos de 600 ppm. En particular, se prefieren glifosato, glufosinato, sus sales y derivados.

25

Componentes oleosos

30

En un número de caso es ventajoso añadir componentes oleosos (componente opcional c) a las composiciones biocidas a fin de apoyar el poder de emulsionamiento de los productos. Productos adecuados comprenden alcoholes de Guerbet basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₂ lineales con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados o ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₁₃ ramificados con alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, tales como, por ejemplo,

35

miristato de miristilo, palmitato de miristilo, estearato de miristilo, isoestearato de miristilo, oleato de miristilo, behenato de miristilo, erucato de miristilo, miristato de cetilo, palmitato de cetilo, estearato de cetilo, isoestearato de cetilo, oleato de cetilo, behenato de cetilo, erucato de cetilo, miristato de estearilo, palmitato de estearilo, estearato de estearilo, isoestearato de estearilo, oleato de estearilo, behenato de estearilo, erucato de estearilo, miristato de isoestearilo, palmitato de isoestearilo, estearato de isoestearilo, isoestearato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, behenato de isoestearilo, oleato de isoestearilo, miristato de oleílo, palmitato de oleílo, estearato de oleílo,

40

isoestearato de oleílo, oleato de oleílo, behenato de oleílo, erucato de oleílo, miristato de behenilo, palmitato de behenilo, estearato de behenilo, isoestearato de behenilo, oleato de behenilo, behenato de behenilo, erucato de behenilo, miristato de erucilo, palmitato de erucilo, estearato de erucilo, isoestearato de erucilo, oleato de erucilo, behenato de erucilo y erucato de erucilo. También son adecuados ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₂ lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol, ésteres de ácidos alquilhidroxicarboxílicos C₁₈-C₃₈ con alcoholes

45

grasos C₆-C₂₂ lineales o ramificados, en particular malato de dioctilo, ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados (tales como, por ejemplo, propilenglicol, dimerdol o trimertriol) y/o alcoholes de Guerbet, triglicéridos basados en ácidos grasos C₆-C₁₀, mezclas líquidas de mono-/di-/triglicéridos basadas en ácidos grasos C₆-C₁₈, ésteres de alcoholes grasos C₆-C₂₂ y/o alcoholes de Guerbet con ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₂ con alcoholes lineales

50

o ramificados que tienen de 1 a 22 átomos de carbono (Cetiol® B) o polioles que tienen de 2 a 10 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo, aceites vegetales, alcoholes primarios ramificados, ciclohexanos sustituidos, carbonatos de alcoholes grasos C₆-C₂₂ lineales y ramificados, tales como, por ejemplo, carbonato de dicaprilo

(Cetiol® CC), carbonatos de Guerbet, basados en alcoholes grasos que tienen de 6 a 18, preferiblemente de 8 a 10, átomos de carbono, ésteres de ácido benzoico con alcoholes C₆-C₂₂ lineales y/o ramificados (p. ej. Cetiol® AB), éteres dialquílicos simétricos o asimétricos lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono por grupo alquilo, tales como, por ejemplo, éter dicaprílico (Cetiol® OE), productos de apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con polioles, aceites silícónicos (ciclometiconas, clases meticónicas de silicona, etc.), hidrocarburos alifáticos o nafténicos, tales como, por ejemplo, escualano, escualeno o dialquilociclohexanos, y/o aceites minerales. Los componentes/codisolventes oleosos preferidos muestran una estructura de éster, preferiblemente adipatos (Cetiol® B, Agnique DiME 6), ésteres metílicos de aceites vegetales (Agnique® ME 18RDF, Agnique® ME 12C- F), ésteres alquílico (Agnique® Ae 3-2EH), todos productos disponibles en el mercado de Cognis GmbH.

Emulsionantes

En un número de casos, es ventajoso añadir emulsionantes (componente opcional d) a las composiciones biocidas a fin de apoyar la estabilidad de los productos. Un primer grupo preferido de emulsionantes abarca tensioactivos no iónicos, tales como, por ejemplo:

- 15 productos de adición de 2 a 30 moles de óxido de etileno y/o de 0 a 5 moles de óxido de propileno a alcoholes grasos C₈₋₂₂ lineales, a ácidos grasos C₁₂₋₂₂ y a alquilfenoles que contienen de 8 a 15 átomos de carbono en el grupo alquilo;
 - monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_{12/18} de productos de adición de 1 a 30 moles de óxido de etileno a glicerol;
- 20 mono- y diésteres glicerólicos y mono- y diésteres sorbitánicos de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen de 6 a 22 átomos de carbono y productos de adición de óxido de etileno de los mismos;
 - productos de adición de 15 a 60 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
 - ésteres poliólicos y, en particular, ésteres poliglicerólicos tales como, por ejemplo, polirricinoleato de poliglicerol, poli-12-hidroxiestearato de poliglicerol o dimerato-isoestearato de poliglicerol. También son adecuadas mezclas de compuestos de varias de estas clases;
- 25 productos de adición de 2 a 15 moles de óxido de etileno a aceite de ricino y/o aceite de ricino hidrogenado;
 - ésteres parciales basados en ácidos grasos C_{6/22} lineales, ramificados, insaturados o saturados, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico y glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes sacáricos (por ejemplo sorbitol), alquilglucósidos (por ejemplo metilglucósido, butilglucósido, laurilglucósido) y poliglucósidos (por ejemplo celulosa);
- 30 productos de alcoxilación de ésteres de sacarosa
 - fosfatos de mono-, di- y trialquilo y fosfatos de mono-, di- y/o tri-PEG-alquilo y sales de los mismos;
 - alcoholes de cera de madera;
 - copolímeros de polisiloxano/polialquil-poliéter y derivados correspondientes;
- 35 ésteres mixtos de pentaeritritol, ácidos grasos, ácido cítrico y alcohol graso y/o ésteres mixtos de ácidos grasos C₆₋₂₂, metilglucosa y polioles, preferiblemente glicerol o poliglicerol,
 - polialquilenglicoles y
 - carbonato de glicerol.
- 40 Los productos de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno a alcoholes grasos, ácidos grasos, alquilfenoles, mono- y diésteres de glicerólicos y mono- y diésteres sorbitánicos de ácidos grasos o a aceite de ricino son productos disponibles comercialmente conocidos. Son mezclas de homólogos de las que el grado medio de alcoxilación corresponde a la relación entre las cantidades de óxido de etileno y/u óxido de propileno y substrato con el que se lleva a cabo la reacción de adición. Los monoésteres y diésteres de ácidos grasos C_{12/18} de productos de adición de óxido de etileno a glicerol son conocidos como potenciadores de la capa lipídica para formulaciones
 - 45 cosméticas. Los emulsionantes preferidos se describen con más detalle como sigue:

Glicéridos parciales

Ejemplos típicos de glicéridos parciales adecuados son monoglicérido de ácido hidroxisteárico, diglicérido de ácido hidroxisteárico, monoglicérido de ácido isoesteárico, diglicérido de ácido isoesteárico, monoglicérido de ácido oleico, diglicérido de ácido oleico, monoglicérido de ácido ricinoleico, diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicérido de ácido linoleico, diglicérido de ácido linoleico, monoglicérido de ácido linolénico, diglicérido de ácido linolénico, monoglicérido de ácido erúxico, diglicérido de ácido erúxico, monoglicérido de ácido tartárico, diglicérido de ácido tartárico, monoglicérido de ácido cítrico, diglicérido de ácido cítrico, monoglicérido de ácido málico, diglicérido de ácido málico y mezclas industriales de los mismos que pueden contener todavía pequeñas cantidades de triglicérido procedentes del procedimiento de producción. También son adecuados productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno a los glicéridos parciales mencionados.

Ésteres de sorbitán

Ésteres de sorbitán adecuados son monoisoestearato de sorbitán, sesquisoestearato de sorbitán, diisoestearato de sorbitán, triisoestearato de sorbitán, monooleato de sorbitán, sesquioleato de sorbitán, dioleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoerucato de sorbitán, sesquierucato de sorbitán, dierucato de sorbitán, trierucato de sorbitán, monoricinoleato de sorbitán, sesquiricinoleato de sorbitán, diricinoleato de sorbitán, triricinoleato de sorbitán, monohidroxistearato de sorbitán, sesquihidroxistearato de sorbitán, dihidroxistearato de sorbitán, trihidroxistearato de sorbitán, monotartrato de sorbitán, sesquitartrato de sorbitán, ditartrato de sorbitán, tritartrato de sorbitán, monocitrato de sorbitán, sesquicitrato de sorbitán, dicitrato de sorbitán, tricitrato de sorbitán, monomaleato de sorbitán, sesquimaleato de sorbitán, dimaleato de sorbitán, trimaleato de sorbitán y mezclas industriales de los mismos. También son adecuados productos de adición de 1 a 30, y preferiblemente de 5 a 10, moles de óxido de etileno a los ésteres de sorbitán mencionados.

Ésteres poliglicerólicos

Ejemplos típicos de ésteres poliglicerólicos adecuados son dipolihidroxistearato de poliglicerilo-2 (Dehymuls® PGPH), diisoestearato de poliglicerina-3 (Lameform® TGI), isoestearato de poliglicerilo-4 (Isolan® GI 34), oleato de poliglicerilo-3, diisoestearato de diisoestearoilo-poliglicerilo-3 (Isolan® PDI), diestearato de poliglicerilo-3-metilglucosa (Tego Care® 450), cera de abeja poliglicerílica-3 (Cera Bellina®), caprato de poliglicerilo-4 (Polyglycerol Caprate T2010/90), poligliceril-3-cetil-éter (Chimexane® NL), diestearato de poliglicerilo-3 (Cremophor® GS 32) y poliricinoleato de poliglicerilo (Admul® WOL 1403), dimerato-isoestearato de poliglicerilo y mezclas de los mismos. Ejemplos de otros ésteres poliólicos adecuados son los mono-, di- y triésteres de trimetilolpropano o pentaeritritol con ácido láurico, ácido graso de coco, ácido graso de sebo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido behénico y similares, que opcionalmente se han hecho reaccionar con de 1 a 30 moles de óxido de etileno.

Alqu(en)il-oligoglicósidos

Los alquil- o alquenil-oligoglicósidos que también representan emulsionantes preferidos se pueden derivar de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono, preferiblemente glucosa. Según esto, los alquil- y/o alquenil-oligoglicósidos preferidos son alquil- o alquenil-oligoglicósidos. Estos materiales también se conocen genéricamente como "alquil-poliglicósidos" (APG). Los alqu(en)il-oligoglicósidos según la invención corresponden a la fórmula (II):



en la que R^5 es un radical alquilo o alquenilo que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad sacárica que tiene 5 o 6 átomos de carbono y p es un número de 1 a 10. El índice p en la fórmula general (II) indica el grado de oligomerización (grado DP), es decir la distribución de mono- y oligoglicósidos, y es un número de 1 a 10. Mientras que p en un compuesto dado siempre debe ser un número entero y, sobre todo, puede asumir un valor de 1 a 6, el valor p para un cierto alquil-oligoglicósido es una cantidad calculada analíticamente determinada que es principalmente un número fraccionado. Se utilizan preferiblemente alqu(en)il-oligoglicósidos que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Alqu(en)il-oligoglicósidos que tienen un grado de oligomerización por debajo de 1,8 y, más particularmente, entre 1,4 y 1,7, se prefieren desde el punto de vista de la aplicación. El radical alquilo o alquenilo R^5 se puede derivar de alcoholes primarios que contienen de 4 a 22 y preferiblemente de 8 a 16 átomos de carbono. Ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behénico, alcohol erucílico y mezclas industriales de los mismos tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos industriales o en la hidrogenación de aldehídos procedentes de la síntesis oxo de Roelen. Se prefieren alquil-oligoglicósidos basados en alcohol de aceite de coco C_8 - C_{16} hidrogenado que tiene un DP de 1 a 3. También son adecuados productos de alcoxilación de alquil-oligoglicósidos, por ejemplo aductos de 1 a 10 moles de óxido de etileno y/o 1 a 5 moles de óxido de propileno a alquil(C_8 - C_{10} o C_{12} -

C₁₈)-oligoglucósido que tiene un DP entre 1,2 y 1,4.

Emulsionantes variados

Emulsionantes aniónicos típicos son ácidos grasos C₁₂₋₂₂ alifáticos tales como ácido palmítico, ácido esteárico o ácido behénico, por ejemplo, y ácidos dicarboxílicos C₁₂₋₂₂ tales como ácido acelaico o ácido sebáico, por ejemplo. Otros emulsionantes adecuados son tensioactivos de ion dipolar. Los tensioactivos de ion dipolar son compuestos de superficie que contienen al menos un grupo amonio cuaternario y al menos un grupo carboxilato y uno sulfonato en la molécula. Tensioactivos de ion dipolar particularmente adecuados son las llamadas betaínas tales como los glicinatos de N-alkil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoalquildimetilamonio, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamonio, por ejemplo glicinato de cocoacilaminopropildimetilamonio, y 2-alkil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolininas que contienen de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo o acilo, y glicinato de cocoacilaminoethylhidroxietilcarboximetilo. Se prefiere particularmente el derivado de amida de ácido graso conocido bajo el nombre CTFA de cocamidopropilbetaína. Los tensioactivos anfólicos también son emulsionantes adecuados. Los tensioactivos anfólicos son compuestos de superficie que, además de un grupo alquilo o acilo C_{8/18}, contienen al menos un grupo amino libre y al menos un grupo -COOH- o -SO₃H- en la molécula y que son capaces de formar sales internas. Ejemplos de tensioactivos anfólicos adecuados son N-alkilglicinas, ácidos N-alkilpropiónicos, ácidos N-alkilaminobutíricos, ácidos N-alkiliminodipropiónicos, N-hidroxiethyl-N-alkilamidopropilglicinas, N-alkilaurinas, N-alkilsarcosinas, ácidos 2-alkilaminopropiónicos y ácidos alkilaminoacéticos que contienen alrededor de 8 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Tensioactivos anfólicos particularmente preferidos son aminopropionato de N-cocoalquilo, aminopropionato de cocoacilaminoethyl y acil(C_{12/18})-sarcosina.

Disolventes

Disolventes adecuados abarcan agua y polioles, tales como glicerol, etilenglicol o propilenglicol, preferentemente disolventes menos polares tales como 1-metilpirrolidin-2-ona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos tales como carbonato de dietilo, ésteres, p. ej. lactato de 2-etilhexilo, cetonas tales como ciclohexanona, lo más preferentemente disolventes apolares tales como dimetilamidas de ácido graso, otras amidas, p. ej. N,N-dimetilformamida, xileno o destilados comerciales como Solvesso 100, 150 o 200.

Formulaciones

Las formulaciones adecuadas abarcan formulaciones líquidas y sólidas, p. ej. SL y WG, respectivamente (véase Pesticide Manual, ibid., p. 1231 para los detalles acerca de los tipos de formulación), preferentemente las que contienen una fase no polar, p. ej. EW, SE, OD, lo más preferentemente EC y SC.

Composiciones agrícolas

Típicamente, las composiciones agrícolas abarcadas por la presente invención comprenden

- (a) aproximadamente de 0,1 a 50, preferiblemente aproximadamente de 1 a 30 y más preferiblemente de 5 a 30% en peso de productos de alcoxilación según la fórmula general (I),
- (b) aproximadamente de 20 a 99,9, preferiblemente aproximadamente de 30 a 80 y más preferiblemente de 40 a 60% en peso de biocidas,
- (c) de 0 a aproximadamente 20, preferiblemente aproximadamente de 1 a 10% en peso de componentes oleosos,
- (d) de 0 a aproximadamente 10, preferiblemente aproximadamente de 1 a 5% en peso de emulsionantes, y
- (e) de 0 a aproximadamente 50, preferiblemente aproximadamente de 5 a 35% en peso de disolventes

a condición de que las cantidades sumen 100% en peso.

Aplicación industrial

Otra realización de la presente invención se refiere a un método para tratar plantas, en el que una composición como la reivindicada anteriormente se pulveriza sobre las plantas o sobre el entorno inmediato de las plantas, o alternativamente un método para tratar semillas, en el que una composición como la reivindicada anteriormente se utiliza como un revestimiento para semillas, que se caracteriza porque el biocida es un insecticida, acaricida, fungicida, nematocida o raticida.

Realizaciones adicionales de la presente invención se refiere a la utilización de los productos de alcoxilación según la fórmula general (I)

○ como aditivo o adyuvante incorporado ("built-in"), es decir parte de un concentrado que se va a diluir con agua antes de una aplicación al cultivo elegido, o

5 ○ como un adyuvante o aditivo de mezcla extemporánea ("tank-mix"), es decir adición separada de una formulación plaguicida al tanque de pulverización, o

○ también se pueden comercializar como diluciones listas para utilizar.

Ejemplos

Experimentos en invernadero

10 **Ejemplos 1 a 5, Ejemplos comparativos C1 a C17**

Se probó Opus SC125 (epoxiconazol) para controlar mildiú polvoriento en cebada (BPM) en un experimento curativo en invernadero, Amistar SC 250 (azoxistrobina) en un experimento protector. En cada caso, la cebada se cultivó en macetas durante tres semanas.

Experimento curativo con Opus:

15 La inoculación de las hojas con mildiú polvoriento (*Blumeria graminis* f. sp. *hordei*) se realizó 2 días antes de la aplicación para probar la acción curativa de Opus. Desde el tallo, se cortaron segmentos foliares con una longitud de 10 cm utilizando la hoja bandera (F) y la 2ª hoja (F-1). En total, 15 hojas de cada una se pusieron sobre agar de bencimidazol. La concentración de Opus para la aplicación foliar era 10 g/ha. La determinación 14 días después del tratamiento (14 DAT) de la eficacia contra el mildiú polvoriento se realizó contando las pústulas de mildiú por hoja en
20 una longitud de 7 cm.

Experimento protector con Amistar:

5 h después de la aplicación, se cortaron segmentos foliares con una longitud de 7 cm desde el tallo. 13 hojas de la hoja F y F-1 se pusieron sobre agar. Después de la inoculación, el tiempo de incubación era 10 d.

25 Todos los productos de alcoxilación se probaron en una dosis de 50 ml/ha. Se utilizaron dos alcoholes oleílicos de calidad industrial diferentes como materiales de partida: alcohol oleílico que tenía un índice de yodo (IV) de 55 (que comprendía aproximadamente 40% en peso de especie saturada) y alcohol oleílico que tenía un índice de yodo de 95 (que comprendía aproximadamente 5% en peso de especie saturada). Los resultados se reflejan en las siguientes Tablas 1 y 2. Los Ejemplos 1 a 5 ilustran la invención, los ejemplos C1 a C17 se muestran para comparación.

30

Tabla 1

Acción curativa de productos de alcoxilación con Opus SC 125 para controlar BPM		
Ejemplo	Aditivos	Grado de infección por mildiú polvoriento [%]
Control	Ninguno	50
1	Oleil+20EO+acetato (IV = 55)	23
2	Oleil+20EO+acetato (IV = 95)	41
C1	Oleil+2EO (IV = 55)	46
C2	Oleil+5EO (IV = 55)	43
C3	Oleil+20EO (IV = 55)	39
C4	Oleil+3EO (IV = 95)	48
C5	Oleil+5EO (IV = 95)	48
C6	Oleil+10EO (IV = 95)	46
C7	Oleil+10EO+butilo (IV = 95)	43
C8	Oleil+4EO+16PO (IV = 95)	48
C9	Oleil+20EO+butil (IV = 95)	45
C10	Oleil+20EO+metilo (IV = 95)	52

- 5 La Tabla 1 da el grado de infección más bajo de mildiús polvorientos en cebada con el ejemplo 1, es decir productos según la presente invención.

Tabla 2

Acción protectora de productos de alcoxilación con Amistar SC 250 para controlar BPM		
Ejemplo	Aditivos	Grado de infección por mildiú polvoriento [%]
Control	Ninguno	40
3	Oleil+20EO+acetato (IV = 55)	5
4	Oleil+20EO+acetato (IV = 95)	21
5	Oleil+20EO+1BO (IV = 95)	17
C11	Oleil+2EO (IV = 55)	35
C12	Oleil+5EO (IV = 55)	24
C13	Oleil+20EO (IV = 55)	30
C14	Oleil+3EO (IV = 95)	35
C15	Oleil+10EO+butilo (IV =95)	40
C16	Oleil+4EO+16PO (IV =95)	24
C17	Oleil+20EO+butilo (IV =95)	25

5 Según se muestra en la Tabla 2, el grado de infección más bajo se determinaba con los ejemplos 3-5, es decir productos según la presente invención.

Tensión Superficial

Ejemplos 6 a 8, Ejemplos comparativos C18 a C22

10 Definición de "cuasiestática": La tensión superficial estática o en equilibrio en una superficie de contacto aire-líquido se puede determinar mediante el método del anillo de Du Nouÿ, la placa de Wilhelmy, etc. Cuando va a medir polímeros, los subproductos con bajo peso molecular pueden crear aglomerados en la superficie y conducir a artefactos que sugieren tensiones superficiales muy bajas. Para evitar tales problemas, es útil un método dinámico, pero la frecuencia se reduce hasta 0,1 Hz o menos, de ese modo suficientemente cerca de las condiciones de equilibrio. El potencial de espumación se probó con el medidor de espuma de SITA R-2000, disponible de SITA Messtechnik GmbH, Gostritzer Str. 61-63, 01217 Dresde, Alemania, a una concentración acuosa de 0,1% en agua CIPAC D. La tensión superficial dinámica se determinó con el Krüss Bubble Pressure Tensiometer BP2, disponible de Krüss GmbH, Borsteler Chaussee 85-99, 22453 Hamburgo, Alemania, con una frecuencia de burbujeo de 0,1 Hz, 15 a 20°C, y a una concentración acuosa de 0,25%. Los ángulos de contacto se probaron al 0,25% sobre Parafilm con Krüss DSA 100. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Potencial de espumación, ángulo de contacto y tensión superficial				
Ejemplo	Aditivos	Altura de espuma después de 1 min [cm]	Ángulo de contacto [° sobre Parafilm]	Tensión superficial [mN/m]
Control	Ninguno	-		73
5	Oleil+10EO+acetato (IV = 95)	150	58	39
6	Oleil+20EO+acetato (IV = 55)	-	70	44
7	Oleil+20EO+acetato (IV = 95)	120	76	44
9	Oleil+20EO+1BO (IV = 95)	160	73	44
C18	Oleil+5EO (IV =55)	190	71	51
C19	Oleil+20EO (IV = 95)	170	75	44
C20	Oleil+10EO+butilo (IV = 95)	93	-	34
C21	Oleil+4EO+16PO (IV = 95)	-	67	41
C22	C22 Oleil+20EO+butilo (IV = 95)	160	69	39

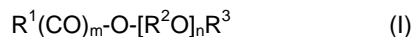
5 En comparación con el ejemplo C19, que se considera una cota, el potencial de espumación dentro de una serie de homólogos puede estar influenciado por la protección extrema del grupo hidroxilo terminal: Añadir un grupo extremo butilo o utilizar óxido de butileno como grupo terminal reduce la espuma ligeramente, sin embargo, la mayor reducción se observa con un grupo extremo acilo (ejemplo 7). Dentro de una serie de homólogos, es decir todos los alcoholes oleílicos con 20 EO y IV=95, los productos protegidos en el extremo C20 y C22 dan la tensión superficial más baja, es decir por debajo de 40 mN/m. Claramente, el menor ángulo de contacto se determinaba con el ejemplo 5. Los hallazgos del ejemplo 6 son comparables con C21 y C22.

Conclusión

15 Las pruebas biológicas se diseñaron para diferenciar entre dos modos de acción, es decir un modo protector con Amistar (azoxistrobina) y un modo curativo con Opus (epoxiconazol). Puesto que Oleil+20EO+acetato (IV = 55) daba en ambas pruebas las mayores mejoras de comportamiento, muestra cuán versátiles son los productos de las presentes invenciones. En ambos casos, el humedecimiento del sustrato, p. ej. las hojas, es de crucial importancia. Sorprendentemente, los productos con extremos protegidos con acetilo muestran ángulos de contacto bajos. Para una buena penetración, una tensión superficial cuasiestática baja es una buena indicación del comportamiento. A este respecto, los productos de las presentes invenciones no ofrecen problemas especiales. No obstante, un experto en la técnica no habría esperado un comportamiento biológico superior por los ángulos de contacto y las tensiones superficiales dados. Adicionalmente, la protección en el extremo con un grupo acilo reduce el potencial de espumación en comparación con el precursor, es decir, que tiene un grupo hidroxilo terminal.

REIVINDICACIONES

1. Composiciones agroquímicas que comprenden productos de alcoxilación según la fórmula general (I)



- 5
- en la que
 - R¹ es un radical hidrocarbilo insaturado, lineal o ramificado, opcionalmente funcionalizado con hidroxilo, que contiene de 8 a 22 átomos de carbono,
 - R² significa un grupo etileno, propileno o butileno o sus mezclas,
 - R³ significa hidrógeno o un grupo acilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- 10
- m es 0 o 1,
 - n indica un número entero entre 3 y 100,

a condición de que

(i) en caso de que R³ indique un grupo acilo, R² sea etileno, propileno o sus mezclas, y

15 (ii) en caso de que R³ indique hidrógeno, R² sea etileno, propileno, butileno o sus mezclas, con tal de que el grupo terminal represente una unidad de óxido de butileno.

2. Composiciones según la reivindicación 1, caracterizadas porque R¹ representa un radical oleílico y m es cero.

3. Composiciones según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizadas porque R³ representa un grupo acilo que tiene 2, 3 u 8 átomos de carbono.

20 4. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 3, caracterizadas porque n indica un número entero entre 5 y 30.

5. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, caracterizadas porque comprenden biocidas.

25 6. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, caracterizadas porque comprenden biocidas seleccionados del grupo que consiste en herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas y promotores del crecimiento de las plantas.

7. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, caracterizadas porque comprenden biocidas seleccionados de los que tienen un modo de acción sistémico o semisistémico.

8. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, caracterizadas porque comprenden biocidas que tienen una solubilidad en agua de menos de 600 ppm.

30 9. Composiciones según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, caracterizadas porque comprenden

(a) de 0,1 a 50% en peso de productos de alcoxilación según la fórmula general (I),

(b) de 20 a 99,9% en peso de biocidas,

(c) de 0 a 20% en peso de componentes oleosos,

(d) de 0 a 10% en peso de emulsionantes y

35 (e) de 0 a 50% en peso de disolventes

a condición de que las cantidades sumen 100% en peso.

10. Un método para tratar plantas, en el que una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9 se pulveriza sobre las plantas o sobre el entorno inmediato de las plantas.

5 11. Un método para tratar semillas, en el que una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9 se utiliza como un revestimiento para semillas, caracterizado porque dicho biocida se selecciona del grupo que consiste en insecticidas, acaricidas, fungicidas, nematocidas y raticidas.

12. Utilización de productos de alcoxilación según la reivindicación 1 como adyuvantes para elaborar composiciones agrícolas.

13. Utilización de productos de alcoxilación según la reivindicación 12 como aditivos de mezcla extemporánea para elaborar composiciones agrícolas.