

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 648**

51 Int. Cl.:

A01P 3/00 (2006.01)

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 47/36 (2006.01)

A01N 47/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2009 E 09796954 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2387318**

54 Título: **Composiciones de agentes auxiliares agroquímicos**

30 Prioridad:

23.12.2008 US 140429 P

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

27.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FLEUTE-SCHLACHTER, INGO;
MERLET, STÉPHANIE;
BALBAUF, KLAUS JÜRGEN;
MAINX, HANS-GEORG y
ABRIBAT, BENOIT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 536 648 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 de agentes auxiliares agroquímicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al área de la agricultura y se refiere a nuevas composiciones de agentes auxiliares que comprenden tensioactivos no iónicos y jabones.

Antecedentes de la invención

10 El mercado de la protección a los cultivos representa un valor total de aproximadamente 22.000 millones de euros anuales. La mayoría de los biocidas se formulan con adyuvantes (también conocidos como potenciadores) para maximizar su eficacia para cumplir varias funciones. Un adyuvante debe proporcionar una buena humectación de la superficie de la hoja, facilitar la penetración foliar del biocida bajo una amplia gama de condiciones climáticas y potenciar, o al menos no inhibir, la translocación del biocida, en particular del herbicida, hacia el interior de la planta. Además, no debe producir efectos fitotóxicos cuando se emplea sobre cultivos resistentes específicos.

15 El uso de aceites vegetales etoxilados como aditivos para formulaciones de biocidas y de protección de plantas representa un estado de la técnica muy conocido. Una de las primeras referencias que describió a los triglicéridos etoxilados para este fin fue una publicación abierta al público de la antigua República Democrática Alemana DD 268147 A1. En este contexto, también se puede mencionar la solicitud de patente internacional WO 98/009518 A1 (Cognis) que divulga una composición agrícola que comprende un vehículo líquido y una mezcla emulgente que consiste en poliglucósidos de alquilo y ácidos grasos. En las dos solicitudes alemanas DE 100 00 320 A1 y DE 100 20 18 159 A1 (ambas de Cognis) se divulgan composiciones que comprenden ciertos herbicidas de contacto y ácidos grasos o alcoholes grasos etoxilados. La patente europea EP 0804241 B1 (SEPPIC) se refiere a triglicéridos y ésteres de ácidos grasos etoxilados y a su uso como sistemas autoemulgentes para fabricar composiciones agrícolas. El documento US 4.681.900 describe un activador de biocida que es un producto preparado añadiendo óxido de propileno, solo o junto con óxido de etileno, a una mezcla de un triglicérido de ácido graso y un alcohol polihidroxiílico bajo condiciones que son eficaces para provocar la polimerización por adición. El documento WO 25 2002/069705 A1 describe el uso de compuestos de fórmula $RO-(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-R'$, en la que RO representa un componente de alcohol seleccionado del grupo de alcoholes monovalentes saturados o insaturados lineales o ramificados que comprenden entre 1 y 6 átomos de C o polioles que comprenden entre 2 y 12 átomos de C y entre 2 y 6 grupos hidroxilo, R' representa hidrógeno y/o un grupo éster CO-R'', en el que R'' indica un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende entre 5 y 29 átomos de C, m es un número entre 1 y 10, y n es igual a cero o es un número entre 1 y 40 y/o al uso de glicósidos de alquilo como adyuvantes toxicológicamente seguros para plaguicidas que contienen material biológico. El documento EP 1 045 021 divulga una composición que comprende una mezcla de mono-, di- y triglicéridos alcoxilados y glicerina, y su uso como tensioactivo o cotensioactivo en composiciones detergentes.

35 Aunque en el mercado están disponibles diversos tipos de biocidas y también un enorme número de aditivos, tales como adyuvantes, emulgentes, solubilizantes y similares, existe un deseo constante de desarrollar nuevos agentes auxiliares que aumenten la velocidad de penetración de los compuestos activos hacia las hojas de las plantas que se van a proteger y que mejoren la capacidad de los compuestos activos para luchar contra diferentes microorganismos, en especial todos los tipos de hongos. Un objeto de la presente invención es satisfacer estas necesidades del mercado.

Descripción detallada de la invención

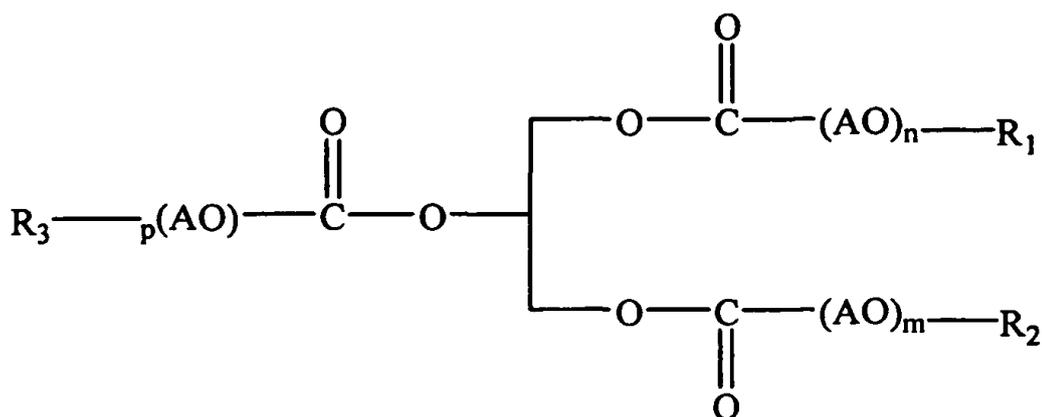
40 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de agentes auxiliares agroquímicos, que comprenden:

- (a) ésteres de poliol alcoxilado;
- (b) oligoglicósidos de alqu(en)ilo opcionalmente alcoxilados;
- (c) ácidos grasos o sus sales.

45 Se ha observado que las mezclas que comprenden ésteres de poliol alcoxilado, oligoglicósidos de alqu(en)ilo opcionalmente alcoxilados y ácidos grasos o sus sales aumentan la eficacia de diversos tipos de biocidas, concretamente fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento vegetal. Aunque desde hace un tiempo se sabe que los triglicéridos alcoxilados, por ejemplo, estimulan la penetración de biocidas sistémicos en las hojas, ahora se ha descubierto, de modo sorprendente, que la adición de glicósidos y ácidos grasos a estos tensioactivos conocidos no solo aumenta la velocidad de penetración hacia el interior de las hojas en general, sino que también permite la penetración a través de las paredes celulares de los hongos.

Ésteres de poliol alcoxilado

Los ésteres de poliol alcoxilado (componente a) representan la parte principal de la composición del agente auxiliar. Estos ésteres pueden derivarse del trimetilolpropano, pentaeritrol o, preferiblemente, del glicerol. Los ésteres según la presente invención incluyen ésteres totales y parciales. Por ejemplo, los ésteres de glicerol alcoxilados adecuados incluyen mono-, di- y triglicéridos alcoxilados y sus mezclas. Los triglicéridos alcoxilados (o aceites vegetales alcoxilados, un sinónimo) representan, con mucho, los compuestos más preferidos y



(I)

generalmente tienen la siguiente fórmula general (I)

en la que R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan restos alquilo y/o hidroxialquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 5 a 21, preferiblemente de 11 a 17 átomos de carbono; n , m y p , independientemente entre sí, significan 0 o números enteros de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 30, y los más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15, con la condición de que la suma ($m+n+p$) sea diferente de cero; y AO representa una unidad de etilenglicol o propilenglicol. En una realización preferida, dichos ésteres de glicerol alcoxilado se derivan del aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol o aceite de linaza, aunque otros aceites vegetales que no se mencionan en la presente también son una base adecuada para los componentes.

La alcoxilación de los ésteres de poliol se realiza según procedimientos convencionales conocidos en la química orgánica. Generalmente, el óxido de etileno, el óxido de propileno o sus mezclas se añaden a los ésteres en presencia de un catalizador alcalino. Puesto que la alcoxilación representa una reacción estadística, los productos de la reacción muestran una distribución de homólogos que tienen diferentes grados de alcoxilación. En este contexto debe resultar evidente que un grado de alcoxilación concreto siempre representa un valor promedio. Es posible controlar la alcoxilación seleccionando un catalizador adecuado para obtener una distribución ancha o estrecha de homólogos. No obstante, ambos tipos de productos son adecuados, aunque un alcoxilado que tenga un grado menor de alcoxilación pero una distribución más ancha de homólogos puede mostrar un comportamiento similar a otro alcoxilado que tenga un grado mayor de alcoxilación pero una distribución más estrecha de homólogos. También es posible emplear productos mixtos que comprendan unidades de óxido de etileno y óxido de propileno, en bloques o aleatorizados. Sin embargo, la especie más preferida son los aductos de aproximadamente 10 moles de óxido de etileno con aceite de soja, aceite de colza o aceite de linaza. También es posible definir los ésteres de poliol alcoxilado en general, y los glicéridos alcoxilados en particular, mediante su valor de HLB, que puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$\text{HLB} = 20 [1 - \text{S}/\text{A}]$$

en la que "S" significa el número de saponificación del éster alcoxilado (según NFT 60206), y "A" representa el número de ácido del ácido utilizado para la esterificación (según NFT 60204). Los ésteres de poliol alcoxilado preferidos muestran unos valores de HLB en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, y preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10.

35 Oligoglicósidos de alqu(en)ilo y sus productos de alcoxilación

Los oligoglicósidos de alquilo o alquenilo (componente b1) que pueden emplearse en las composiciones según la invención como componente (II) pueden derivarse de aldosas o cetosas que contienen 5 o 6 átomos de carbono,

preferiblemente glucosa. Por consiguiente, los oligoglicósidos de alquilo y/o alqueno preferidos son oligoglucósidos de alquilo o alqueno. Estos materiales también se conocen genéricamente como poliglicósidos de alquilo (APG). Los oligoglucósidos de alqu(en)ilo según la invención se corresponden con la fórmula (II):



5 en la que R^4 es un radical alquilo o alqueno que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, G es una unidad de azúcar 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 tomar un valor de 1 a 6, el valor p para un oligoglicósido de alquilo concreto es una cantidad calculada determinada de modo analítico que es principalmente un número fraccionario. Preferiblemente se emplean oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado medio de oligomerización p de 1,1 a 3,0. Desde el punto de vista de la aplicabilidad, se prefieren los oligoglucósidos de alqu(en)ilo que tienen un grado de oligomerización menor que 1,7 y, más en concreto, entre 1,2 y 1,4.

15 El radical alquilo o alqueno R^4 puede derivarse de alcoholes primarios que contienen de 4 a 22, y preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos típicos son butanol, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol cáprico, alcohol undecílico, alcohol laurílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmítico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol pet-roselinílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y sus mezclas técnicas, tales como las que se forman, por ejemplo, en la hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos técnicos o en la hidrogenación de aldehídos de la síntesis de oxo de Roelen. Se prefieren los oligoglucósidos de alquilo basados en alcoholes grasos $C_{8/10}$ de cadena corta o los alcoholes de aceite de coco $C_{8/18}$ hidrogenados que tienen un DP de 1 a 3.

20 Las alternativas adecuadas en lugar de dichos oligoglicósidos de alqu(en)ilo son sus productos de la alcoxilación (componente b2). Estos tensioactivos se obtienen añadiendo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, y más preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 moles de óxido de etileno (EO) y/u óxido de propileno (PO) (en bloques o aleatorios) a los grupos hidroxilo libres del cuerpo del glicósido. Se prefieren particularmente los aductos de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 moles de EO y/o PO con oligoglucósidos de alquilo $C_{8/10}$ o $C_{12/14}$, respectivamente. Por lo que se refiere a la fabricación de estos tensioactivos, se hace referencia al documento EP 1716163 B1 (Cognis) que describe un procedimiento de producción adecuado.

30 Ácidos grasos y sus sales

Los ácidos grasos y sus sales (componente c) mejoran el comportamiento y la estabilidad de la formulación. Generalmente siguen la fórmula general (III):



35 en la que R^5CO representa un radical acilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 6 a 22, preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, y X significa hidrógeno o un metal alcalino. Los ejemplos adecuados son ácido caprónico, ácido caprílico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido lineoleico, ácido linoleico conjugado, ácido linoléico, ácido araquidónico, ácido gadoleínico, ácido behénico, ácido erucílico y sus mezclas técnicas, tales como, por ejemplo, ácido graso de coco, ácido graso de sebo o, preferiblemente, ácido graso de tall oil. En lugar de estos ácidos se pueden utilizar los respectivos jabones de sodio o potasio.

40 Composiciones de agentes auxiliares

En una realización preferida, las composiciones de agentes auxiliares según la presente invención pueden comprender:

45 (a) de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, preferiblemente de aproximadamente 70% a aproximadamente 80% en p/p de ésteres de poliol alcoxilado,

(b) de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente 12% en p/p de oligoglicósidos de alqu(en)ilo opcionalmente alcoxilados;

(c) de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%, preferiblemente de aproximadamente 7% a aproximadamente 12% en p/p de ácidos grasos o sus sales,

50 bajo las condiciones en las que los valores suman, opcionalmente junto con el agua, hasta 100% en p/p.

Aplicación industrial

Composiciones de agroquímicos

Otro objeto de la presente invención se refiere a composiciones de agroquímicos que comprenden:

- (a) ésteres de poliol alcoxilado;
- 5 (b) oligoglicósidos de alqu(en)ilo opcionalmente alcoxilados;
- (c) ácidos grasos o sus sales, y
- (d) biocidas.

10 Generalmente, dichas composiciones de agentes auxiliares agroquímicos que comprenden los componentes (a), (b) y (c) se colocan en las disoluciones acuosas formadas y se disuelven en ellas los respectivos biocidas. Según las necesidades del usuario, los concentrados así obtenidos (que comprenden generalmente hasta 40% en p/p de biocidas) se diluyen in situ hasta una composición lista para usar que muestre una concentración de biocida de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1% en p/p.

Biocidas

15 Un biocida en el contexto de la presente invención es un agente de protección de plantas, más en concreto una sustancia química capaz de matar diferentes formas de organismos vivos, que se emplea en campos como la medicina, la agricultura, la silvicultura, y el control de mosquitos. También dentro del grupo de los biocidas se encuentran los denominados reguladores del crecimiento. Normalmente, los biocidas se dividen en dos subgrupos:

- plaguicidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, algicidas, molusquicidas, miticidas y rodenticidas, y
- 20 - antimicrobianos, que incluyen germicidas, antibióticos, antibacterianos, antiviricos, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

Los biocidas también pueden añadirse a otros materiales (generalmente líquidos) para proteger al material frente a la infestación y el crecimiento biológico. Por ejemplo, ciertos tipos de compuestos de amonio cuaternario (quats) pueden añadirse a sistemas de agua de piscinas o de aguas industriales para que actúen como algicidas, protegiendo al agua frente a la infestación y al crecimiento de algas.

25 Plaguicidas

La U.S Environmental Protection Agency (EPA) define un plaguicida como "cualquier sustancia o mezcla de sustancias previstas para 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) empleado contra plagas que incluyen insectos, patógenos vegetales, hierbas adventicias, moluscos, aves, mamíferos, peces, nemátodos (lombrices) y microbios que compiten con el ser humano por el alimento, destruyen propiedades, propagan enfermedades o son molestos. En los siguientes ejemplos, se indican plaguicidas adecuados para las composiciones de agroquímicos según la presente invención.

35 **Fungicidas.** Un fungicida es uno de los tres procedimientos principales de control de plagas, en este caso el control químico de hongos. Los fungicidas son compuestos químicos empleados para evitar la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se emplean para luchar contra infecciones fúngicas. Los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos. Un fungicida de contacto mata a los hongos cuando se pulveriza sobre su superficie. Un fungicida sistémico debe ser absorbido por el hongo antes de que el hongo muera. Los ejemplos de fungicidas adecuados según la presente invención incluyen las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-fenilmercurioxiquinolina, acibenzolar, fungicidas de acilaminoácidos, acipetacs, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifáticos, alcohol alílico, fungicidas de amida, ampropilfos, anilazina, fungicidas de anilida, fungicidas antibioticos, fungicidas aromáticos, aureofungina, azaconazol, azitiramo, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxilo, benalaxilo-M, benodanilo, benomilo, benquinox, bentalurona, bentiavalicarb, cloruro de benzalconio, benzamacrilo, fungicidas de benzamida, benzamorf, fungicidas de benzanilida, fungicidas de benzimidazol, fungicidas de precursores del benzimidazol, fungicidas de benzimidazolilcarbamato, ácido benzohidroxámico, fungicidas de benzotiazol, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bitionol, blasticidina-S, mezcla de Burdeos, boscalida, fungicidas de difenilo enlazados, bromuconazol, bupirimato, mezcla de Borgoña, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captano, fungicidas de carbamato, carbamorf, fungicidas de carbanilato, carbendazimo, carboxina, carpropamid, carvona, mezcla de Cheshunt, quinometionato, clobentiazona, cloraniformetano, cloranilo, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climbazol,

clotrimazol, fungicidas de conazol, fungicidas de conazol (imidazoles), fungicidas de conazol (triazoles), acetato de cobre(II), carbonato de cobre(II) básico, fungicidas de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre(II), sulfato de cobre básico, cromiato de cinc y cobre, cresol, cufraneb, cuprobamo, óxido cuproso, ciazofamida, ciclafuramida, fungicidas de ditiocarbamato cíclico, cicloheximida,

5 ciflufenamida, cimoxanilo, cipendazol, ciproconazol, ciprodinilo, dazometo, DBCP, debacarb, decafentina, ácido deshidroacético, fungicidas de dicarboximida, diclofluanida, diclona, diclorofeno, diclorofenilo, fungicidas de dicarboximida, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, diclorano, dietofencarb, pirocarbonato de dietilo, difenoconazol, diflumentorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol,

10 dinobutona, dinocap, dinocetona, dinopentona, dinosulfona, dinoterbona, difenilamina, dipiritiona, disulfiramo, ditalimfos, ditianona, fungicidas de ditiocarbamato, DNOC, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINE, drazoxolona, edifenfos, epoxiconazol, etaconazol, etemo, etaboxamo, etirimol, etoxiquina, mercaptida de 2,3-dihidroxipropiletilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulfa, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuramo,

15 fenhexamida, fenitropano, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbamo, ferimzona, fluzinamo, fludioxonilo, flumetover, flumorf, fluopicblida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpiro, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafeno, himexazol, imazalilo, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminoctadina,

20 fungicidas inorgánicos, fungicidas de mercurio inorgánico, yodometano, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, isovalediona, kasugamicina, kresoxim-metilo, azufre de lima, mancopper, mancozeb, maneb, mebenilo, mecarbinzida, mepanipirimo, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxilo-M, metamo, metazoxolona, metconazol, metasulfocarb, metfuroxamo, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, diciandiamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiramo, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, milneb, fungicidas de morfolina, miclobutanilo, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluensulfonanilida, nabamo, natamicina, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OCH, octilnona, ofurace, fungicidas de organomercurio,

25 fungicidas de organofósforo, fungicidas de organoestaño, orisastrobina, oxadixilo, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, oxina cobre, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurona, pentaclorofenol, pentiopirad, fenilmercuriurea, acetato de fenilmercurio, cloruro de fenilmercurio, derivado de fenilmercurio de pirocatecol, nitrato de fenilmercurio, salicilato de fenilmercurio, fungicidas de fenilsulfamida, fosdifeno, ftalida, fungicidas de ftalimida, picoxestrobina, piperalina, policarbamato, fungicidas de ditiocarbamato poliméricos, polioxinas, polioxorima, fungicidas de polisulfuro, azida de potasio, polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb,

30 protioconazol, piracarbolido, piraclostrobina, fungicidas de pirazol, pirazofos, fungicidas de piridina, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanilp, fungicidas de pirimidina, piroquilona, piroxiclor, piroxifur, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamida, quinconazol, fungicidas de quinolina, fungicidas de quinona, fungicidas de quinoxalina, quinoxifeno, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofamo, simeconazol, azida de sodio, ortofenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomycinina, fungicidas de estrobilurina,

35 fungicidas de sulfonanilida, azufre, sultropeno, TCMTB, tebuconazol, tecloftalamo, tecnazeno, tecoram, tetraconazol, tiabendazol, tiadiflúor, fungicidas de tiazol, ticiofeno, tifulzamida, fungicidas de tiocarbamato, tioclorfenfimo, tiomersal, tiofanato, tiofanato-metilo, fungicidas de tiofeno, tioquinox, tiramo, tiadinilo, tioximida, tivedo, tolclfos-metilo, tolnaftato, toliifluanida, acetato de toliilmercurio, triadimefona, triadimenol, triamifos, triarimol, triazbutilo, fungicidas de triazina, fungicidas de triazol, triazóxido, óxido de tributilestaño, triclamida,

40 triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas no clasificados, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas de urea, validamicina, fungicidas de valinamida, vinclozolina, zarilamid, naftenato de cinc, zineb, ziramo, zoxamida y sus mezclas.

Herbicidas. Un herbicida es un plaguicida que se emplea para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan dianas específicas, mientras que dejan al cultivo deseado relativamente sin dañar. Algunos

50 actúan interfiriendo con el crecimiento de la planta adventicia y a menudo se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas empleados para despejar terrenos baldíos no son selectivos y matan a toda la materia vegetal con la que se ponen en contacto. Los herbicidas se emplean ampliamente en agricultura y en la gestión de céspedes de paisajismo. Se aplican en programas de control de la vegetación total (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías de ferrocarril. Se emplean cantidades menores en silvicultura, sistemas de pastos, y gestión de áreas

55 protegidas como hábitats para la vida salvaje. En general, pueden emplearse ingredientes activos que representan a diversas clases de productos químicos; en la presente, se menciona específicas The Pesticide Manual, 14^a edición, ed. CDS Tomlin, BCPC 2006. La siguiente selección ilustra ejemplos, que de ninguna manera limitan la invención: ácido ariloxicarboxílico, por ejemplo, MCPA, ariloxifenoxipropionatos, por ejemplo, clodinafop, ciclohexandiona oximas, por ejemplo, setoxidimo, dinitroanilinas, por ejemplo, trifluralina, difenil éteres, por

60 ejemplo, oxifluorfen, hidroxibenzonitrilos, por ejemplo, bromoxinilo, sulfonilureas, por ejemplo, nicosulfurona, triazolopirimidinas, por ejemplo, penoxsulamo, tricetonas, por ejemplo, mesotrionas, ureas, por ejemplo, diurona.

A continuación se compilan una serie de herbicidas específicamente adecuados:

- 5 - 2,4-D, un herbicida para plantas de hoja ancha en el grupo de fenoxi, que se emplea en céspedes y en la producción de cultivos de campo no labrados. En la actualidad se emplea principalmente en una mezcla con otros herbicidas que actúan como sinérgicos. Es el herbicida que más se usa en el mundo, y el tercero más usado en EEUU. Es un ejemplo de auxina (hormona vegetal) sintética.
- Atrazina, un herbicida de triazina que se emplea en el maíz y el sorgo para el control de hierbas y plantas adventicias de hoja ancha. Se sigue utilizando por su bajo coste y porque actúa sinérgicamente cuando se emplea con otros herbicidas. Es un inhibidor del fotosistema II.
- 10 - Dicamba como ácido benzoico, un herbicida de plantas de hoja ancha persistente activo en el suelo. Se emplea en céspedes y maíz cultivado. Es otro ejemplo de una auxina sintética.
- Glifosato, un herbicida sistémico no selectivo (mata cualquier tipo de planta) que se emplea en terrenos quemados sin labrar y para el control de hierbas adventicias en cultivos que están genéticamente modificados para que resistan sus efectos. Es un ejemplo de un inhibidor de EPSP.
- 15 - Imazapic como imidazolinona, un herbicida selectivo para el control pre- y postemergente de algunas hierbas anuales y perennes y algunas hierbas adventicias de hoja ancha. El imazapic mata a las plantas inhibiendo la producción de aminoácidos de cadena ramificada (valina, leucina e isoleucina), que son necesarios para la síntesis de proteínas y el crecimiento celular.
- Metolaclor como cloroacetamida, un herbicida preemergente que se emplea mucho para el control de hierbas anuales en el maíz y el sorgo. Ha sustituido en gran medida a la atrazina para estos usos.
- 20 - Paraquat como bupiridilio, un herbicida por contacto no selectivo empleado en terrenos quemados no labrados y en la destrucción aérea de las plantaciones de marihuana y coca. Es más agudamente tóxico para las personas que cualquier otro herbicida en uso comercial extendido.
- Picloramo, clopiralid y triclopir como ácidos piridincarboxílicos o auxinas sintéticas, se emplea para el control de plantas leñosas no deseadas y hierbas adventicias de hoja ancha.
- 25 **Insecticidas.** Un insecticida es un plaguicida que se emplea contra insectos en todas las formas de desarrollo. Incluyen ovicidas y larvicidas empleados con los huevos y las larvas de insectos. Los insecticidas se emplean en agricultura, medicina, la industria y el hogar. A continuación se mencionan insecticidas adecuados:
- 30 - insecticidas clorados, tales como, por ejemplo, camfeclor, DDT, hexaclorociclohexano, gamma-hexaclorociclohexano, metoxiclor, pentaclorofenol, TDE, aldrina, clordano, clordecona, dieldrina, endosulfano, endrina, heptaclor, mirex y sus mezclas;
- 35 - compuestos de organofósforo, tales como, por ejemplo, acefato, azinfos-metilo, bensulida, cloretoxifos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, diazinona, diclorvos (DDVP), dicrotofos, dimetoato, disulfotona, etoprop, fenamifos, fenitrothiona, fentiona, fostiazato, malationa, metamidofos, metidationa, metil-parationa, mevinfos, naled, ometoato, oxidemetona-metilo, parationa, forato, fosadona, fosmet, fostebupirim, pirimifos-metilo, profenofos, terbufos, tetraclorvinfos, tribufos, triclorfona y sus mezclas;
- carbamatos, tales como, por ejemplo, aldicarb, carbofurano, carbarilo, metomilo, metilcarbamato de 2-(1-metilpropil)fenilo y sus mezclas;
- piretroides, tales como, por ejemplo, aletrina, bifentrina, deltametrina, permetarina, resmetrina, sumitrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina y sus mezclas;
- 40 - compuestos derivados de toxinas vegetales, tales como, por ejemplo, derris (rotenona), piretrum, neem (azadiractina), nicotina, cafeína y sus mezclas;
- neonicotinoides, tales como imidacloprid;
- abamectina, por ejemplo, emamactina;
- oxadiazinas, tales como indoxacarb;
- 45 - diamidas antranílicas, tales como rinaxipir.

Rodenticidas. Los rodenticidas son una categoría de productos químicos para el control de plagas dirigidos a matar roedores. No es fácil matar a los roedores con venenos, porque sus hábitos de alimentación reflejan su

posición como carroñeros. Se comen un pequeño trozo y aguardan, y si no enferman continúan comiendo. Un rodenticida eficaz debe ser insípido e inodoro a concentraciones letales, y tener un efecto retrasado. A continuación se ofrecen ejemplos de rodenticidas adecuados:

5 - anticoagulantes, que se definen como rodenticidas acumulativos crónicos (la muerte se produce después de 1-2
semanas de la ingestión de la dosis letal, raramente antes), de una sola dosis (segunda generación) o de múltiples
dosis (primera generación). Una dosis letal de anticoagulantes produce un sangrado interno mortal, tales como
brodifacum, cumatetralilo o warfarina. Estas sustancias en dosis eficaces son antivitaminas K, bloquean las
enzimas K_1 -2,3-epóxido-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por derivados de 4-
10 hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina) y K_1 -quinona-reductasa (esta enzima es bloqueada preferentemente por
derivados de indandiona), despojando al organismo de su fuente de vitamina K_1 activa. Esto conduce a una
alteración del ciclo de la vitamina K, que da como resultado la incapacidad de producir factores coagulantes
sanguíneos fundamentales (principalmente los factores de la coagulación II (protrombina), VII (proconvertina), IX
(factor de Christmas) y X (factor deStuart)). Además de esta alteración metabólica específica, unas dosis tóxicas
15 de los anticoagulantes 4-hidroxycumarina/4-hidroxitiacumarina e indandiona producen daños en los vasos
sanguíneos muy pequeños (capilares), aumentando su permeabilidad y provocando sangrados internos difusos
(hemorragias). Estos efectos son graduales; se desarrollan a lo largo de días y no están acompañados por
percepciones nociceptivas, tales como dolor o agonía. En la fase final de la intoxicación, el roedor exhausto se
colapsa en un choque circulatorio hipovolémico o anemia grave y muere tranquilamente. Los anticoagulantes
rodenticidas son agentes de primera generación (del tipo de la 4-hidroxycumarina: warfarina, cumatetralilo; del tipo
20 de la indandiona: pindona, difacinona, clorofacinona), que en general requieren concentraciones mayores
(habitualmente entre 0,005% y 0,1%), una ingestión consecutiva a lo largo de días para que se acumulen hasta la
dosis letal, son poco activos o inactivos después de una única ingestión, y son menos tóxicos que los agentes de
segunda generación, que son derivados de la 4-hidroxycumarina (difenacum, brodifacum, bromadiolona y
flocoumafeno) o 4-hidroxi-1-benzotiazin-2-ona (4-hidroxi-1-tiacumarina, a veces denominada de modo incorrecto 4-
25 hidroxi-1-tiocumarina; véanse los compuestos heterocíclicos para saber la razón), concretamente difetialona. Los
agentes de segunda generación son mucho más tóxicos que los agentes de primera generación, en general se
aplican en concentraciones más bajas en cebos (habitualmente en el orden del 0,001%-0,005%), son letales
después de una única ingestión del cebo y también son eficaces contra razas de roedores que se han convertido
en resistentes contra los anticoagulantes de primera generación; así, los anticoagulantes de segunda generación a
30 veces se denominan "superwarfarinas". A veces, los rodenticidas anticoagulantes son potenciados por un
antibiótico, de modo más habitual por la sulfaquinoxalina. El objetivo de esta asociación (por ejemplo, warfarina al
0,05% + sulfaquinoxalina al 0,02%, o difenacum al 0,005% + sulfaquinoxalina al 0,02%, etc.) es que el agente
antibiótico/bacteriostático suprima la microflora simbiótica intestinal que representa una fuente de vitamina K. Así,
las bacterias simbióticas se destruyen o su metabolismo se altera y se disminuye su producción de vitamina K, un
efecto que lógicamente contribuye a la acción de los anticoagulantes. Pueden emplearse otros agentes antibióticos
35 distintos de la sulfaquinoxalina, por ejemplo, co-trimoxazol, tetraciclina, neomicina o metronidazol. Otra sinergia
empleada en cebos rodenticidas es la asociación de un anticoagulante con un compuesto con actividad vitamina
D, es decir, colecalciferol o ergocalciferol (véase a continuación). Una fórmula típica empleada es, por ejemplo,
warfarina al 0,025%-0,05% + colecalciferol al 0,01%. En algunos países existen incluso rodenticidas de tres
componentes fijos, es decir, anticoagulante + antibiótico + vitamina D, por ejemplo, difenacum al 0,005% +
40 sulfaquinoxalina al 0,02% + colecalciferol al 0,01%. Las asociaciones de un anticoagulante de segunda generación
con un antibiótico y/o vitamina D se consideran eficaces incluso contra las razas más resistentes de roedores,
aunque algunos anticoagulantes de segunda generación (concretamente brodifacum y difetialona), en una
concentración en el cebo del 0,0025%-0,005%, son tan tóxicos que no existe ninguna raza de roedores resistente
conocida, e incluso roedores resistentes contra cualquier otro derivado son exterminados de modo fiable mediante
45 la aplicación de estos anticoagulantes más tóxicos. Se ha sugerido la vitamina K_1 como antídoto y se ha empleado
con éxito para mascotas o seres humanos que fueron expuestos de modo accidental o intencionado (ataques con
veneno a mascotas, intentos de suicidio) a venenos anticoagulantes. Además, puesto que algunos de estos
venenos actúan inhibiendo las funciones hepáticas y en etapas progresivas de envenenamiento, afectan a varios
factores coagulantes sanguíneos, así como al volumen completo de la sangre en circulación, y una transfusión
50 sanguínea (opcionalmente con factores de coagulación presentes) puede salvar la vida de una persona que los
haya tomado inadvertidamente, lo cual es una ventaja frente a algunos venenos más antiguos.

- Fosfuros metálicos, que se han empleado como un medio para matar roedores y se consideran rodenticidas de
acción rápida de una sola dosis (la muerte se produce habitualmente en los 1-3 días después de la ingestión de un
55 solo cebo). Se deja un cebo que consiste en alimento y un fosfuro (habitualmente fosfuro de cinc) en donde los
roedores lo puedan comer. El ácido en el sistema digestivo del roedor reacciona con el fosfuro para generar el gas
fosfina tóxico. Este procedimiento de control de animales dañinos tiene un uso posible en lugares en los que los
roedores son resistentes a algunos de los anticoagulantes, en particular para el control de ratones domésticos y de
campo; los cebos de fosfuro de cinc también son más baratos que la mayoría de los anticoagulantes de segunda
60 generación, de forma que algunas veces, en los casos de una gran infestación por roedores, su población se

reduce inicialmente aplicando grandes cantidades de cebos de fosforo de cinc, y el resto de la población que sobrevive al veneno de acción rápida inicial después se erradica mediante una alimentación prolongada con el cebo anticoagulante. A la inversa, los roedores individuales que han sobrevivido al envenenamiento con cebos de anticoagulantes (población residual) pueden erradicarse ofreciéndolos un precebo de un cebo no tóxico durante una semana o dos (esto es importante para vencer la timidez frente al cebo, y para que los roedores se acostumbren a alimentarse en área específicas ofreciéndoles una comida específica, en especial cuando se están erradicando ratas) y después aplicando un cebo envenenado del mismo tipo al utilizado para el precebo hasta que cesa todo consumo del cebo (habitualmente en 2-4 días). Estos procedimientos de alternar rodenticidas con diferentes modos de acción proporcionan una erradicación verdadera o de casi 100% de la población de roedores en el área si la aceptación/palatabilidad del cebo es buena (es decir, los roedores lo consumen con facilidad).

- Fosfuros, son venenos para ratas que actúan bastante rápido, dando como resultado que las ratas mueran habitualmente en áreas abiertas en lugar de en los edificios afectados. Los ejemplos típicos son fosforo de aluminio (solo fumigante), fosforo de calcio (solo fumigante), fosforo de magenseio (solo fumigante) y fosforo de cinc (en cebos). El fosforo de cinc generalmente se añade a los cebos para roedores en cantidades de aproximadamente 0.75%-2%. Los cebos tienen un olor fuerte y pungente, similar al ajo, característico de la fosfina liberada por hidrólisis. Este olor atrae (o, al menos, no causa rechazo) a los roedores, pero tiene un efecto repulsivo sobre otros mamíferos; sin embargo, las aves (en particular, los pavos salvajes) no son sensibles al olor y se alimentan del cebo, convirtiéndose así en daños colaterales.

- Hipercalcemia. Los calciferoles (vitaminas D), el colecalciferol (vitamina D₃) y el ergocalciferol (vitamina D₂) se emplean como rodenticidas, que son tóxicos para roedores por la misma razón de que son beneficiosos para los mamíferos: afectan a la homeostasis del calcio y del fosfato en el cuerpo. Las vitaminas D son fundamentales en cantidades minúsculas (pocos IU por kilogramo de peso corporal diario, que es solo una fracción de un miligramo) y, al igual que la mayoría de las vitaminas liposolubles, son tóxicas en dosis mayores, puesto que producen con facilidad la llamada hipervitaminosis, que, dicho de forma sencilla, es el envenenamiento por la vitamina. Si el envenenamiento es lo suficientemente grave (es decir, si la dosis del veneno es lo suficientemente alta), conducirá finalmente a la muerte. En roedores que consumen el cebo de rodenticida provoca hipercalcemia aumentando el nivel de calcio, principalmente aumentando la absorción de calcio de los alimentos, movilizándolo el calcio fijado a la matriz ósea en una forma ionizada (principalmente el catión de monobicarbonato de calcio, parcialmente unido a proteínas plasmáticas, [CaHCO₃]⁺), que circula disuelto en el plasma sanguíneo y, después de la ingestión de una dosis letal, los niveles de calcio libre aumentan lo suficiente como para que los vasos sanguíneos, los riñones, la pared estomacal y los pulmones se mineralicen/calcifiquen (formación de calcificaciones, cristales de complejos/sales de calcio en los tejidos, que así los dañan), lo cual también conduce a problemas cardíacos (el miocardio es sensible a las variaciones en los niveles de calcio libre que afectan a la contractibilidad miocárdica y a la propagación de la excitación entre aurículas y ventrículos) y sangrado (debido a daños en los capilares) y una posible insuficiencia renal. Se considera que es un rodenticida de una sola dosis, o acumulativo (dependiendo de la concentración utilizada; la concentración en el cebo habitual del 0,075% es letal para la mayoría de los roedores después de una única ingestión de porciones grandes del cebo), subcrónico (la muerte se produce habitualmente entre unos días a una semana después de la ingestión del cebo). Las concentraciones aplicadas son de colecalciferol al 0,075% y ergocalciferol al 0,1% cuando se emplean por sí solos. Una característica importante de la toxicología de los calciferoles es que son sinérgicos con venenos anticoagulantes. Esto significa que las mezclas de anticoagulante 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 puede lograrse un efecto hipercalcémico masivo con un contenido en calciferol sustancialmente menor en el cebo y viceversa. Se observan efectos anticoagulantes/hemorragicos más pronunciados si está presente el calciferol. Esta sinergia se emplea principalmente en cebos con bajo contenido en calciferol, porque las concentraciones eficaces de calciferoles son más caras que las concentraciones eficaces de la mayoría de los anticoagulantes. De hecho, históricamente la primera aplicación de un calciferol en un cebo de rodenticida se produjo en el producto de Sorex Sorex[®] D (con una fórmula diferente al Sorex[®] D actual) a principios de la década de los setenta, que contenía warfarina al 0,025% + ergocalciferol al 0,1%. En la actualidad, Sorex[®] CD contiene una combinación de difenacum al 0,0025% + colecalciferol al 0,075%. Se comercializan numerosas marcas de productos que contienen calciferoles al 0,075%-0,1% (por ejemplo, Quintox[®], que contiene colecalciferol al 0,075%) solo, o una combinación de calciferol al 0,01%-0,075% con un anticoagulante.

Miticidas, molusquicidas y nematocidas. Los miticidas son plaguicidas que matan ácaros. Los miticidas de antibióticos, los miticidas de carbamato, los miticidas de formamida, los reguladores del crecimiento de ácaros, el organocloro, la permetrina y los miticidas de organofosfato pertenecen a esta categoría. Los molusquicidas son plaguicidas empleados para controlar moluscos, tales como polillas, babosas y caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de plaguicida químico empleado para matar nemátodos parásitos (un filo de lombrices). Un nematocida se obtiene a partir de una torta de semillas del árbol del neem, que es el residuo de las semillas de neem después de la extracción del aceite. El árbol del

neem se conoce por varios nombres en diferentes partes del mundo, pero fue cultivado por primera vez en la India desde tiempos antiguos.

Antimicrobianos

5 En los siguientes ejemplos se mencionan antimicrobianos adecuados para composiciones de agroquímicos según la presente invención. Los desinfectantes bactericidas que se emplean más ampliamente son los que aplican:

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

- oxígeno activo (peróxidos, tales como ácido peracético, persulfato de potasio, perborato de sodio, percarbonato de sodio y perhidrato de urea),

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

- alcoholes concentrados (principalmente etanol, 1-propanol, también denominado n-propanol y 2-propanol, denominado isopropanol y sus mezclas; además, se emplean 2-fenoxietanol y 1- y 2-fenoxipropanoles),

15 - sustancias fenólicas (tales como fenol (también denominado "ácido carbólico"), cresoles (denominados "liso" en combinación con jabones de potasio líquidos), fenoles halogenados (clorados, bromados), tales como hexaclorofeno, triclosano, triclorofenol, tribromofenol, pentaclorofenol, dibromol y sus sales),

- 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 benzetonio) y otros compuestos no cuaternarios, tales como clorhexidina, glucoprotamina, dihidrocloruro de octenidina, etc.),

20 - oxidantes fuertes, tales como ozono y disoluciones de permanganato;

- metales pesados y sus sales, tales como plata coloidal, nitrato de plata, cloruro de mercurio, sales de fenilmercurio, sulfato de cobre, cloruro-óxido de cobre, etc. Los metales pesados y sus sales son los bactericidas más tóxicos y peligrosos desde el punto de vista ambiental, y su uso está encarecidamente prohibido o suprimido; y también,

25 - ácidos fuertes concentrados de modo apropiado (ácidos fosfórico, nítrico, sulfúrico, amidosulfúrico, toluensulfónico) y,

- álcalis (hidróxidos de sodio, potasio, calcio) entre $\text{pH} < 1$ o > 13 , que en particular por debajo de temperaturas elevadas (mayores que 60 °C) matan a las bacterias.

30 Como antisépticos (es decir, agentes germicidas que pueden utilizarse sobre el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares), pocos de los desinfectantes mencionados anteriormente pueden utilizarse bajo condiciones apropiadas (principalmente concentración, pH, temperatura y toxicidad hacia el ser humano/animales). Entre estos, los importantes son:

35 - algunas preparaciones de cloro diluidas de modo adecuado (por ejemplo, disolución de Daquin, disolución de hipoclorito de sodio o potasio al 0,5%, con el pH ajustado a pH 7-8, o una disolución al 0,5%-1% de bencensulfocloramida de sodio (cloramina B)),

- algunas preparaciones de yodo, tales como yodopovidona en diversas galénicas (ungüentos, disoluciones, emplastos para heridas), y en el pasado también disolución de Lugol,

40 - peróxidos, como disoluciones de perhidrato de urea, y disoluciones de ácido peracético al 0,1%-0,25% con pH tamponado,

- alcoholes con o sin aditivos antisépticos, empleados principalmente para la antisepsis de la piel,

- ácidos orgánicos débiles, tales como ácido sórbico, ácido benzoico, ácido láctico y ácido salicílico,

- algunos compuestos fenólicos, tales como hexaclorofeno, triclosano y dibromol, y

45 - compuestos de cationes activos, tales como disoluciones de benzalconio al 0,05%-0,5%, clorhexidina al 0,5%-4%, octenidina al 0,1%-2%.

5 Los antibióticos bactericidas matan bacterias; los antibióticos bacteriostáticos solo frenan su crecimiento o reproducción. La penicilina es un bactericida, así como las cefalosporinas. Los antibióticos aminoglicosídicos pueden actuar de una manera bactericida (alterando el precursor de la pared celular conduciendo a la lisis) o de una manera bacteriostática (conectándose con la subunidad ribosómica 30s y reduciendo la fidelidad de la traducción conduciendo a una síntesis de proteínas errónea). Otros antibióticos bactericidas según la presente invención incluyen las fluoroquinolonas, nitrofuranos, vancomicina, monobactamas, co-trimoxazol y metronidazol.

Los compuestos activos preferidos son los que tienen un modo de acción sistémico o parcialmente sistémico, tales como azoxistrobina.

Usos preferidos de las mezclas de agentes auxiliares

10 Otras realizaciones de la presente invención se refieren a los usos concretos de la composición de agentes auxiliares que comprende los componentes (a), (b) y (c), como:

- emulgentes,
- adyuvantes,
- disolventes o solubilizantes, o

15 - aditivos de mezclado en tanque,

para la producción de composiciones de agroquímicos. Las composiciones de agentes auxiliares pueden añadirse a los productos finales en cantidades de aproximadamente 5% a aproximadamente 50% en p/p (concentrados) o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 (formulaciones diluidas).

Ejemplos

20 **Ejemplos 1 y 2, ejemplos comparativos C1 y C2**

25 La eficacia de las mezclas de agentes auxiliares según la presente invención se demuestra mediante el control de la roya asiática de la soja. Se realizaron ensayos en campo en Brasil. Se aplicaron dos composiciones biocidas convencionales del mercado a cultivos de soja: "Opera" (BASF) contiene epoxiconazol al 5% en p/p y piraclostrobina al 13,3% en p/p, siendo el primero un fungicida preventivo y curativo, y el último un fungicida protector, curativo y translaminar. "Folicur" (Bayer CropScience) contiene tebuconazol, un fungicida con propiedades protectoras, curativas y erradicantes. Las dos composiciones se aplicaron a la tasa total recomendada y a un nivel del 50%. Estos experimentos se compararon con un tratamiento similar de las plantas añadiendo en ambos casos una mezcla de agentes auxiliares según la presente invención que contiene aproximadamente (A) aceite de soja+10 EO al 75% en p/p, octilglucósido al 10% en p/p, y ácido graso de tall oil al 15% en p/p, y (B) sorbitano-mono/diluarato+25 EO al 60%, decilglucósido al 25% en p/p, y ácido graso de tall oil al 15% en p/p, ambos a una concentración de 150 ml/ha. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 - Rendimiento del cultivo de soja afectado por la roya asiática de la soja con relación a un control (= 100)

Ejemplos		Opera	Folicur
Control		100	100
<i>Fungicidas utilizados a la tasa total recomendada</i>			
C1	sin aditivo	142	130
1a	más aditivo A	158	140
1b	más aditivo B	155	142
<i>Fungicidas al 50% de la tasa total recomendada</i>			
C2	sin aditivo	130	152
2a	más aditivo A	138	158
2b	más aditivo B	135	156

Como indican claramente los ejemplos y los ejemplos comparativos, la adición del agente auxiliar aumenta la eficacia de los fungicidas significativamente.

Ejemplo 3, ejemplo comparativo C3

5 Se realizó un estudio separado para comparar la actuación de la composición de la invención, comparada con un patrón de la industria, más en concreto un concentrado de crop oil (COC), sobre la captación de nicosulfurona en el arrozillo (*Echinochloa frumentacea*) y el mijo silvestra (*Setaria viridis*). Se empleó nicosulfurona como Accent WDG 75 al 0,031% en p/v (46,7 g de ingrediente activo/150 l/ha). Se añadió nicosulfurona radiomarcada (50 mCi/mmol) a la disolución de tratamiento recién preparada 0,5 h antes del uso. La ¹⁴C-nicosulfurona comprende 7% en masa. Se formularon disoluciones de pulverización con nicosulfurona sola, es decir, sin adyuvante, en acetona al 50%. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 - Tratamientos con nicosulfurona

Ejemplo	Más adyuvante	Tasa del adyuvante (% en v/v)
Control	Sin adyuvante	0
3a	más aditivo A	0,25
3b	más aditivo B	0,24
C3	Concentrado de crop oil*	1,0

* El concentrado de crop oil (COC) contiene 83% de aceite y 17% de emulgente.

Ejemplos 4 a 6

15 Empleando cinco duplicados, se sembraron en macetas semillas de arrozillo y de mijo salvaje a una profundidad de 5 mm y se mantuvieron hasta durante cuatro semanas a una humedad relativa del 70% y se expusieron cada día durante 14 h a aproximadamente 500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ de intensidad lumínica. Las plantas se encontraban en la etapa de 3-5 hojas cuando se emplearon para los estudios de captación, y se regaron bien hasta el momento de la cosecha. Se aplicaron gotas aproximadamente 6 h después del inicio del fotoperiodo. Se tomaron muestras de las hojas 24 h después del tratamiento, y la superficie tratada se lavó con agua/acteoma para recuperar la nicosulfurona no absorbida. Se empleó un contador de centelleo líquido. La captación foliar se definió como la radiactividad no recuperada del lavado de las hojas tratadas, y se calculó como un porcentaje de la dosis aplicada. Para fines estadísticos, se empleó el análisis de la varianza y el ensayo de la diferencia mínima significativa (LSD) para comparar los tratamientos. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3 - Captación de formulaciones de nicosulfurona 24 h después del tratamiento

Ejemplo	Arrocillo	Mijo silvestre
4	81,5 c	77,0 b
5	97,9 a	96,0 a
6	95,7 b	94,6 a

25 Los promedios dentro de especies que comparten postdatas comunes no fueron significativamente diferentes (P = 0,05).

30 Tal como se muestra en la tabla 3, la captación de nicosulfurona en las dos especies de gramíneas a las 24 horas después del tratamiento fue aumentada por cualquiera de los adyuvantes. El adyuvante según esta invención proporciona una captación significativamente mayor del herbicida que el COC en el arrozillo a una dosis mucho menor. Para el mijo silvestre, la captación por el adyuvante según la invención fue numéricamente superior que el COC; sin embargo, desde el punto de vista estadístico, no es significativo a un nivel de confianza del 95%.

REIVINDICACIONES

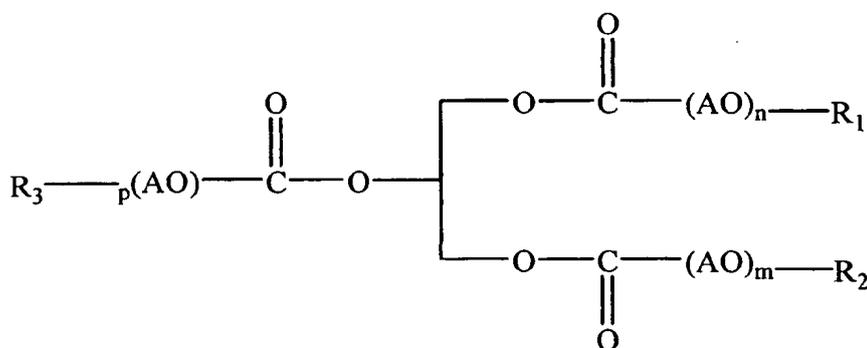
1.- Composiciones de agentes auxiliares agroquímicos, que comprenden:

- (a) ésteres de poliol alcoxlado;
 (b) oligoglicósidos de alqu(en)ilo u oligoglicósidos de alqu(en)ilo alcoxlados;
 (c) ácidos grasos o sus sales.

2.- Composiciones según la reivindicación 1, **que se caracterizan porque** dichos ésteres de poliol alcoxlado (componente a) se derivan de glicerol, trimetilolpropano o pentaeritol.

3.- Composiciones según las reivindicaciones 1 y/o 2, **que se caracterizan porque** dichos ésteres de poliol alcoxlado (componente a) representan mono-, di- o triglicéridos alcoxlados y sus mezclas.

4.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 3, **que se caracterizan porque** dichos ésteres de poliol alcoxlado (componente a) representan triglicéridos alcoxlados con la fórmula general (I)



(I)

en la que R^1 , R^2 y R^3 , independientemente entre sí, representan restos alquilo y/o hidroxialquilo saturados o insaturados, lineales o ramificados, que tienen de 5 a 21 átomos de carbono; n, m y p, independientemente entre sí, significan 0 o números enteros de 1 a 50, con la condición de que la suma (m+n+p) sea diferente de cero; y AO representa una unidad de etilenglicol o propilenglicol.

5.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 4, **que se caracterizan porque** dichos ésteres de poliol alcoxlado (componente a) se derivan del aceite de soja, aceite de colza, aceite de girasol o aceite de linaza.

6.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 5, **que se caracterizan porque** dichos ésteres de poliol alcoxlado (componente a) muestran unos valores de HLB dentro del intervalo de 2 a 15.

7.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 6, **que se caracterizan porque** dichos oligoglicósidos de alqu(en)ilo (componente b1) tienen la fórmula general (II)



en la que R^4 representa un resto alquilo o alqueno que tiene de 4 a 22 átomos de carbono, G es un resto azúcar que tiene 5 o 6 átomos de carbono, y p representa un valor de 1 a 10.

8.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7, **que se caracterizan porque** dichos oligoglicósidos de alqu(en)ilo alcoxlados (componente b2) representan aductos de una media de 1 a 20 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno con los grupos hidroxilo libres del cuerpo del glicósido.

9.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 8, **que se caracterizan porque** dichos ácidos grasos (componente c) tienen la fórmula general



en la que R^5CO representa un radical acilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, y X significa hidrógeno o un metal alcalino.

10.- Composiciones según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 9, **que se caracterizan porque**

comprenden:

- (a) del 60% al 90% en p/p de ésteres de poliol alcoxilado,
- (b) del 5% al 15% en p/p de oligoglicósidos de alqu(en)ilo u oligoglicósidos de alqu(en)ilo alcoxilados; y
- (c) del 5% al 15% en p/p de ácidos grasos o sus sales,

5 bajo las condiciones en las que los valores suman, opcionalmente junto con el agua, hasta 100% en p/p.
11.- Composiciones de agroquímicos que comprenden:

- 10 (a) ésteres de poliol alcoxilado;
- (b) oligoglicósidos de alqu(en)ilo u oligoglicósidos de alqu(en)ilo alcoxilados;
- (c) ácidos grasos o sus sales, y
- (d) biocidas.

15 12.- El uso de las composiciones según la reivindicación 1 como emulgentes para la producción de composiciones de agroquímicos.

13.- El uso de las composiciones según la reivindicación 1 como adyuvantes para la producción de composiciones de agroquímicos.

20 14.- El uso de las composiciones según la reivindicación 1 como disolventes o solubilizantes para la producción de composiciones de agroquímicos.

15.- El uso de las composiciones según la reivindicación 1 como aditivos de mezclado en tanque para la producción de composiciones de agroquímicos.