

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 029**

51 Int. Cl.:

C07C 69/78 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2011** **E 11751947 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015** **EP 2598472**

54 Título: **Formulaciones**

30 Prioridad:

27.07.2010 GB 201012586

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.08.2015

73 Titular/es:

SYNGENTA LIMITED (100.0%)
European Regional Centre Priestley Road Surrey
Research Park
Guildford Surrey GU2 7YH, GB

72 Inventor/es:

BELL, GORDON ALASTAIR;
WALLER, ANNE y
WAILES, JEFFREY STEVEN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 543 029 T3

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

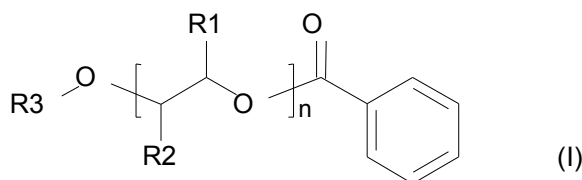
DESCRIPCIÓN

Formulaciones

La presente invención se refiere al uso de ciertos compuestos de alquilenglicol benzoato como disolventes, especialmente en formulaciones, particularmente en formulaciones agroquímicas y en formulaciones ecológicas; y a ciertos compuestos novedosos. Se ha encontrado que los disolventes de la presente invención son particularmente efectivos al solubilizar plaguicidas de las familias de las estrobilurinas, triazoles e inhibidores de succinato deshidrogenasa (SDHI) (particularmente pirazoles; de forma adecuada la química de pirazam).

Hoy en día se requiere que el químico aborde varios criterios ambientales a la hora de desarrollar nuevas formulaciones. Idealmente, un disolvente adecuado presentará muchas o todas las siguientes propiedades: un excelente poder de disolución para plaguicidas u otras moléculas orgánicas; hecho a partir de recursos renovables de plantas o animales; baja irritación a la piel; baja ecotoxicidad, por ejemplo para la daphnia; bajo contenido orgánico volátil; y un alto punto de inflamación. Cada uno de los compuestos de la presente invención presenta todas o muchas de estas propiedades, en particular un excelente poder de disolución; los compuestos pueden usarse eficazmente como disolventes.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una formulación que comprende un compuesto de fórmula (I)



en donde R¹ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo; R² es metilo o etilo; R³ es hidrógeno, metilo o etilo; y n es 1, 2 o 3.

Los grupos propilo y butilo son cadenas rectas o ramificadas. Ejemplos son *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo

De forma adecuada, R¹ es H.
De forma adecuada, R² es metilo.
De forma adecuada, R³ es H.
De forma adecuada, n es 1.

De forma adecuada, la invención proporciona el uso de un compuesto de fórmula (I) en una formulación agroquímica.

Los compuestos de la invención pueden utilizarse como disolventes. Muchos de los compuestos utilizados en la presente invención son novedosos.

Por el contrario, IL58111A se refiere a emulsiones de aceites cítricos adecuadas para bebidas, EP2000485A1 divulga emulsiones que comprenden ciertos ésteres y biocidas, WO97/16481A1 describe ciertos ésteres utilizados con plastificantes y EP0268927A2 se refiere a ciertas composiciones plaguicidas sólidas recubiertas con una resina.

Por lo tanto, en un aspecto adicional, la presente descripción proporciona un compuesto de fórmula (I) tal como se define anteriormente; siempre que el compuesto no sea 2-hidroxipropil benzoato, 2-hidroxi-1-metiletil benzoato, 1,2-butanodiol-2-benzoato, 1,2-butanodiol-1-benzoato o 1-propanol-2(2-hidroxipropoxi)-1-benzoato.

La Tabla 1 proporciona estructuras y ciertos datos de espectroscopías de compuestos de fórmula (I) adecuados.

Tabla 1

Número de Compuesto	R ¹	R ²	R ³	n	MH ⁺ de GCMS	Banda IR cm ⁻¹ OH	Banda IR cm ⁻¹ éster	Banda IR cm ⁻¹ aromática
1	H	CH ₃	H	1	181	3340	1712	1600
2	H	CH ₂ CH ₃	H	1	195	3355	1715	1600

Los compuestos de la presente descripción son fáciles de preparar; por ejemplo, un éter de glicol se hace reaccionar con un compuesto aromático con un grupo saliente adecuado, por ejemplo, cloruro de benzoilo.

5 Los compuestos de la descripción pueden utilizarse en una variedad de aplicaciones (incluyendo formulaciones agroquímicas), particularmente como disolventes. Estos disolventes pueden ser utilizados con una amplia variedad de materiales, incluyendo herbicidas, fungicidas, acaricidas, nematocidas, insecticidas [y también reguladores del crecimiento de plantas].

La presente descripción abarca mezclas de dos o más compuestos diferentes de fórmula (I).

10 Los compuestos de la invención pueden utilizarse para formular soluciones de una variedad de materiales, incluyendo agroquímicos, que pueden formularse como concentrados de emulsión o dispersión, emulsiones en agua o aceite, formulaciones microencapsuladas, aerosoles o formulaciones de nebulización; y éstas pueden formularse además en materiales o polvos granulares, por ejemplo, para una aplicación seca o como formulaciones dispersables en agua. Las soluciones formadas de esa manera también puede utilizarse directamente sobre el suelo
15 o plantas o en otras aplicaciones no agroquímicas.

Ejemplos de aplicaciones adecuadas incluyen hacer papel, tratamiento de agua, aplicaciones forestales, tratamientos de salud pública, uso en piscinas municipales y otros cursos de agua, en aplicaciones cerca de ríos, lagos, embalses o mares y en aplicaciones donde la liberación a la atmósfera debe ser minimizada o controlada y
20 donde no es deseable el daño a la atmósfera. Ejemplos incluyen el uso en pinturas, recubrimientos, barnices, ceras u otras capas u opacificantes, colorantes o ensayos protectores, exteriores e interiores, en el teñido, pigmentación o el uso de tintas; en productos de limpieza diseñados para aplicaciones domésticas, del jardín o industriales; y en aplicaciones de jabones o detergentes para su uso industrial, doméstico o ambiental. Los compuestos de la presente invención también pueden utilizarse en champúes, detergentes domésticos y en limpiadores domésticos [por
25 ejemplo limpiadores de hornos y limpiadores de superficies].

Los compuestos de la presente invención tienen un poder de disolución excepcional para una amplia variedad de agroquímicos, farmacéuticos y otros compuestos de valor comercial. Además, el poder de disolución también se extiende a la disolución de suciedad, grasa o ceras.

30 La invención se ilustra mediante los siguientes Ejemplos en donde:

g = gramos

°C = grados centígrados

A menos que se especifique de otra manera, cada concentración se expresa como porcentaje en peso.

35 Los disolventes de la presente invención son particularmente efectivos al solubilizar plaguicidas pertenecientes a las familias: estrobilurinas, triazoles e inhibidores de succinato deshidrogenasa (SDHI) (particularmente pirazoles; de forma adecuada la química de pirazam). Este hecho se demuestra en los ejemplos en los cuales se muestra que la solubilidad de los plaguicidas azoxistrobín, difenoconazol e isopirazam es más alta en el disolvente propilenglicol benzoato que en una serie de disolventes comúnmente utilizados. Sorprendentemente, la solubilidad de ciprodinil, clorotalonil y biciclopirona en propilenglicol benzoato es más baja que en la misma serie de disolventes comunes.
40 Las solubilidades son citadas como porcentaje p/p a 20°C.

EJEMPLO 1

45 Este ejemplo demuestra la alta solubilidad de cada uno de varios ingredientes activos agroquímicos en disolventes de la presente invención [compuestos 1 y 2 de la Tabla 1].

Se llenó aproximadamente un octavo de un vial de vidrio con un ingrediente activo [IA] y luego se agregó un disolvente [en este ejemplo, propilenglicol benzoato o butilenglicol benzoato] hasta que se llenó aproximadamente un tercio del vial. La muestra resultante se mezcló con un WhirlimixerTM y luego se almacenó a 25°C. La muestra se
50 verificó cada pocos días; si no había ningún ingrediente activo sólido presente entonces se agregaba un ingrediente activo adicional; si no había líquido restante entonces se agregaba un disolvente adicional. Este procedimiento se repitió hasta que la muestra se equilibró durante 4 semanas luego de la adición final del ingrediente activo o el disolvente. Entonces se analizó la capa líquida sobrenadante mediante cromatografía de gas para evaluar la concentración de ingredientes activos; los resultados se proporcionan en la Tabla 2:

55

Tabla 2

Ingrediente activo	Solubilidad en propilenglicol benzoato a 25°C (% p/p)	Solubilidad en butilenglicol benzoato a 25°C (% p/p)
Difenoconazol	50,5	-
Clorotalonil	1,32	-
Ciprodinil	18,4	-
4-Hidroxi-3-[2-(2-metoxietoximetil)-6-trifluorometilpiridina-3-carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona	27,4	-
Azoxistrobín	5,5	8,1
Ciproconazol	4,5	6,9
Isopirazam	12,7	12,4

EJEMPLO 2

- 5 Este Ejemplo muestra que los disolventes de la presente invención son particularmente efectivos al solubilizar plaguicidas pertenecientes a las familias: estrobilurinas, triazoles e inhibidores de succinato deshidrogenasa (SDHI) (particularmente pirazoles; de forma adecuada la química de pirazam). Las Tablas 3a y 3b muestran la solubilidad de los plaguicidas azoxistrobín, difenoconazol, isopirazam, ciprodinil, clorotalonil y biciclopirona en el disolvente propilenglicol benzoato [compuesto 1 de la Tabla 1]. A efectos comparativos, también se muestran en la Tabla las
- 10 solubilidades en una serie de disolventes comúnmente utilizados. Los datos muestran que en la mayoría de los casos el propilenglicol benzoato es un disolvente más efectivo para los tres primeros plaguicidas (respectivamente un triazol, un SDHI y una estrobilurina) que los otros disolvente comunes. Las solubilidades son citadas como porcentaje p/p a 20°C.

15 **Tabla 3^a**

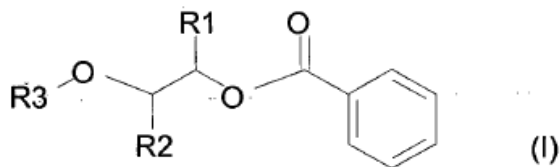
Disolvente	Difenoconazol	Isopirazam	Azoxistrobín
Propilenglicol benzoato	50,5	12,7	5,5
n-Butil benzoato	29,4	7,6	4,0
Solvesso™ 100 ND/ULN	37,8	0,0	1,7
Solvesso™ 200 ND/ULN	37,7	5,8	5,6
Dowanol™ PnB	34,4	8,8	1,3
Isobornil acetato	24,9	6,8	1,6
Benzoflex™ 9-88	19,8	6,3	4,2
Butil lactato	47,1	16,5	4,6
Dowanol™ PGDA	34,1	6,9	9,4
Bencil acetona	44,9	12,6	14,1
Bencil acetato	46,0	8,9	13,8
Triacetín	22,3	4,3	6,4

Tabla 3b

Disolvente	Ciprodinil	Biciclopirona	Clorotalonil
Propilenglicol benzoato	18,4	27,4	1,3
n-Butil benzoato	35,5	45,6	2,3
Solvesso™ 100 ND/ULN	31,1	52,3	7,1
Solvesso™ 200 ND/ULN	34,4	50,7	9,6
Dowanol™ PnB	41,7	32,0	0,2
Isobornil acetato	32,8	38,4	0,5
Benzoflex™ 9-88	22,6	23,2	1,9
Butil lactato	52,5	48,6	0,4
Dowanol™ PGDA	31,3	38,3	0,6
Bencil acetona	39,6	53,0	2,8
Bencil acetato	36,8	55,5	2,0
Triacetín	18,9	33,3	0,4

REIVINDICACIONES

1. Una formulación que comprende un agroquímico y un compuesto de fórmula (I)



5 en donde R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo; R^2 es metilo o etilo; y R^3 es hidrógeno, metilo o etilo; en donde el agroquímico es una estrobilurina, un triazol o un inhibidor de succinato deshidrogenasa y la formulación es un concentrado emulsionable o una emulsión.

10 2. Una formulación tal como se reivindica en la reivindicación 1, en donde R^1 es hidrógeno.

3. Una formulación tal como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, en donde R^3 es hidrógeno.

15 4. Una formulación tal como se reivindica en la reivindicación 1, 2 o 3, en donde el agroquímico es azoxistrobín, difenoconazol o isopirazam.