



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 544 730

(51) Int. CI.:

A01N 25/30 (2006.01) A01P 7/02 (2006.01) A01P 7/04 (2006.01) A01N 51/00 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01) A01N 47/40 (2006.01)

(12)

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 02.09.2010 E 10751575 (1) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.06.2015 EP 2477488

(54) Título: Composiciones agroquímicas que contienen alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol

(30) Prioridad:

14.09.2009 EP 09170160 14.09.2009 US 242119 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 03.09.2015

(73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%) Alfred-Nobel-Strasse 10 40789 Monheim am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

STORK, ANDREAS; RECKMANN, UDO y PONTZEN, ROLF

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

#### **DESCRIPCIÓN**

Composiciones agroquímicas que contienen alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol

5

10

15

20

25

40

50

La presente invención se refiere a composiciones agroquímicas especiales que contienen alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol, a procedimientos para su preparación, así como al uso de composiciones correspondientes en el área agroquímica.

Se sabe en general que muchos principios activos agroquímicos, en especial aquellos con acción sistémica, deben penetrar en la planta para poder desarrollar su actividad de forma uniforme en toda la planta. De esta manera, en la absorción de principios activos a través de las hojas, los principios activos deben sortear la barrera de penetración de las cutículas. Además, es importante que los principios activos agroquímicos penetren rápidamente en la planta y distribuidos en la mayor superficie posible, ya que, de lo contrario, existe el peligro de que los componentes activos se laven con la lluvia.

Además, es de conocimiento general que algunos aditivos usados en los agentes fitosanitarios como, por ejemplo, los tensioactivos, los aceites minerales y los aceites vegetales, estimulan la penetración de principios activos agroquímicos en la planta y, de esta manera, se puede aumentar la actividad de los principios activos. Los aditivos pueden reforzar en un caso particular la humectabilidad, pueden mejorar una adhesión de las gotitas de neblina pulverizada sobre las superficies de las plantas (= retención), pueden provocar una mejor distribución de la capa rociada sobre la superficie (= esparcido) de la planta, pueden aumentar la disponibilidad del principio activo en el residuo seco de la pulverización por medio de la llamada disolución o pueden estimular directamente la penetración del principio activo a través de las cutículas. Los aditivos se incorporan en este caso directamente en la formulación (lo cual sólo es posible en un porcentaje limitado), o también se añaden en el procedimiento de mezcla en tanque del correspondiente caldo de aplicación.

Independientemente de las propiedades antes mencionadas de los aditivos, también es deseable que los aditivos presenten ventajosas propiedades en la preparación del caldo de aplicación a partir de un concentrado, es decir, antes de la aplicación propiamente dicha sobre la planta. A modo de ejemplo, se desea una alta espontaneidad al usar el caldo de aplicación, es decir, el concentrado se debe distribuir de forma homogénea al aplicarlo, por ejemplo, en agua rápidamente y sin gran ayuda externa y no debe haber una separación de cristales o sustancias oleosas.

El uso de compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol en composiciones agroquímicas para lograr distintos efectos se conoce del estado de la técnica.

De esta manera, por ejemplo el documento WO 2008/077921 A1 publica el uso de un tensioactivo para preparar nanopartículas de principios activos no solubles en agua en formulaciones agroquímicas. En las formulaciones según el documento WO 2008/077921 A1, se formulan exclusivamente principios activos no solubles en agua en forma de nanopartículas. Los tensioactivos para usar de acuerdo con el documento WO 2008/077921 A1 son con preferencia copolímeros de bloque de unidades de óxido de etileno (componente C<sub>2</sub>) y unidades de óxido de alquileno con 3 a 10 átomos de carbono.

En este estado de la técnica, no se usan compuestos agroquímicos hidrosolubles ni se puede extraer un indicio del estado de la técnica de cómo se puede mejorar la penetración o la espontaneidad de composiciones agroquímicas.

El documento WO 03/090531 A1 describe el uso de determinados alcoxilatos como adyuvante para el área agroquímica. En el caso de los alcoxilatos, se trata de aquellos que presentan una parte de alcohol ramificado  $C_5$  a  $C_{30}$ . Los alcoxilatos con una parte de alcohol lineal o con una parte de alcohol ramificado con hasta cuatro átomos de carbono no se usan en el documento WO 03/090531 A1.

El documento WO 00/42847 A1 se refiere a composiciones compuestas por un componente biocida y un componente adyuvante, comprendiendo el componente adyuvante al menos un tensioactivo del grupo de los alcoxilatos especiales. Los alcoxilatos descritos en el documento WO 00/42847 A1 se basan todos en unidades de alcohol que presentan al menos 6 átomos de carbono.

45 El documento WO 01/30147 A1 describe composiciones pesticidas o reguladores del crecimiento para plantas, insectos o animales dañinos que comprenden como adyuvante, entre otros, alcoxilatos. Los alcoxilatos comprenden una parte de alquilo terminal que tienen su origen en alcoholes homólogos superiores, por ejemplo, un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> lineal. Los alcoxilatos a base de alcoholes homólogos inferiores no se conocen del documento WO 01/30147 A1.

También los documentos EP 0 356 812 A2 y WO 01/030147 A1 dan a conocer composiciones agroquímicas que comprenden alcoxilatos que se basan en alcoholes homólogos superiores.

Estos alcoxilatos a base de alcoholes homólogos superiores conocidos del estado de la técnica merecen mejorarse tanto en cuanto a la estimulación de la penetración en la planta como en cuanto a la estimulación de la espontaneidad.

Por ello, la presente invención tiene por objetivo, a partir del estado de la técnica antes presentado, poner a

disposición otras preparaciones agroquímicas.

En una primera configuración, estas preparaciones agroquímicas o el caldo de aplicación generado a partir de las mismas deben provocar preferentemente una mejor penetración del principio activo agroquímico contenido en las plantas.

5 En una segunda configuración, estas preparaciones agroquímicas deben tener preferentemente una mejor espontaneidad al introducirlas en agua para generar un caldo de aplicación.

En una tercera configuración, estas preparaciones agroquímicas o los caldos de aplicación generados a partir de las mismas deben provocar preferentemente al mismo tiempo una mejor penetración del principio activo agroquímico contenido en las plantas y tener una mejor espontaneidad de la preparación al introducirlas en agua para generar un caldo de aplicación.

En una cuarta configuración, la mejor espontaneidad y/o penetración no debe llevar a un empeoramiento simultáneo de las demás propiedades, en especial de la retención.

Según la invención, se halló ahora que una composición que comprende al menos un principio activo seleccionado del grupo compuesto por el compuesto B y el compuesto A y al menos un compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I)

$$R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_v-R'$$
 (I)

en la que cada uno de los restos e índices presentan los siguientes significados:

R y R' representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un resto alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> lineal o un resto alquilo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> ramificado;

20 m es igual a 2 ó 3;

10

15

35

n es igual a 2 ó 3;

x es igual a de 5 a 150; e

y es igual a de 5 a 150,

en la que un resto n o m presenta el significado 2 y el otro resto n o m presenta el significado 3, solucionan el objetivo técnico.

Por ello, es objeto de la presente invención en primer lugar una composición que comprende al menos un principio activo seleccionado del grupo compuesto por el compuesto B y el compuesto A y al menos un compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I)

$$R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-R'$$
 (I)

30 en la que cada uno de los restos e índices presentan los siguientes significados:

R y R' representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un resto alquilo C₁ a C₅ lineal o un resto alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es igual a 2 ó 3;

n es igual a 2 ó 3;

x es igual a de 5 a 150; e

y es igual a de 5 a 150,

en la que un resto n o m presenta el significado 2 y el otro resto n o m presenta el significado 3.

Por un resto alquilo  $C_1$  a  $C_5$  lineal, se entiende, en el contexto de la presente invención, un resto metilo, un resto n-propilo, un resto n-butilo o un resto n-pentilo.

40 Por un resto alquilo C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> ramificado, se entiende, en el contexto de la presente invención, un resto isopropilo, un resto isobutilo o un radial butilo terciario.

En una forma de realización preferida, los restos R y R' se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo compuesto por un resto metilo, un resto n-butilo e hidrógeno.

En otra forma de realización preferida, los restos R y R' se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo compuesto por un resto n-butilo e hidrógeno.

Con respecto a la disposición de las unidades de polietileno y polipropileno,

(a) o bien m puede adoptar el valor 2 y n el valor 3;

(b) o bien m puede adoptar el valor 3 y n el valor 2.

Se prefiere la configuración (b) con m igual a 3 y n igual a 2.

Se prefieren muy especialmente compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula (I), en la que

- m es 3.
- es 2. n

5

- representa de 5 a 80, Х
- representa de 5 a 80,
- y R es n-butilo o hidrógeno y
- R' es hidrógeno.
- 10 Se halló que composiciones correspondientes presentan en general propiedades estimulantes de la penetración para principios activos agroquímicos hidrosolubles.

Se halló, además, que las correspondientes composiciones aumentan en general la espontaneidad al usar el caldo de aplicación del concentrado.

También se halló que las correspondientes composiciones presentan en general propiedades estimulantes de la 15 penetración para principios activos agroquímicos hidrosolubles y que aumentan la espontaneidad al usar el caldo de aplicación del concentrado.

En el contexto de la presente divulgación, por la expresión "principio activo agroquímico hidrosoluble" se entiende en general un principio activo insecticida y/o acaricida (es decir, que combate insectos y/o ácaros), que presenta una solubilidad de ≥ 10 mg/L (a 20 °C) en agua. Los compuestos A y B cumplen este requisito.

Los principios activos agroquímicos apropiados que se pueden usar en la composición de acuerdo con la presente 20 divulgación son los siguientes principios activos:

$$\begin{array}{c|c} \text{CI} & & \text{C}_2\text{H}_5 \\ & & \text{N} & \text{NH-CH}_3 \\ & & \text{II} \\ & & \text{CH} \\ & & \text{NO}_2 \\ \end{array} \qquad \text{nitenpiram}$$

tiacloprida

tiametoxam

Clotianidina

5

flonicamida

sulfoxaflor

$$\begin{array}{c|c} \text{CI} & \text{H}_2\text{C} & \text{CHF}_2 \\ & \text{N} & \text{CH}_3 \\ & \text{H}_2 & \text{N} \\ & \text{CN} & \text{comm} \end{array}$$

compacsto i

$$\begin{array}{c|c} CI & & CHF_2 \\ \hline & H_2C & \\ \hline & N & \\ C & & C-O \\ H_2 & & C-O \end{array}$$

compuesto B

Se conocen las sustancias antes mencionadas y su uso en el área agroquímica, por ejemplo, como insecticida. El compuesto A se conoce por el documento WO 2008/009360 y el compuesto B por el documento WO 2007/115644.

Como otros insecticidas o acaricidas que, además de los principios activos agroquímicos antes mencionados, pueden estar contenidos adicionalmente en la composición según la invención, se tienen en cuenta, por ejemplo, principios activos del grupo de los piretroides, las diamidas de ácido ftálico (flubendiamidas), antranildiamidas (ciazipir, rinaxipir) o los derivados de cetoenol. A modo de ejemplo, se han de mencionar

10 Cipermetrina,

Deltametrina,

Permetrina.

Transflutrina,

Piretro natural,

15 Fenpropatrina,

20

25

Ciflutrina.

ß-ciflutrina, así como

del grupo de los derivados de cetoenol, el espirodiclofeno, el espiromesifeno y el espirotetramato. Estos otros insecticidas o acaricidas, que pueden estar contenidos en la composición según la invención como componentes de mezcla con el al menos un principio activo agroquímico, pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua.

Como fungicidas que, además de los principios activos agroquímicos antes mencionados, pueden estar contenidos adicionalmente en la composición según la invención, se tienen en cuenta principios activos, por ejemplo, del grupo de los azoles, los derivados de estrobilurina y los derivados de aminoácido. A modo de ejemplo, se han de mencionar

Protioconazol.

Tebuconazol.

Ciproconazol,

Propiconazol,

30 Triadimenol,

Miclobutanilo, Trifloxistrobina,

Azoxistrobina.

Cresoxim-metilo,

35 Piraclostrobina,

Fluoxistrobina,

Iprovalicarb,

Fluopicolida,

Bixafeno y

40 Fluopiram.

Los principios activos agroquímicos antes mencionados son conocidos en sí por el experto (véase Pesticide Manual; British Crop Protection Council; edición: 14 (30 de noviembre de 2006)).

Estos otros fungicidas, que pueden estar contenidos en la composición según la invención como componentes de mezcla, pueden ser tanto solubles en agua como insolubles en agua.

45 En otra configuración de la presente divulgación, la composición comprende en general entre el 1 y el 50 % en peso, con preferencia, del 5 al 40 % en peso, con preferencia especial, del 10 al 25 % en peso, en cada caso, con respecto a la composición total, del principio activo agroquímico hidrosoluble.

El compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) se usa en la composición según la invención con preferencia en una concentración de entre el 0,1 y el 80 % en peso, con mayor preferencia, entre el

0,5 y el 60 % en peso, con preferencia especial, entre el 5 y el 45 % en peso, en cada caso, con respecto a la composición total.

En otra configuración de la presente divulgación, la relación en peso del principio activo agroquímico hidrosoluble con respecto al compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) es en general de entre 1 : 0,1 y 1 : 6, con mayor preferencia, de entre 1 : 0,2 y 1 : 4, con preferencia especial, de entre 1 : 0,5 y 1 : 2,5. Cuando en la presente divulgación, la relación en peso del principio activo agroquímico hidrosoluble con respecto al compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) está en el intervalo antes mencionado, se logra un balance preferido entre la acción del compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) y los costes ocasionados por el uso de este compuesto.

5

25

35

40

45

50

55

El uso de los compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) presenta una serie de ventajas. De esta manera, en el caso de estos compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol, se trata de productos que se pueden manipular sin problemas y que también están disponibles en grandes cantidades. Además, son biodegradables y permiten un claro aumento de la efectividad al aplicar los principios activos agroquímicos hidrosolubles contra insectos o ácaros o en el control de vectores ligados a ello y/o una significativa mejora de la espontaneidad.

Los correspondientes alquilpolipropilenglicolpolietilenglicoles se encuentran comercialmente disponibles y se comercializan, entre otros, con los nombres Antarox<sup>®</sup> B/848, Antarox<sup>®</sup> B/500, Emulsogen<sup>®</sup> 3510, Emulsogen<sup>®</sup> EP 4901, Emulsogen<sup>®</sup> V 1816 o Genapol<sup>®</sup> PF 40.

Los compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol que pueden usarse se definen en general por medio de la fórmula general (I). En estos compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol, se trata en general de mezclas de sustancias de este tipo con distintas longitudes de cadena. Para los índices x e y, se calculan por ello valores promedio en los intervalos antes definidos que también pueden diferir de números enteros.

En el contexto de la presente invención se pueden usar también mezclas de los compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol definidos en la fórmula general (I), por ejemplo, de dos, tres, cuatro o cinco compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol diferentes. Cuando en el contexto de la presente invención se usan mezclas de varios compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol, se puede seleccionar, por ejemplo, un compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de modo tal que la penetración del principio activo agroquímico se optimice y el otro compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol se puede seleccionar de modo tal que se optimice la espontaneidad del principio activo agroquímico.

Además, la composición según la invención puede estar contenida, en general, entre el 1 y el 90 % en peso, con mayor preferencia, entre el 15 y el 75 % en peso, con preferencia especial, del 30 al 60 % en peso, en cada caso, con respecto a la composición, en uno o varios disolventes.

Los disolventes apropiados, que se pueden usar en el contexto de la presente invención, son con preferencia disolventes solubles en agua y/o miscibles con agua. Los correspondientes ejemplos para disolventes apropiados son γ-butirolactona, dimetilisosorbida, dimetilsulfóxido (DMSO), propilenglicol, carbonato de propileno, alcohol bencílico, dimetilamidas, alcoholes de cadena corta, en especial etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, N-metil-2-pirrolidona (NMP), polietilenglicol, metoxi-2-propanol, diacetato de trietilenglicol y aqua.

Otros componentes opcionales en la composición según la invención son, por ejemplo, aditivos en cantidades en general de entre el 0 y el 30 % en peso, con mayor preferencia, del 0 al 20 % en peso, con preferencia especial, del 0 al 10 % en peso. Como aditivos, que pueden estar contenidos en los agentes de tratamiento fitosanitario según la invención, se entienden otros principios activos agroquímicos e inhibidores de la cristalización, humectantes, emulsionantes y agua.

Como inhibidores de la cristalización que pueden existir en las composiciones según la invención se tienen en cuenta todas las sustancias que se usan habitualmente para estos fines en agentes agroquímicos. Se han de mencionar preferentemente N-alquil-pirrolidonas, como N-octil-pirrolidona y N-dodecilpirrolidona, también copolímeros de polivinilpirrolidona y poli(alcohol vinílico), como, por ejemplo, el copolímero de polivinilpirrolidona / poli(alcohol vinílico) conocido con el nombre de Luviskol VA 64 (empresa BASF), también dimetilamidas de ácido alquilcarboxílico, como dimetilamida de ácido decanoico o la mezcla de dimetilamida de ácido alcancaboxílico C<sub>6-12</sub> conocida con el nombre de Hallcomid<sup>®</sup> (empresa Hall Comp.), y también copolímeros de etilendiamina con óxido de etileno y óxido de propileno, como, por ejemplo, el producto conocido con el nombre de Synperonic T 304 (empresa Unigema).

Como reticulantes se tienen en cuenta todas las sustancias habituales que se pueden usar para tales fines en agentes de tratamiento fitosanitario. Preferentemente se han de mencionar etoxilatos de alquilfenol, naftalensulfonatos de alquilo, sulfosuccinatos de dialquilo, como dioctilsulfosuccinato-sodio, lauriletersulfatos y ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitano.

Los compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol para aplicar según la invención, que se usan para mejorar la penetración o mejorar la espontaneidad, presentan en sí propiedades emulsionantes. A pesar de ello, en el contexto de la presente invención, se puede usar opcionalmente otro emulsionante en la composición según la invención.

- 5 Como emulsionantes se tienen en cuenta, entonces, todas las sustancias habituales no ionogénicas, aniónicas, catiónicas y zwitteriónicas con propiedades tensioactivas, que habitualmente se usan en agentes agroquímicos. A estas sustancias pertenecen productos de reacción de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, alquilfenoles o alquilarilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno, así como sus ésteres de ácido sulfúrico, monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico, además, productos de reacción de óxido de etileno con óxido de propileno, además sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo. 10 sulfatos de arilo, halogenuros de tetra-alguil-amonio, halogenuros de trialguilaril-amonio y sulfonatos de alguilamina. Los emulsionantes se pueden usar solos o también en mezcla. Con preferencia, se han de mencionar productos de reacción de aceite de ricino con óxido de etileno en la relación molar de 1:20 a 1:60, productos de reacción de alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> con óxido de etileno en la relación molar de 1:5 a 1:50, productos de reacción de aminas grasas con óxido de etileno en la relación molar de 1:2 a 1:25, productos de reacción de 1 mol de fenol con 2 a 3 moles de 15 estireno y de 10 a 50 moles de óxido de etileno, productos de reacción de alquilfenoles C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> con óxido de etileno en la relación molar de 1:5 a 1:30, alquilglicósidos, sales de ácido alquilbencenosulfónico C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> tales como, por ejemplo, sales de calcio, de monoetanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio.
- Como ejemplos de emulsionantes no iónicos, se han de mencionar los productos conocidos con los nombres de Pluronic PE 10 100 (empresa BASF) y Atlox 4913 (empresa Uniqema). Además, se tienen en cuenta los tristiril-feniletoxilatos. Como ejemplos de emulsionantes aniónicos se ha de mencionar el producto que se halla en el mercado con el nombre de Baykanol SL (= producto de condensación de ditoliléter sulfonado con formaldehído), así como tristiril-fenol-etoxilatos fosfatados o sulfatados, mencionándose en especial Soprophor FLK y Soprophor 4D 384 (empresa Rhodia). En los agentes de tratamiento fitosanitario, el contenido de los distintos componentes se puede variar dentro de un intervalo determinado. Se prefieren aquellos agentes de tratamiento fitosanitario en los que las concentraciones
  - de compuestos de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I) son de entre el 0,1 y el 80 % en peso;
  - de principio activo agroquímico son de entre el 1 y el 50 % en peso;
- 30 de disolventes son de entre el 1 y el 90 % en peso y
  - de aditivos son de entre el 0 y el 30 % en peso.

35

La presente invención se refiere también a la preparación de la composición según la invención. La preparación de los agentes de tratamiento fitosanitario se realiza, en este caso, en general de modo tal que se mezclen entre sí cada uno de los componentes en las relaciones deseadas en cada caso. En general, se procede de modo que se dispone un principio activo agroquímico y luego se añade con agitación los componentes restantes en cualquier orden.

Las temperaturas se pueden variar en un intervalo determinado en la preparación de la composición según la invención. Se trabaja en general a temperaturas de entre 10 y 70 °C, con preferencia a temperatura ambiente.

Para la preparación de la composición según la invención se tienen en cuenta los aparatos habituales que se usan para la preparación de formulaciones agroquímicas.

Las composiciones según la invención se pueden aplicar como tales o después de una dilución previa con agua o con otros diluyentes, es decir, por ejemplo, como emulsiones, suspensiones, soluciones o aerosoles. En el caso de la aplicación directa, con la composición según la invención se mejora al menos la penetración del principio activo agroquímico.

- 45 En una forma de especial preferencia, la composición según la invención está presente en forma de un concentrado que se diluye antes de la aplicación propiamente dicha con un disolvente, en especial agua. En ese caso, se mejora por medio de la composición según la invención la penetración del principio activo agroquímico y/o la espontaneidad de la preparación al usar el caldo de aplicación.
- Además, la presente invención se refiere también al uso de composiciones correspondientes en el área agroquímica.

  En especial, la presente invención se refiere al uso de las composiciones según la invención para combatir insectos y/o ácaros. En el contexto del uso según la invención, se incorpora la composición según la invención en general primero en una fase acuosa que luego se aplica.

La aplicación se realiza en este caso según procedimientos habituales, es decir, por ejemplo, por rociado, vertido, pulverización, inyección o esparcido.

La cantidad de aplicación de los agentes de tratamiento fitosanitario según la invención puede variar dentro de un gran intervalo. Se rige por los principios activos contenidos en cada caso y por su concentración en las formulaciones.

Con ayuda de los agentes de tratamiento fitosanitario según la invención, se pueden aplicar principios activos insecticidas y/o acaricidas hidrosolubles de manera particularmente ventajosa sobre las plantas y/o su hábitat. En este caso, se favorece la capacidad de penetración de los principios activos, se eleva la eficacia biológica de los componentes activos en comparación con las formulaciones habituales y/o se mejora la espontaneidad de los productos al aplicarlos en aqua.

Se halló que las correspondientes composiciones presentan en general propiedades estimulantes de la penetración para principios activos agroquímicos hidrosolubles.

Se halló también que las correspondientes composiciones aumentan en general la espontaneidad al usar el caldo de aplicación a partir del concentrado.

Se halló además que las correspondientes composiciones presentan en general propiedades estimulantes de la penetración para principios activos agroquímicos hidrosolubles y aumentan la espontaneidad al usar el caldo de aplicación a partir del concentrado.

En cuanto a otras configuraciones del uso según la invención, se hace remisión a las formas de realización anteriores.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación

20 Ejemplo general

15

25

35

45

Para preparar una formulación, se mezclan

17 g de principio activo

con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

20 - 40 g de compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula (I) (la cantidad exacta de aditivo se indica en la Tabla 1),

43 - 63 g de disolvente (la cantidad exacta se adapta a la cantidad de compuesto de

alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula (I)), así como

25 mg de antiespumante.

Una vez terminada la adición, se sigue agitando a temperatura ambiente hasta que se produce una solución transparente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

Ejemplo comparativo A

Para preparar una formulación, se mezclan

17 g de compuesto B

con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

40 g de emulsionante KS (estructura:  $[RCOO(EO)_{x/y/z}][CH(CH_2)_2]$ ),

43 g de disolvente (por ejemplo, propilencarbonato, 1-metoxi-2-propanol, alcohol bencílico, etc.), así como

25 mg de antiespumante.

Una vez finalizada la adición, se sigue agitando durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

40 Ejemplo comparativo B

Para preparar una formulación, se mezclan

17 g de compuesto B

con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

40 g de emulsionante Agnique 3551 (estructura: 1-Et-Hex-O-(PO) $_{x}$ -(EO) $_{y}$ -H)

43 g de disolvente (por ejemplo, propilencarbonato, 1-metoxi-2-propanol, alcohol bencílico, etc.), así como

25 mg de antiespumante.

Una vez finalizada la adición, se sigue agitando durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

Ejemplo comparativo C

Para preparar una formulación, se mezclan

5 17 g de compuesto B

con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

40 g de emulsionante Agnique KE 3552 (estructura: n-octil-O-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-H)
43 g de disolvente (por ejemplo, propilencarbonato, 1-metoxi-2-propanol, alcohol bencílico, etc.), así como
25 mg de antiespumante.

10 Una vez finalizada la adición, se sigue agitando durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

Ejemplo comparativo D

Para preparar una formulación, se mezclan

17 g de compuesto B

15 con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

40 g de Emulsogen ITA 200 (estructura: iso- $C_{13}H_{27}$ -O-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-H)

43 g de disolvente (por ejemplo, propilencarbonato, 1-metoxi-2-propanol, alcohol bencílico, etc.), así como

25 mg de antiespumante.

Una vez finalizada la adición, se sigue agitando durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

Ejemplo comparativo E

20

35

Para preparar una formulación, se mezclan

8.5 q de flonicamida o sulfoxaflor

con agitación a temperatura ambiente sucesivamente con

25 30 g de Antarox B/848 (estructura: n-Bu-O-(PO) $_{x}$ -(EO) $_{y}$ -H)

43 g de disolvente (por ejemplo, NMP, butirolactona, dimetilimidazolinona, etc.), así como

25 mg de antiespumante.

Una vez finalizada la adición, se sigue agitando durante 5 minutos a temperatura ambiente. Se obtiene de esta manera un líquido homogéneo.

30 Ejemplo de uso I

Determinación de la espontaneidad de una formulación de acuerdo con la formulación anterior.

Una probeta con pie de 100 mL de vidrio con escala de mL (diámetro aproximado de 3 cm, altura aproximada de 25 cm) y cuello esmerilado se llena hasta la marca de 100 mL agua (CIPAC C) y se atempera hasta la temperatura respectiva. Para el ensayo en sí, se añade al agua 1,0 mL de la formulación 1 cm por encima del nivel del agua gota a gota y se observa el comportamiento al sumergir y al hundirse. Si las gotas pasan hacia el fondo, la espontaneidad será deficiente; pero si las gotas se disuelven dentro del primer tramo de caída, es decir, en unos pocos cm, la espontaneidad será muy buena. En los casos en los que no se produce ninguna disolución completa al incorporarse en agua, la probeta se cierra con un tapón y se invierte hasta tres veces para lograr una buena mezcla. La mezcla resultante se somete a ensayo en cuanto a la separación de fases (fases cristalina u oleosa).

Los resultados de tales ensayos de espontaneidad se resumen en la Tabla I. Se observa en especial el resultado de que las espontaneidades de la serie de ensayos 2 (con emulsionantes que entran dentro de, por ejemplo, la patente WO 03/090531 A1 antes indicada) son insuficientes, mientras que las formulaciones análogas con Antarox B/848 (empresa Rhodia, ensayo 1a a 1c) o Antarox B/500 (empresa Rhodia, ensayos 1d y 1e) o Emulsogen 3510 (empresa Clariant; ensayos 1f y 1g) o bien Emulsogen EP 4901 (empresa Clariant; ensayo 1h a 1i) muestran buenas espontaneidades. Estos aditivos entran dentro de la definición de los aditivos para usar según la invención.

También las mezclas de Antarox B/848 y Emulsogen 3510 o Emulsogen EP 4901 presentan buenas espontaneidades (Ejemplos 1I a 1q). Más allá de ello, los ensayos 3a a 3c usando el emulsionante Agnique KE 3552

(empresa Cognis) en comparación con los ensayos 2a a 2c (emulsionante Agnique KE 3551, empresa Cognis) muestran que un grupo octilo terminal lineal no presenta prácticamente ninguna mejora de la espontaneidad respecto de uno ramificado. Conforme a ello, no es decisiva la ramificación, sino la longitud de cadena del grupo alquilo terminal y los grupos alquilo cortos (o hidrógeno) brindan ventajas respecto de las propiedades de espontaneidad.

Este resultado es muy sorprendente en la medida que las cadenas de alquilo están ubicadas en el extremo (PO) lipofílico del emulsionante y, a pesar de su corta extensión en comparación con una parte (PO) lipófila mucho más larga, influyen esencialmente sobre las propiedades del emulsionante.

### Tabla I: Resultados de los ensayos de espontaneidad

5

### 10 Formulaciones del compuesto B con propilencarbonato, alcohol bencílico o butirolactona como disolventes

Tabla I: Formulaciones (SL-200) del compuesto B con propilencarbonato como disolvente

	Emulsionante		ESPONTA	NEIDAD *	
Nº	Concentración, nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
1a	40 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3,5	3	3
1b	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3,5	2	1,5
1c	20 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	4 (PT)	2,5	2
1d	40 % de Antarox B/500 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3	2,5	2,5
1e	30 % de Antarox B/500 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3	2	2
5a	30 % de Witconol NS 500 K (Ethylan NS 500 LQ) según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		1	
5b	10 % de Witconol NS 500 K (Ethylan NS 500 LQ) según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		4 (PT)	
5c	30 % de Atlas G 5000 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2	
5d	10 % de Atlas G 5000 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2 (PT)	
5e	30 % de Pluronic PE 10500 (Ethylan 324)	H-(EO) <sub>w</sub> -(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		5 (PT)	
1f	40 % de Emulsogen 3510 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2,5	3	3,5
1g	20 % de Emulsogen 3510 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	4 (PT)	2,5	2,5
1h	40 % de Emulsogen EP 4901 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	4 (PT)	3	3
1i	40 % de Emulsogen V 1816 según la invención	HO-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3,5 (PT)	3	4
1j	20 % de Antarox B/848, 10 % de Emulsogen V 1816 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,HO-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3,5	3	2,5
1k	15 % de Antarox B/848, 15 % de Emulsogen V 1816 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>n</sub> -(EO) <sub>m</sub> -H,HO-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	4	3	2,5

(continuación)

	Emulsionante		ESPONTA	NEIDAD *	
Nº	Concentración, nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
11	20 % de Antarox B/848, 10 % de Emulsogen 3510 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2,5 (PT)	2,5	2
1m	15 % de Antarox B/848, 15 % de Emulsogen 3510 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2,5	2	1,5
1n	10 % de Antarox B/848, 20 % de Emulsogen 3510 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2,5	2	1,5
10	20 % de Antarox B/848, 10 % de Emulsogen EP 4901 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>m</sub> -H	3 (PT)	2	2
1p	15 % de Antarox B/848, 15 % de Emulsogen EP 4901 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2,5 (PT)	2,5 (PT)	2
				_	
1q	10 % de Antarox B/848, 20 % de Emulsogen EP 4901 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H,nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	3 (PT)	2,5	2
2a	40 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)
2b	30 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)
2c	20 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)
2d	40 % de Emulsogen ITA 200 Comparación	iso-C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> -O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	6 (PT)	5 (PT)
2e	40 % de Genapol EP 2584 Comparación	RO-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H R = alcohol de cadena larga (no según la invención)	6 (PT)	5 (PT)	4 (PT)
3ª	40 % de Agnique KE 3552 Comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> (EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)
3b	30 % de Agnique KE 3552 Comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)
3c	20 % de Agnique KE 3552 Comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)
4	40 % de emulsionante KS Comparación	[RCOO(EO) <sub>x/y/z</sub> ][CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)

<sup>\*</sup> Escala de puntuación 1 – 6, es decir, 1 = muy bueno, 6 = insuficiente; PT = separación de fases; TA = temperatura ambiente (20 °C), x, y, z, n, m son números enteros ≥ 2.

Tabla II: Formulaciones (SL-200) del compuesto B con distintos disolventes

	Φ	Emulsion	nante	ES	SPONTANEIDA	D *	
Nº	Disolve nte	Concentración, nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C	
		Sin emulsionante		6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)	
1a		40 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	3,5	3	3	
1b	Propilencarbonato	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	3,5	2	1,5	
1c	Propilen	20 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	4 (PT)	2,5	2	
3b		30 % de Agnique KE 3552 comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	3 (PT)	3 (PT)	
		Sin emulsionante		6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)	
		40 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	4	4	4	
	Alcohol bencílico	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	4	5 (PT)	6 (PT)	
	Alco	20 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)	
		30 % de Agnique KE 3552 comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)	
	1:1	Sin emulsionante		6 (PT)	6 (PT)	6 (PT)	
	γ-butirolactona (1:1)	40 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	3	2	2	
	γ-butiro	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	1	1	1	
	/ collico	20 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	1	1	1	
	alcohol bencílico /	30 % de Agnique KE 3552 comparación	n-Oct-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H	4	5	5	

<sup>\*</sup> escala de puntuación 1 – 6, es decir, 1 = muy bueno, 6 = insuficiente; PT = separación de fases

Tabla III: Formulación de acetamiprida con alcohol bencílico como disolvente

	Emulsionante		ESPONTA	NEIDAD *	
N°	Nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
	30 % de Antarox B/848	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H	2 (clara)	2 (clara)	2 (clara)

Tabla IV: Formulaciones de flonicamida con NMP como disolvente

	Emulsionante		ESPONTANEIDAD *		
Nº	Nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
	30 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2,5 (turbia)	
	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2 (clara)	
	30 % de Antarox B/500 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2 (clara)	

Tabla V: Formulaciones de sulfoxaflor con dimetilimidazolinona (DMI) como disolvente

	Emulsionante	ESPONTANEIDAD *			
Nº	Nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
	30 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> - (EO) <sub>y</sub> -H		2,5 (turbia)	
	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2 (clara)	

Tabla VI: Formulaciones del compuesto A con propilencarbonato como disolvente

	Emulsionante		ESPONTANEIDAD *		
N°	Nombre	Estructura	10 °C	TA (20 °C)	30 °C
	30 % de Agnique 3551 Comparación	Et-Hex-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		3,5 (PT)	
	30 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		2,5	
	20 % de Antarox B/848 según la invención	nBu-O-(PO) <sub>x</sub> -(EO) <sub>y</sub> -H		3	

## Ejemplo de uso II

10 Determinación de las propiedades de penetración de una formulación según la formulación anterior.

En este ensayo, se mide la penetración de principios activos (p.a.) por medio de cutículas de hojas de manzano aisladas enzimáticamente.

Se usan hojas que se cortan en estado completamente desarrollado de manzanos de la clase Golden Delicious. El aislamiento de las cutículas se realiza de modo tal que

- en primer lugar se llenan discos de hojas marcadas en la parte inferior con colorante y punzonadas por medio de infiltración al vacío con una solución de pectinasa tamponada a un valor pH de entre 3 y 4 (del 0,2 al 2 %),
  - luego se añade azida de sodio y

5

 los discos de hojas así tratados se dejan reposar hasta la disolución de la estructura de la hoja original y hasta el desprendimiento de las cutículas no celulares.

Después se siguen usando sólo las cutículas libres de separaciones y pelos de las caras superiores de las hojas. Se lavan varias veces, alternando, con agua y una solución tampón con un valor de pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se aplican luego sobre placas de teflón y se alisan con un suave chorro de aire y se secan.

En la siguiente etapa, las membranas de cutícula así obtenidas se colocan para ensayos de transporte de membrana en celdas de difusión (= cámaras de transporte) de acero fino. Para ello, las cutículas se colocan con una pinza en el centro sobre los bordes de las celdas de difusión untadas con grasa de silicona y se cierran con un aro también engrasado. La disposición se elige de modo tal que la cara externa morfológica esté mirando hacia fuera, es decir, hacia el aire, mientras que la cara interna original esté frente al interior de la celda de difusión. Las celdas de difusión están llenas de agua o de una mezcla de agua y disolvente.

Para determinar la penetración, se aplican en cada caso 5 µl de un caldo de aplicación que contiene principio activo de las formulaciones mencionadas a continuación sobre la cara externa de una cutícula. La concentración de principio activo corresponde a la tasa de aplicación en campo habitual en la práctica.

15 En los caldos de aplicación se usa agua corriente.

5

10

20

Después de aplicar los caldos de aplicación, se deja evaporar el agua, luego se invierten las cámaras y se las coloca en cubas termostatizadas, en las que se hace soplar en cada caso aire sobre la cara exterior de las cutículas de una humedad y temperatura del aire definidas. La penetración usada tiene lugar por tanto a una humedad relativa del aire del 60 % y a una temperatura ajustada de 25 °C. A intervalos regulares, se extraen muestras con un automuestreador y se mide el contenido de principio activo penetrado.

Los resultados de ensayo con distintos principios activos se desprenden de los siguientes ejemplos. En el caso de los números indicados, se trata de valores promedio de 10 mediciones individuales en cada caso.

Ejemplo I: Penetración de acetamiprida (0,5 g de p.a./L) a través de cutículas de manzano

Caldo de aplicación	Penetración después de 24 h (en %)
p.a. en agua	61
p.a. en agua & Antarox B/848	100
p.a. en agua & Antarox B/500	100
Comparación 1: p.a. en agua & emulsionante W (α-fenil-ω-hidroxil-polioxietan-1,2-diílo estirenado, CAS 104376-72-9)	82

#### 25 <u>Ejemplo II:</u> Penetración del compuesto A (0,5 g de p.a./L) a través de cutículas de manzano

Caldo de aplicación	Penetración después de 24 h (en %)
p.a. en agua	2
p.a. en agua & Antarox B/848	49
Comparación 1: p.a. en agua & emulsionante W (α -fenil-ω-hidroxil-polioxietan-1,2-diílo estirenado, CAS 104376-72-9)	7

### Ejemplo III: Penetración del compuesto B (0,3 g p.a./L) a través de cutículas de manzano

Caldo de aplicación	Penetración después de 24 h (en %)
Labor-EC & Antarox B/848, 0,3 g/L	23
Labor-EC & Antarox B/848, 0,6 g/L	64
Comparación 1: caldo de aplicación acuoso compuesto por 0,5 g/L de principio activo BYI 02960, 0,5 g/L de emulsionante W (α-fenil-ω-hidroxil-polioxietan-1,2-diílo estirenado, CAS 104376-72-9), así como 20 g/L de dimetilacetamida.	18

Ejemplo IV:Penetración de formulaciones SL con coadyuvante del compuesto B (0,3 g de p.a./L) a través de cutículas de manzano

Caldo de pulverización	Penetración después de 24 h (en %)
SL 200 (2008-000189) con Antarox B/848 (40 %)	72
Comparación: SL 300 (sin adyuvante)	10

En el Ejemplo comparativo, se usó más principio activo que en los caldos de pulverización según la invención, de modo que en el ejemplo comparativo habría que haber partido en realidad de una mayor penetración.

Ejemplo V: Penetración del compuesto B (0,5 g de p.a./L) a través de cutículas de manzano

Caldo de pulverización	Penetración después de 24 h (en %)
p.a. en agua	4
p.a. en agua & Antarox B/848, 1 g/L	48
p.a. en agua & Antarox B/500, 1 g/L	52
Comparación 1: p.a. en agua & emulsionante W, 1 g/L	13

#### Ejemplos de uso III

Determinación de la retención de caldos de pulverización

Por retención se entiende la adherencia de la neblina pulverizada sobre superficies, por ejemplo, plantas o partes de plantas (hojas) después de una aplicación por pulverización. La retención depende tanto de la composición del caldo de pulverización como de la naturaleza de la superficie tratada.

La retención de un caldo de pulverización se calcula de manera estándar con una hoja difícilmente humectable en comparación con una superficie de referencia con una retención del 100 %. Los resultados notificados se lograron con hojas primarias de gérmenes de cebada que se cultivaron en invernadero (18 °C, 80 % de humedad del aire, 16 h de luz).

Cada una de las hojas cortadas se tratan de forma estándar en una cabina de pulverización con un carro pulverizador – tobera: XR 11002 VS; presión: 3 bar; 300 l/ha. El peso y la superficie de las hojas se determinan antes del tratamiento y la capa pulverizada adherida se determina gravimétricamente de manera correspondiente y se normaliza sobre la superficie de las hojas. Como superficie de referencia para una retención del 100 % sirve papel de fieltro con una superficie bien conocida.

Se tratan al menos 5, mejor 8 – 10 hojas por cada variante de caldo de pulverización y las retenciones calculadas se estiman a continuación. Por regla general, como control negativo (retención mínima) se lleva a cabo una serie de ensayos con aqua corriente.

En tal ensayo comparativo, los caldos de pulverización con el aditivo Antarox B/848 (empresa Rhodia, estructura química n-Bu-O-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-H) o bien Agnique 3551 (empresa Cognis, estructura química 2-etil-hexil-O-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-H) o bien Agnique KE 3552 (empresa Cognis, estructura química n-Oct-O-(PO)<sub>x</sub>-(EO)<sub>y</sub>-H) proporcionaron en cada caso valores de retención excelentes y equivalentes dentro de la precisión del procedimiento.

Esta serie de ensayos III documenta que, a pesar de una mejor penetración y una mejor espontaneidad, no se modifican desventajosamente otras propiedades, en especial la retención.

### Ejemplos de uso IV

15

20

30

35

Comparación de la acción biológica

Efecto translaminar del compuesto B contra Myzus persicae en hojas de col

Se infectan plantas de col con una población mixta del pulgón verde del durazno (*Myzus persicae*). Cuando los pulgones ocupan la parte inferior de las hojas, se pulverizan las plantas con las sustancias mencionadas en la Tabla por medio de una jeringa de modo tal que sólo se provee la parte superior de la hoja de insecticida (volumen de agua: 300 L / ha). La eficacia translaminar del tratamiento contra una población mixta del pulgón verde del durazno se determinó en % de mortalidad en los momentos indicados:

Producto	Cantidad de (G) aplicación de by principio activo	Efecto translaminar contra <i>Myzus persicae</i> [% de mortalidad] en col	
		2 días después de la aplicación	6 días después de la aplicación
Compuesto B  SL 200  sin adición de Antarox B/848	120	0	20
	60	0	0
	24	0	0
	4,8	0	0
	0,96	0	0
	0,192	0	0
	120	90	100
Compuesto B SL 200 con adición de Antarox B/848 en el caldo de pulverización	60	40	80
	24	0	20
	4,8	0	0
	0,96	0	0
(aproximadamente 0,6 g por gramo de compuesto B)	0,192	0	0
	120	94	100
	60	65	90
Compuesto B	24	0	30
SL 200	4,8	0	0
con adición de Antarox B/848 en el caldo de pulverización	0,96	0	0
(2,9 g por gramo de compuesto B)	0,192	0	0

#### REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende al menos un principio activo seleccionado del grupo constituido por el compuesto B y el compuesto A y al menos un compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I)

$$R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-R'$$
 (I)

5 en la que cada uno de los restos e índices presentan los siguientes significados:

R y R' representan, independientemente entre sí, hidrógeno, un resto alquilo  $C_1$  a  $C_5$  lineal o un resto alquilo  $C_3$  o  $C_4$  ramificado:

m es igual a 2 ó 3;

n es igual a 2 ó 3:

10

15

25

30

x es igual a de 5 a 150 e

y es igual a de 5 a 150,

en la que un resto n o m presenta el significado 2 y el otro resto n o m presenta el significado 3 y en la que el compuesto B presenta la fórmula

$$\begin{array}{c|c} CI & H_2C & CHF_2 \\ \hline N & C & CHF_2 \\ \hline N & C & CHF_2 \\ \hline H_2 & C & CHF_2 \\ \hline H_2 & C & CHF_2 \\ \hline H_2 & C & CHF_2 \\ \hline \end{array}$$

y el compuesto A presenta la fórmula

$$\begin{array}{c|c} \text{CI} & \text{H}_2\text{C} & \text{CHF}_2 \\ \text{N} & \text{C} & \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 & \text{N} & \text{CN} \end{array}$$

- 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** los restos R y R' se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo constituido por un resto metilo, un resto n-butilo e hidrógeno.
- 3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada porque** los restos R y R' se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo constituido por un resto n-butilo e hidrógeno.
  - 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en el compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula (I)

m es 3,

n es 2,

x representa de 5 a 80,

y representa de 5 a 80,

R es n-butilo o hidrógeno y

R' es hidrógeno.

- 5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque también comprende como principio activo agroquímico imidacloprida, nitenpiram, acetamiprida, tiacloprida, tiametoxam, clotianidina, dinotefurano, sulfoxaflor y/o flonicamida.
  - 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la composición comprende el 0,1 y el 80 % en peso de compuesto de alquilpolipropilenglicolpolietilenglicol de la fórmula general (I), con respecto a la composición.
- 35 7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 en forma de un concentrado.
  - 8. Procedimiento para preparar una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se mezclan entre sí cada uno de los componentes en las relaciones deseadas en cada caso.

- 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** se dispone un principio activo agroquímico y luego se añaden con agitación los demás componentes en cualquier orden de la composición.
- 10. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en el área agroquímica.

5

- 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la composición se usa para la lucha contra insectos y/o ácaros.
  - 12. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en el que se transfiere una composición de acuerdo con la reivindicación 6 primero a un caldo de pulverización y se usa el caldo de pulverización resultante.