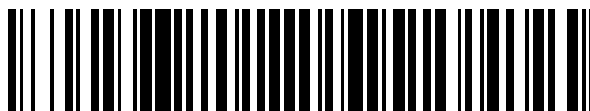


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 250**

51 Int. Cl.:

C07D 307/20 (2006.01)

C07D 309/10 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2011** **E 11749301 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2606040**

54 Título: **Adyuvantes agroquímicos y formulaciones**

30 Prioridad:

17.08.2010 US 344547 P

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

07.12.2015

73 Titular/es:

CRODA, INC. (100.0%)
300 Columbus Circle
Edison, NJ 08837, US

72 Inventor/es:

LINDNER, GREGORY, JAMES

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 553 250 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

Adyuvantes agroquímicos y formulaciones

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad del documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos N° 61/344.547, presentado el 17 de agosto de 2010.

La presente invención se refiere a adyuvantes para formulaciones agroquímicas, a formulaciones que incluyen tales activantes, y al tratamiento de cultivos con tales formulaciones.

- 10 En los compuestos agroquímicos formulados conjuntamente algunas combinaciones de principios activos agroquímicos no funcionan tan bien como se pudiera esperar cuando se compara con las propiedades de los componentes agroquímicamente activos individuales. El efecto parece ser un antagonismo entre los componentes agroquímicamente activos. Esto no se entiende completamente, pero parece no ser meramente una incompatibilidad de formulación física (aunque la incompatibilidad física puede estar presente y contribuir a un rendimiento menor de lo esperado), sino el resultado de un antagonismo biológico/bioquímico que tiene mecanismos complejos. Tales antagonismos pueden interferir de forma práctica en lo que de otro modo serían formulaciones conjuntas ventajosas de principios activos agroquímicos. Puede ser posible superar esta dificultad pulverizando con cada principio activo separadamente, con un intervalo de tiempo adecuado, o usando adyuvantes de aceite de cultivos adicionales o especiales, pero todo esto añade tiempo y coste.

- 25 Un área en la que el antagonismo es comercialmente importante es entre los herbicidas selectivos de planifolios y los graminicidas (herbicidas postemergentes). Los datos sugieren interacción física entre diferentes formas de los principios activos e interacciones complejas entre las formas de sal y ácido de cualquiera o ambos herbicidas, dando como resultado un cambio en la absorción o captación del graminicida en la diana. En algunos casos se requirió duplicar la cantidad del graminicida para efectuar el control de la hierba.

- 30 Una forma particular de este antagonismo en el crecimiento de cultivos resistentes a herbicidas, particularmente glifosato, en los que el glifosato se usa como herbicida general con beneficio en el cultivo deseado precisamente por su resistencia al glifosato. La rotación de tales cultivos significa que el glifosato es ineficaz en la supresión del crecimiento del cultivo resistente dado que las plantas de regeneración natural en el cultivo sucesivo (diferentes pero aún resistentes al glifosato), menoscaban potencialmente la ventaja principal del uso de especies de cultivo tolerantes a los herbicidas.

- 35 Este problema se puede hacer frente usando combinaciones de herbicidas, por lo general el glifosato para suprimir las malas hierbas generales y otro herbicida, para suprimir las plantas de regeneración natural (resistentes al glifosato) anteriores al cultivo. De ese modo cultivando soja resistente al glifosato sucesivamente con maíz resistente al glifosato, es posible usar una combinación de glifosato y un graminicida tal como cletodim, un herbicida eficaz frente a hierbas que incluyen el maíz pero no herbicidamente activo frente a plantas de hoja ancha tales como la soja.

- 45 Aunque esta combinación puede dar un perfil de actividad correcto para suprimir maíz de regeneración natural (resistente al glifosato) y malas hierbas generales en la soja (resistente al glifosato), desafortunadamente el glifosato y el cletodim pueden ser antagonistas entre sí particularmente cuando se aplican conjuntamente en una formulación de pulverización individual y por lo tanto reducir la eficacia global. Se ha observado un antagonismo similar con algunos herbicidas de planifolios tales como cletodim, quizalofop y setoxidim

- 50 Los adyuvantes tensioactivos no iónicos convencionales, con las cantidades de aplicación habituales para tales adyuvantes, parecen ser relativamente ineficaces en la mejora del rendimiento de herbicidas combinados para superar tales antagonismos entre los principios activos.

- 55 El documento de solicitud de patente anterior WO96/16539 (Kao Corporation) desvela una composición adyuvante para compuestos químicos agrícolas que comprende al menos un tensioactivo de éster de ácido graso de sorbitán en combinación con otros tensioactivos.

- La presente invención busca por lo tanto proporcionar adyuvantes que puedan reducir el antagonismo entre combinaciones de principios activos, particularmente cuando se usan con principios activos herbicidas, y puedan superar de ese modo las desventajas de los compuestos agroquímicos anteriores formulados conjuntamente que se describen en el presente documento.

- 60 La presente invención busca además proporcionar un concentrado agroquímico y mezclas agroquímicas de tanque de pulverización que comprendan dichos adyuvantes, y el tratamiento de cultivos usando dichos concentrado y mezclas de tanque, particularmente cuando se usan combinaciones de principios activos agroquímicos que de otro modo exhibirían antagonismo.

- 65 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un compuesto o una mezcla de

compuestos que son monoésteres de ácido graso etoxilados de sorbitán en los que la longitud de la cadena de carbonos del ácido graso es de 8 a 14, y el grado global de etoxilación es en promedio de 8 a 12.

Sorprendentemente, se ha descubierto que ciertos nuevos tensioactivos pueden proporcionar una adyuvancia que supera en gran medida el antagonismo de rendimiento de herbicidas, y puede hacerlo de una forma rentable. Los nuevos tensioactivos son variantes de los tensioactivos de monoéster de sorbitán etoxilado conocidos como "polisorbatos", por ejemplo los disponibles con el nombre comercial "Tween" de Croda.

Históricamente, los tensioactivos de polisorbato han tenido un grado relativamente bajo de etoxilación, por lo general correspondiente a un promedio de aproximadamente 4 o 5 restos de oxietileno por molécula, o tienen un promedio de aproximadamente 20 restos de oxietileno por molécula. Los ésteres de sorbitán 5 etoxilados son algo menos hidrófobos que los tensioactivos de éster de sorbitán de bajo HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo), tales como los disponibles con el nombre comercial "Span" (de Croda), a partir de los cuales derivan habitualmente por etoxilación.

Por el contrario, los ésteres de sorbitán 20 etoxilados son tensioactivos hidrófilos con valores de HLB por lo general de aproximadamente 15 o superiores. Estos polisorbatos más altamente etoxilados, tales como Tween 20 (monolaurato de sorbitán 20 etoxilado), se han usado ampliamente en formulaciones agroquímicas como adyuvantes y como emulgentes.

La longitud de la cadena de carbono del ácido graso de los monoésteres de ácido graso etoxilados de sorbitán puede ser preferentemente de 10 a 14. Más preferentemente, la longitud de la cadena de carbono es aproximadamente 12.

El grado global de etoxilación es en promedio preferentemente de 8 a 12. Más preferentemente, el grado global de etoxilación puede ser en promedio aproximadamente 10.

Los monoésteres de ácido graso etoxilados de sorbitán son preferentemente compuestos de fórmula (I):



en la que

- i) Sorb representa un resto obtenido por retirada de cuatro átomos de H de hidroxilo del sorbitán;
- i) EO representa un resto etilenoxi;
- ii) n_1 , n_2 , n_3 , y n_4 representan cada uno independientemente valores promedio de 0 a 10, preferentemente de 0,5 a 5;
- iii) el total de $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ tiene un valor promedio de 8 a 12; y
- iv) R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 representan cada uno independientemente H o un grupo acilo $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$, donde R^5 es un hidrocarbilo C_7 a C_{13} , más habitualmente un hidrocarbilo C_9 a C_{13} , particularmente un hidrocarbilo aproximadamente C_{11} , particularmente un grupo alquilo o alqueno, especialmente alquilo o alqueno lineal.

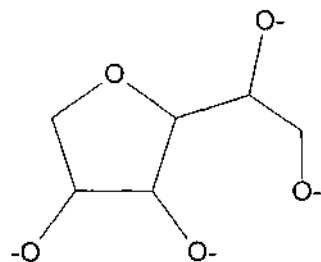
Se ha de entender que el resto de sorbitán es obtenible por retirada de los cuatro átomos de H de hidroxilo, y que el monoéster de ácido graso etoxilado formado por cada uno de los átomos de H retirados está sustituido con los grupos $(\text{EO}_{n_1}\text{R}^1)$, $(\text{EO}_{n_2}\text{R}^2)$, $(\text{EO}_{n_3}\text{R}^3)$, y $(\text{EO}_{n_4}\text{R}^4)$.

Preferentemente, un promedio de 2,8 a 3,2 de los grupos R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son H y 0,8 a 1,2 de los grupos R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son grupos acilo $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$.

En los compuestos de la invención, el resto de sorbitán en el núcleo de la molécula, que corresponde al resto 'Sorb' en la fórmula (I), será por lo general una mezcla principalmente de restos de 1,4-anhidrosorbitol, 1,5-anhidrosorbitol, y 3,6-anhidrosorbitol.

La mezcla también puede incluir por lo general cierta cantidad de 1,4,3,6-dianhidrosorbitol (*iso*-sorbida), aunque la proporción de *iso*-sorbida, si estuviera presente, es habitualmente relativamente baja debido a que los productos etoxilados de los ésteres de *iso*-sorbida pueden ser tensioactivos menos útiles.

Se puede considerar que los restos de 1,4-anhidrosorbitol y 3,6-anhidrosorbitol (sin los átomos de hidrógeno de hidroxilo) son de la fórmula (IIa):

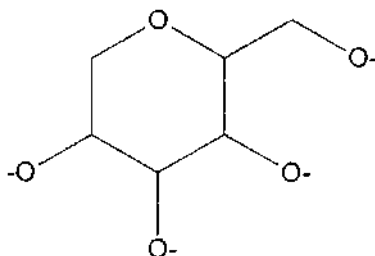


(IIa)

La diferencia entre los isómeros 1,4 y 3,6 está en las orientaciones de los grupos -OH en los átomos de carbono quirales.

5

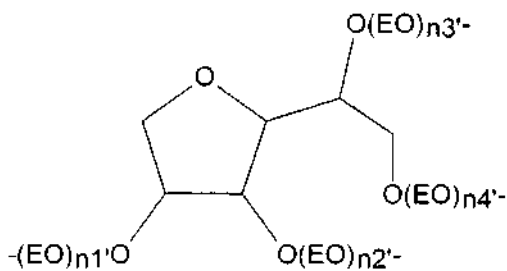
Se puede considerar que los restos de 1,5-anhidrosorbitol (sin los átomos de hidrógeno de hidroxilo) son de la fórmula (IIb):



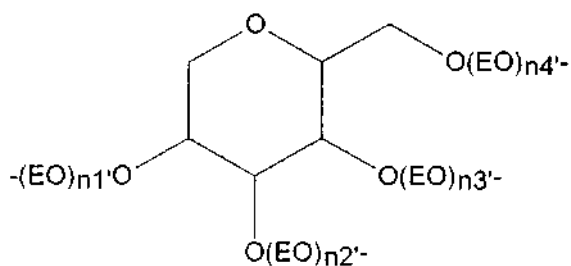
(IIb)

10

Se puede prever que los restos "núcleo" etoxilados correspondientes (es decir, sin que muestren los grupos terminales R^1 , R^2 , R^3 , y R^4) para los isómeros de sorbitán mencionados anteriormente son de las siguientes fórmulas (IIa') y (IIb'):



(IIa')



(IIb')

15

donde $n1'$, $n2'$, $n3'$, y $n4'$ son como se definen para $n1$, $n2$, $n3$, y $n4$ en la fórmula (I) anterior (sin ninguna correspondencia necesaria entre los índices que comparten números).

20

Los ésteres de y usados en la invención son deseablemente monoésteres. Se ha descubierto que el comportamiento de solución y las propiedades humectantes de los monoésteres son superiores particularmente en aplicaciones agroquímicas de adyuvante. En este tipo general de compuesto de éster de sorbitán etoxilado, los monoésteres nominales se denominan de ese modo debido a que la proporción molar de sorbitol con respecto a ácido graso

usada para preparar el precursor de éster de sorbitán de los ésteres etoxilados es aproximadamente 1:1, aunque es habitual emplear un ligero exceso, por ejemplo, de un 5 a un 10 % molar, del ácido graso.

La reacción de ciclación (como se describe en el presente documento) dará como resultado algunos productos incluyendo restos de sorbitol e *iso*-sorbida, así como aquellos con restos de sorbitán. Además, los "monoésteres" (y los correspondientes derivados etoxilados) incluirán pequeñas porciones de compuestos que incluyen restos de poliol sin esterificar (sorbitol/sorbitán/*iso*-sorbida), proporciones considerables de ésteres de mono y diacilo graso, principalmente de sorbitán, pero incluyendo una pequeña cantidad basada en *iso*-sorbida y pequeñas proporciones basadas en sorbitol, con cierto nivel de triésteres y ésteres superiores basados principalmente en sorbitán. Esto contrasta con los "triésteres" nominales de sorbitán que contienen proporciones principales de triésteres y ésteres superiores. Por supuesto, la gama de compuestos individuales después de la etoxilación puede ser incluso mayor.

En la esterificación inicial, se ha de entender que la mayoría de los restos acilo reaccionan con hidroxilos primarios en el sorbitol o el sorbitán (que corresponden a las posiciones 1 o 6 en el sorbitol), pero que durante el procesamiento posterior por transesterificación se randomiza principalmente la posición de los grupos acilo. La etoxilación implicará transesterificación adicional de modo que se randomizan adicionalmente las posiciones acilo.

En el contexto de los compuestos de fórmula (I) que los compuestos sean monoésteres significa generalmente que las cantidades relativas (molares) de ácido graso y (normalmente) sorbitol usadas para preparar el éster de sorbitán intermedio (véase además posteriormente en la síntesis) se corresponderán aproximadamente para preparar un monoéster.

De ese modo, deseablemente, por cada mol de sorbitán de los compuestos de la invención que se representan mediante la fórmula (I), habrá generalmente un promedio de 0,8 a 1,2 sustituyentes de restos acilo en el sorbitán; es decir, por referencia a la fórmula (I) de 0,8 a 1,2 de los grupos R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son grupos acilo de fórmula $-C(O)-R^5$, y en la misma medida de 2,8 a 3,2 de los grupos son átomos de hidrógeno. Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, también estarán presentes habitualmente ésteres con más de un grupo acilo en los productos que se sinteticen.

El grado promedio de etoxilación de los compuestos de la invención, que corresponde al total de $n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ en la fórmula (I) [o $n_1' + n_2' + n_3' + n_4'$ en las fórmulas (IIa') y (IIb')], es de 8 a 12, y especialmente aproximadamente 10. Esta preferencia refleja el rendimiento que se ha observado en los ensayos de los compuestos de la invención.

Generalmente, ya que se prepara por etoxilación del éster de ácido graso de sorbitán correspondiente, las longitudes de la cadena de oligoetoxilato individual que corresponden a los índices individuales n_1 , n_2 , n_3 , y n_4 en la fórmula (I) [o n_1' , n_2' , n_3' , y n_4' en las fórmulas (IIa') y (IIb')] estarán dentro del intervalo de 0 a 10, más habitualmente de 1 a 6, particularmente de 1 a 4.

Las longitudes de cadena individuales pueden depender de si el grupo OH subyacente es primario o secundario, y del efecto del impedimento estérico (que variará dependiendo de la posición del grupo OH subyacente y del grado de etoxilación, particularmente en grupos OH adyacentes). Además, dado que los índices representan valores medios para las longitudes de cadena de polietilenoxi, pueden no ser números enteros individualmente y en total.

Se ha descubierto que fuera de los "centros" del intervalo, particularmente para el grado global de etoxilación, el rendimiento de los compuestos de la invención cae fuera del máximo. Esto se puede observar cuando se usan particularmente como adyuvantes agroquímicos, especialmente en formulaciones de combinación que incluyen herbicida no selectivo (tal como glifosato) y graminicida selectivo (tal como cletodim).

El resto de ácido graso de los compuestos de la invención, que corresponde al grupo acilo $-C(O)R^5$ en la fórmula (I), es un resto de ácido graso C_8 a C_{14} , particularmente C_{10} a C_{14} , más particularmente aproximadamente C_{12} . Como se aplica a los ácidos grasos de calidad técnica disponibles de forma práctica, estos intervalos representan la longitud media de la cadena de carbono (que para cualquier material particular puede no ser por lo tanto un número entero). Generalmente la longitud de la cadena de los ácidos grasos individuales en cualquiera de tales mezclas está deseablemente dentro de 2 átomos de carbono de promedio. Una fuente particularmente útil de tales restos acilo es ácido láurico de calidad técnica, por lo general derivados de aceite de coco que es una mezcla de ácidos grasos que tienen longitudes de cadena principalmente de C_8 a C_{14} .

Los compuestos de y usados en la invención se pueden preparar mediante métodos conocidos generalmente en la técnica para compuestos conocidos correspondientes - los polisorbatos. En particular, se pueden preparar a partir de ésteres de sorbitán, que se conocen generalmente como una clase, por reacción con óxido de etileno habitualmente con catálisis básica. La catálisis básica se puede proporcionar mediante hidróxido o metóxido sódico o potásico. La reacción de etoxilación se puede llevar a cabo una temperatura por lo general de 150 a 180 °C y una presión de 400 a 650 kPa (manométrica).

Los ésteres de sorbitán, usados como materiales de partida para la reacción de etoxilación para preparar los compuestos de la invención, se conocen generalmente y se pueden preparar por reacción de sorbitol con un ácido

graso adecuado para formar el éster de sorbitán mediante ciclación por anhidridización del sorbitol en sorbitán y esterificación. El ácido graso adecuado comprende de 8 al 14 carbonos de longitud de cadena, preferentemente de 10 a 14, y más preferentemente aproximadamente 12.

- 5 Esta reacción se puede llevar a cabo mediante reacción directa catalizada del sorbitol y el ácido graso a una temperatura por lo general de 225 a 250 °C y una presión ambiental o cerca de la ambiental con catálisis ácida, básica, o ácida tamponada. Se puede encontrar información adicional sobre la síntesis de este tipo general de tensioactivo en libros de texto convencionales sobre tensioactivos no iónicos tales como Surfactant Science Volume 1: Nonionic Surfactants (pub. 1967 por Marcel Dekker) particularmente el capítulo de F R Benson titulado
- 10 "Tensioactivos de poliol".

Los monoésteres de ácido graso etoxilados de sorbitán se pueden incluir particularmente en formulaciones agroquímicas que comprenden al menos un principio activo agroquímico.

- 15 De ese modo, de acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación agroquímica, en la que la formulación comprende al menos un monoéster de ácido graso etoxilado de sorbitán en el que la longitud de la cadena de carbono del ácido graso es de 8 a 14, y el grado global de etoxilación es en promedio de 8 a 12, y en la que la formulación agroquímica comprende al menos un principio activo agroquímico.

- 20 De acuerdo con un tercer aspecto se proporciona el uso de los monoésteres de ácido graso de sorbitán del primer aspecto como adyuvantes en una formulación agroquímica, en la que la formulación agroquímica comprende al menos un principio activo agroquímico.

- 25 Se ha de entender que las referencias al ayudante o adyuvantes con respecto a la agricultura se refieren a cualquier sustancia añadida al concentrado o al tanque de pulverización que mejore el rendimiento de los componentes activos agroquímicos (pesticidas, herbicidas, estimulantes de alimentación, etc.). Los ayudantes para su uso con principios activos agrícolas se han categorizado como diluyentes, agentes humectantes, agentes de adhesión, y agentes de nebulización.

- 30 La formulación agroquímica puede ser una formulación concentrada agroquímica. Alternativamente, la formulación agroquímica puede ser una formulación agroquímica de pulverización que se forma por dilución de dicha formulación concentrada, o se forma directamente mediante la adición de todos los componentes necesarios en agua para formar la mezcla diluida.

- 35 La formulación agroquímica de pulverización se puede formar por dilución de la formulación concentrada agroquímica con la cantidad necesaria de agua para conseguir la dilución deseada.

- 40 La formulación agroquímica de pulverización se puede preparar justo antes de la pulverización por dilución del concentrado en el agua de pulverización. Los compuestos de la invención se pueden incluir como adyuvantes mediante la inclusión en un concentrado activo agroquímico separado preformado, o como componentes en la formulación concentrada agroquímica, o añadidos por separado al tanque de mezcla.

- 45 La formulación agroquímica también puede incluir ingredientes adicionales tales como tensioactivos, adyuvantes distintos de los del primer aspecto, materiales anticongelantes, materiales de tamponamiento, etc.

- La formulación agroquímica comprende al menos un principio activo agroquímico. Dicho principio activo se selecciona entre principios activos herbicidas, principios activos fungicidas, principios activos insecticidas (acaricidas), o compuestos de control del crecimiento de plantas.

- 50 Preferentemente, la formulación agroquímica comprende al menos dos principios activos agroquímicos. Los principios activos se pueden seleccionar entre el mismo grupo de compuestos o, alternativamente, se pueden seleccionar entre dos o más grupos de compuestos distintos.

- 55 La combinación de dos o más principios activos agroquímicos se puede denominar formulación conjunta. Las formulaciones conjuntas particularmente preferentes pueden comprender una combinación de principios activos agroquímicos, cada uno de los cuales es un principio activo herbicida, y teniendo cada uno diferentes efectos de control de malas hierbas.

- La formulación conjunta incluiría además compuestos del primer aspecto de la invención como adyuvante.

- 60 Preferentemente, se prevé que los compuestos del primer aspecto se usen en formulaciones que comprenden principios activos agroquímicos que son herbicidas que tienen diferentes efectos de control de malas hierbas. En particular, las combinaciones de un herbicida no selectivo y otro principio activo agroquímico, preferentemente seleccionado entre otro tipo de herbicida, más preferentemente un herbicida selectivo.

- 65 Las combinaciones adecuadas de principios activos se pueden seleccionar entre un herbicida selectivo y un

graminicida, particularmente un herbicida no selectivo; un herbicida de planifolios selectivo y un graminicida, que puede ser un inhibidor de ACCasa o un herbicida no selectivo; y un graminicida selectivo, particularmente un inhibidor de ACCasa usado en combinación con un herbicida no selectivo.

La invención encuentra uso particular en sistemas de combinación de herbicidas no selectivos, tales como glifosato, y graminicidas selectivos tales como cletodim [(±)-2-[(E)-1-[(E)-3-cloroaliloxiamino]propil]-5-[2-(etiltio)propil]-3-hidroxi-ciclohex-2-enona]]. En tales combinaciones se ha descubierto que los compuestos del primer aspecto de la invención se pueden usar para contrarrestar el antagonismo entre el glifosato y los herbicidas de tipo ciclohexanodiona (inhibidores de lípidos).

Además, las formulaciones conjuntas adecuadas, para las que se pueden usar los compuestos del primer aspecto, pueden incluir combinación de principios activos seleccionados entre:

- i) un herbicida no selectivo usado en combinación con otro tipo de principio activo agroquímico, particularmente otro tipo de herbicida, más particularmente un herbicida selectivo;
- ii) un herbicida selectivo usado en combinación con un graminicida, particularmente un graminicida no selectivo;
- iii) un herbicida de planifolios selectivo usado en combinación con un graminicida, que puede ser un graminicida selectivo tal como una ciclohexanodiona por ejemplo cletodim, o un herbicida no selectivo; y
- iv) un graminicida tal como una ciclohexanodiona por ejemplo cletodim, usado en combinación con un herbicida no selectivo.

Los herbicidas no selectivos que se pueden usar en estos aspectos de la invención incluyen herbicidas solubles en agua tales como glifosato, particularmente en forma de sales de metal alcalino, amina o trimesio, glufosinato, particularmente en forma de sales de metal alcalino, amina o amonio y herbicidas de bipiridilo, particularmente paraquat y diquat.

Otros herbicidas no selectivos adecuados incluyen inhibidores de acetil-CoA carboxilasa (ACCasa), tales como ácidos ariloxi-fenoxi- (particularmente fenoxifenoxi-) y heteroariloxifenoxi-propiónicos y sus ésteres y sales (FOP) y oximas de ciclohexanodiona; inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD), tales como isoxazoles, tricetonas, pirazoles, benzobiciclón y cetospiradox; inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonilureas, imidazolinonas, triazolopirimidinas, oxibenzoatos de pirimidinilo, y sulfonilamino carbonil triazolinonas; inhibidores de polifenol oxidasa (PPO), tales como triazolinona (por ejemplo carfentrazón-etilo), fenilpirazol (por ejemplo piraflufén-etilo), *N*-fenilftalimidas (por ejemplo flumiclorac), y tiadiazoles (por ejemplo flutiacet-metilo); auxinas sintéticas tales como ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T); y reguladores del crecimiento.

La invención incluye particularmente una formulación de combinación de un herbicida soluble en agua no selectivo de tipo glifosato con un herbicida selectivo, habitualmente un graminicida, preferentemente un inhibidor de acetil CoA carboxilasa tal como un herbicida de tipo ariloxifenoxi-propionato (FOP) o ciclohexanodiona (DIM), particularmente quizalofop (ácido (R)-2-[4-(6-cloroquinoxalin-2-iloxi)fenoxil]-propiónico) o más particularmente cletodim [(±)-2-[(E)-1-[(E)-3-cloroaliloxiamino]propil]-5-[2-(etiltio)propil]-3-hidroxi-ciclohex-2-enona)], y que incluye un compuesto de la invención como adyuvante. El uso de tales combinaciones puede mejorar el control de las especies de hierbas tolerantes al glifosato, más particularmente maíz tolerante al glifosato por ejemplo en forma de plantas de regeneración natural, en un cultivo de planifolios tolerante al glifosato cultivado posteriormente, particularmente soja tolerante al glifosato.

Los herbicidas de tipo glifosato se usan ampliamente en agroquímica y habitualmente tienen la forma de sales, particularmente sales de metal alcalino, especialmente sodio o potasio, o amina, particularmente *iso*-propilamina, amonio o trimesio (trimetilsulfonio). Estas sales son altamente solubles en agua y el glifosato se suministra habitualmente para su uso como una solución concentrada en agua por lo general de 10 a 60, particularmente de 25 a 50, y especialmente de 30 a 50 g (principio activo). l⁻¹ (solución) (equivalente ácido libre de glifosato).

Los herbicidas selectivos de ciclohexanodiona (inhibidor de lípidos) son activos frente a hierbas y son compuestos solubles en aceite proporcionándose Cletodim por lo general en forma de una solución en un disolvente orgánico adecuado, habitualmente en un disolvente de hidrocarburo tal como los fluidos Aromatic o Solvesso 150 de Shell, u otros disolventes/cosolventes tales como dimetil alquilamidas grasas, en concentraciones de 50 a 500, particularmente 60 a 480, y especialmente de 120 a 360 g (principio activo). l⁻¹ (solución). Estas soluciones basadas en aceite incluirán habitualmente un tensioactivo emulgente soluble en aceite a una concentración suficiente para emulsionar la solución de aceite en dilución en agua, es decir, para proporcionar un concentrado emulsionable. El emulgente será por lo general un emulgente de tipo mezcla de no iónico y aniónico y estará presente en el concentrado por lo general de 1 a 25, particularmente de 5 a 20, y especialmente de 8 a 15 g (emulgente). l⁻¹ (solución).

El uso principal que se prevé para los compuestos del primer aspecto es como adyuvantes en formulaciones agroquímicas, particularmente en formulaciones que comprenden más de un principio activo, para contrarrestar el antagonismo entre los diferentes tipos de principio activo agroquímico.

De ese modo, de acuerdo con el cuarto aspecto de la presente invención se proporciona un método de tratamiento de cultivos y/o del suelo alrededor de los cultivos con la formulación agroquímica del segundo aspecto.

La invención incluye por lo tanto el uso de tales formulaciones agroquímicas para tratar cultivos, incluyendo para fertilizar cultivos y para eliminar malas hierbas en cultivos o plagas en cultivos.

La formulación agroquímica usada en el método de tratamiento se puede seleccionar entre una formulación agroquímica de pulverización. Dicha formulación de pulverización puede ser una formulación concentrada diluida o una formulación de pulverización de tanque de mezcla. La invención también proporciona por lo tanto un método para tratar cultivos o el suelo adyacente a las plantas de cultivo o del suelo en el que se van a cultivar los cultivos con una formulación de pulverización que es o incluye una formulación concentrada agroquímica.

La formulación agroquímica de pulverización puede ser un líquido estable homogéneo que es capaz de formar una dilución estable con agua.

La formulación agroquímica usada en el método de tratamiento se usará generalmente para tratar cultivos o la tierra donde se van a cultivar los cultivos, y puede llevar a cabo la función de fertilización de cultivos y/o eliminación de malas hierbas o plagas en los cultivos.

Todas las características descritas en el presente documento se pueden combinar con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Con el fin de que la presente invención se puede entender con mayor facilidad, a continuación se hará referencia, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción. Los siguientes Ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

Materiales - monolaurato de sorbitán preparado usando ácido láurico de calidad técnica, Span 20 ex Croda.

Métodos de ensayo

- Índice de hidroxilo - los grupos hidroxilo de una muestra de ensayo se acetilan con una cantidad conocida de anhídrido acético en piridina; el anhídrido acético remanente se hidroliza con agua y se valora por retroceso con solución patrón de KOH etanólica con indicador de fenoltaleína. El índice de hidroxilo es la cantidad de base (miligramos de KOH) requerida para neutralizar el ácido usado para acetilar los grupos OH en 1 g de muestra. El ácido libre de la muestra aumenta el consumo de KOH en la valoración para dar un índice de hidroxilo equivocadamente bajo, de modo que se añade al resultado el Índice de ácido (véase posteriormente). Los resultados se indican como "Índice de OH" en mg (KOH).g (muestra)⁻¹.

- Índice de ácido - una muestra de ensayo disuelta en un disolvente adecuado (habitualmente etanol) se valora frente a una solución patrón de KOH (habitualmente etanólico) con indicador de fenoltaleína. El índice de ácido es la cantidad de base (en miligramos de KOH) requerida para neutralizar los ácidos grasos en 1 g de muestra. Los resultados se indican como "Índice de ácido" en mg (KOH).g (muestra)⁻¹. [Observación: en la evaluación de una muestra para el peso de ácido graso presente, se necesita tener en cuenta el peso molecular del ácido graso y para las mezclas este será habitualmente un valor intermedio dependiendo del intervalo de homólogos presente.]

- Índice de saponificación - una muestra de ensayo disuelta en un disolvente adecuado (habitualmente etanol) se calienta a reflujo con una cantidad conocida de KOH patrón etanólico para hidrolizar los ésteres presentes y neutralizar los ácidos grasos liberados (y cualquier ácido graso libre presente en la muestra de ensayo). El exceso de KOH remanente después de la hidrólisis se valora por retroceso con HCl acuoso patrón. El Índice de saponificación es la cantidad de base (en miligramos de KOH) requerida para neutralizar los ácidos grasos resultantes de la saponificación en 1 g de muestra (incluyendo cualquier contribución de ácido graso libre presente en la muestra). Los resultados se indican como "Índice de SAP" en mg (KOH).g (muestra)⁻¹.

Ejemplos de Síntesis

Ejemplo de Síntesis SE1 (monolaurato de sorbitán 8 etoxilado)

Un reactor de presión de 1 litro limpio y seco equipado con agitación por barrido de nitrógeno, termómetro y suministro de vacío se purgó con nitrógeno seco durante 10 a 15 minutos; se cargaron monolaurato de sorbitán (202,8 g; 0,167 mol) y solución acuosa al 50 % en peso de NaOH (0,4 g) a temperatura ambiente. El reactor se calentó lentamente a 160 °C con el barrido de agitación conectado y durante el calentamiento se aplicó vacío para ayudar a la retirada de agua. Una vez el agua residual cayó por debajo de un 0,2 % a una temperatura de 160 a 165 °C, la agitación por barrido se detuvo.

Se alimentó óxido de etileno (total 58 g; 1,32 mol) en el reactor de 150 a 165 °C con una cantidad controlada para

mantener la presión del reactor por debajo de 60 psig (aprox. 414 kPa manométrica). Tras completar la adición de óxido de etileno, se dejó que la presión del reactor disminuyera (por la finalización de la reacción de etoxilación) mientras se mantenía la temperatura de reacción de 160 a 165 °C, hasta que la presión alcanzó un valor bajo estable después de que la mezcla se mantuviera durante 2 horas. El reactor se enfrió a continuación a 120 °C y se aplicó inyección de vapor (o nitrógeno) durante 10 a 20 minutos para retirar el óxido de etileno residual. La mezcla de reacción se enfrió de 60 a 65 °C y el producto se descargó.

Ejemplo de Síntesis SE2

Se preparó éster de sorbitán etoxilado adicional con diferente grado de etoxilación usando el método del Ejemplo de Síntesis SE1, pero variando adecuadamente la cantidad de óxido de etileno suministrado a la reacción.

Las propiedades de los compuestos sintetizados se resumen en la siguiente Tabla SE1.

Tabla SE1

Ej. N°	Ácido graso	EO (mol)*	Índice de OH [mg (KOH).g ⁻¹]	Índice de ácido [mg (KOH).g ⁻¹]	Índice de SAP [mg (KOH).g ⁻¹]
SE1	láurico	8	175,6	0,33	78,6
SE2	láurico	12	138,2	0,51	60,9
* moles de EO promedio por mol de éster de sorbitán					

Ejemplos de Aplicación

Material

Gly herbicida glifosato como Touchdown Hi-Tech ex Monsanto
 Cle herbicida cletodim como Select ex Arysta LifeScience Corp
 AMS sulfato de amonio como material al 100 %
 Adj1 laurato de sorbitán 4-EO, polisorbato 21, Tween 21 ex Croda
 Adj2 laurato de sorbitán 20-EO, polisorbato 20, Tween 20 ex Croda

Métodos de ensayo

Se evaluó la capacidad de los compuestos de la invención para actuar como adyuvantes que mejoran el rendimiento herbicida combinado de glifosato y cletodim. Las pruebas sometieron a ensayo el herbicida combinado en soja resistente a glifosato y maíz resistente a glifosato, usando diversos adyuvantes que incluyen controles y compuestos de la invención. El objetivo fue permitir la evaluación de la capacidad del herbicida combinado para controlar el crecimiento de maíz de regeneración natural en un cultivo de soja resistente al glifosato como cultivo en rotación después de un cultivo previo de maíz resistente al glifosato.

Ejemplo de Aplicación AE1

Detalles de la formulación – las formulaciones del herbicida se compusieron en forma de mezclas de tanque de pulverización usando los siguientes componentes:

Material	Concentración (% en peso)	Notas
Gly	0,3	% de equivalente de ácido libre de glifosato
Cle	0,025	% de principio activo
Adyuvante	variable	
AMS	0,42	

Las formulaciones que contenían ayudantes de la invención se compusieron con un 0,0625, un 0,125 y un 0,25 % en peso de adyuvante (AE1.1 y AE1.2 - identificándose los adyuvantes por sus números SE). Las muestras de control no incluyeron ningún tratamiento (AE1C.1); y formulaciones incluyendo tanto glifosato como cletodim como herbicida esperó usando tensioactivos convencionales "Tween" (Adj1 y Adj2) como adyuvantes (AE1C.2 y AE1C.3).

Resumen de condiciones de tratamiento - pulverizado con 15 galones americanos por acre = aproximadamente 23 litros por hectárea en maíz resistente a glifosato. Se llevarán a cabo ensayos de pulverización paralelos usando soja resistente a glifosato como cultivo diana y no se observó ninguna toxicidad con ningún nivel de aplicación. Este fue el resultado esperado ya que la soja es resistente a glifosato y siendo una planta de hoja ancha no es susceptible al

cletodim.

Los resultados del ensayo de campo se exponen en la siguiente Tabla AE1.

5

Tabla AE1

Ej. N°	Adyuvante			Control (% eliminación)	
	Tipo	N° EO	Cantidad (%)	14 días	28 días
AE1C.1	Ninguno	-	0,0625	0	0
			0,125	0	0
			0,25	0	0
AE1C.2	Adj1	4	0,0625	50	48
			0,125	59	76
			0,25	56	71
AE1,1	SE1	8	0,0625	54	52
			0,125	64	83
			0,25	71	80
AE1,2	SE2	12	0,0625	45	38
			0,125	61	73
			0,25	63	82
AE1C.3	Adj2	20	0,0625	39	44
			0,125	44	42
			0,25	52	51

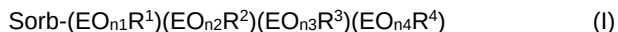
Estos datos indican un pico o meseta de rendimiento que se mide mediante el % de control que cubre los compuestos de la invención.

10 Por supuesto, se ha de entender que la invención no pretende restringirse a los detalles de la realización anterior que se describen únicamente a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto o una mezcla de compuestos que es/son monoéster(es) de ácido graso etoxilado(s) de sorbitán en los que la longitud de la cadena de carbono del ácido graso es de 8 a 14 y el grado global de etoxilación es en promedio de 8 a 12.

2. Un compuesto o una mezcla de compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que el/los éster(es) es/son compuestos de fórmula (I):



en la que;

- i) Sorb representa un resto obtenido por retirada de cuatro átomos de H de hidroxilo del sorbitán;
- ii) EO representa un resto etilenoxi;
- iii) $n1$, $n2$, $n3$ y $n4$ representan cada uno independientemente valores promedio de 0 a 10;
- iv) el total de $n1 + n2 + n3 + n4$ tiene un valor promedio de 8 a 12; y
- v) R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente H o un grupo acilo $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$, donde R^5 es un hidrocarbilo C_7 a C_{13} .

3. Un compuesto o una mezcla de compuestos de acuerdo con la reivindicación 2, en los que un promedio de 2,8 a 3,2 de los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son H y de 0,8 a 1,2 son grupos acilo $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$.

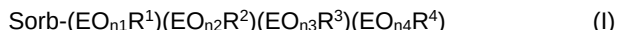
4. Un compuesto o una mezcla de compuestos de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en los que el resto de sorbitán se forma a partir de 1,4-anhidrosorbitol, 1,5-anhidrosorbitol, 3,6-anhidrosorbitol o cualquier combinación de los mismos.

5. Un compuesto o una mezcla de compuestos de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en los que la longitud de la cadena de carbono del ácido graso es de 10 a 14.

6. Una formulación agroquímica, en donde la formulación comprende un compuesto o una mezcla de compuestos que es/son monoéster(es) de ácido graso etoxilado(s) de sorbitán en los que la longitud de la cadena de carbono del ácido graso es de 8 a 14 y el grado global de etoxilación es en promedio de 8 a 12, y en donde la formulación agroquímica comprende al menos un principio activo agroquímico.

7. Una formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la formulación es una formulación agroquímica concentrada o una formulación agroquímica de pulverización formada por dilución de dicha formulación concentrada o directamente mediante la adición de todos los componentes necesarios con agua para formar la mezcla diluida.

8. Una formulación de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, donde el/los éster(es) son compuestos de fórmula (I):



en la que;

- i) Sorb representa un resto obtenido por retirada de cuatro átomos de H de hidroxilo del sorbitán;
- ii) EO representa un resto etilenoxi;
- iii) $n1$, $n2$, $n3$ y $n4$ representan cada uno independientemente valores promedio de 0 a 10;
- iv) el total de $n1 + n2 + n3 + n4$ tiene un valor promedio de 8 a 12; y
- v) R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente H o un grupo acilo $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^5$, donde R^5 es un hidrocarbilo C_7 a C_{13} .

9. Una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que dicho principio activo se selecciona entre principios activos herbicidas, principios activos fungicidas, principios activos insecticidas (acaricidas) o compuestos de control del crecimiento de plantas.

10. Una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde la formulación comprende combinaciones de principios activos seleccionados entre:

- i) un herbicida no selectivo y otro tipo de principio activo agroquímico;
- ii) un herbicida selectivo y un graminicida;
- iii) un herbicida de planifolios selectivo y un graminicida; o
- iv) un graminicida y un herbicida no selectivo.

11. Una formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en la que

- 5 i) el herbicida no selectivo es uno o más de un tipo de glifosato, un tipo de glufosinato o un herbicida de tipo bipiridilo;
ii) el herbicida de planifolios selectivo es uno o más de bentazón, bromoxinil y 2,4-D amina;
iii) el graminicida es uno o más de inhibidores de acetil-CoA carboxilasa.

10 12. Una formulación de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en la que el herbicida no selectivo es un herbicida de tipo glifosato y el herbicida selectivo es un herbicida de tipo ciclohexanodiona (inhibidor de lípidos).

13. El uso de los compuestos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 como adyuvante en una formulación agroquímica, en el que la formulación agroquímica comprende al menos un principio activo agroquímico.

15 14. Un método de tratamiento de cultivos y/o del suelo alrededor de un cultivo mediante pulverización del cultivo o del suelo alrededor del cultivo con una formulación agroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12.