

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 294**

51 Int. Cl.:

A01P 13/00 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 31/02 (2006.01)
A01N 31/14 (2006.01)
A01N 55/00 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2009 E 09172636 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2179650**

54 Título: **Tensioactivos orgánicos no espumantes como aditivos para preparados de la mezcla de tanque en la fitoprotección**

30 Prioridad:

27.10.2008 DE 102008043185

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

07.06.2016

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**GISSLER-BLANK, SABINE, DR.;
SIEVERDING, EWALD, DR. y
FLEUTE-SCHLACHTER, INGO, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 573 294 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

Tensioactivos orgánicos no espumantes como aditivos para preparados de la mezcla de tanque en la fitoprotección

La invención se refiere al empleo de aditivos en preparados de caldos de pulverización de agentes fitoprotectores, en particular como aditivos para mezclas de tanque a plaguicidas, mezclas de plaguicidas o agentes fitoprotectores en general. En la fitoprotección, para mejorar la eficiencia y la eficacia de principios activos de agentes fitoprotectores, se emplean habitualmente aditivos, en lo que sigue denominados también adyuvantes o también coadyuvantes. Éstos se añaden al caldo de pulverización acuoso poco antes de la pulverización, por separado del agente fitoprotector (como aditivo de la mezcla de tanque) o directamente se incorporan en el concentrado de agente fitoprotector junto con otros coadyuvantes (formulación). Pasan a emplearse agentes fitoprotectores químicos o biológicos (denominados en lo que sigue también plaguicidas) o mezclas de plaguicidas. Éstos pueden ser, por ejemplo, herbicidas, fungicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, molusquicidas, bactericidas, viridicidas, sustancias micronutricias, así como agentes fitoprotectores biológicos a base de sustancias naturales o microorganismos vivos o manipulados o bien procesados. Principios activos plaguicidas están listados en relación con sus sectores de aplicación, p. ej., en "The Pesticide Manual", 14ª edición 2006, The British Crop Protection Council; principios activos biológicos están indicados, p. ej., en "The Manual of Biocontrol Agents", 2001, The British Crop Protection Council.

Como aditivos de la mezcla de tanque se emplean tensioactivos de trisiloxano múltiples veces alcoxilados, que reducen la tensión superficial estática de caldos de pulverización o del agua de manera significativamente más intensa que los tensioactivos orgánicos. Estos tensioactivos de trisiloxano tienen la estructura $\text{Me}_3\text{O-SiMeR-OSiMe}_3$, representando el radical R un radical poliéter. El uso de estos tensioactivos de trisiloxano superextendidos tales como, p. ej., el BREAK-THRU® S-240, Evonik Goldschmidt GmbH, en combinación con un plaguicida conduce a una mejora de la absorción del plaguicida por parte de la planta y, en general, a un aumento de su actividad o de su eficiencia. En el documento US 6.734.141 se describe que para este aumento de la eficiencia es especialmente responsable una escasa tensión superficial y no necesariamente la extensión. En la mayoría de las patentes se entiende por la expresión tensión superficial siempre la tensión superficial estática. Para una retención incrementada del principio activo sobre la hoja es decisiva, no obstante la tensión superficial dinámica, la cual se mide en un tiempo de permanencia de la burbuja de aprox. 30 ms. Por el contrario, la tensión superficial estática se mide a aprox. 5000 ms. La tensión superficial de los caldos de pulverización está referida en este caso a la medición por medio de un tensiómetro de presión de burbuja (bubble pressure tensiometer Sita online t 60). En el caso de trisiloxanos, la tensión superficial dinámica se encuentra aproximadamente en 60 mN/m, por el contrario la estática en aprox. 21 mN/m.

En relación con una conciencia creciente del medio ambiente han pasado a criticarse tensioactivos de trisiloxano en los últimos años de manera creciente en virtud de su escasa biodegradabilidad. Además, los tensioactivos de trisiloxano están clasificados como nocivos para la salud. Otra desventaja de muchos aditivos de la mezcla de tanque, especialmente de trisiloxanos alcoxilados, es que durante la incorporación con agitación pasan a espumar intensamente a los caldos de pulverización.

En la bibliografía científica se conocen tensioactivos orgánicos que no conllevan los inconvenientes arriba mencionados. La mayoría de las veces, éstos no se emplean, sin embargo, como aditivos para concentrados de principios activos y composiciones concentradas y, especialmente, como agentes dispersantes. Así, el documento EP 1 313 792 muestra compuestos con al menos 3 unidades de óxido de etileno y 4 unidades de óxido de propileno, cuya tensión superficial estática es mayor que 30 mN/m.

En el documento EP 0 959 681 se describen composiciones agroquímicas acuosas con alcoholes alcoxilados primarios y secundarios que presentan tensiones superficiales estáticas mayores que 30 mN/m.

El documento JP 2002-128603 describe exclusivamente extendedores etoxilados con una tensión superficial estática de 30-45 mN/m que tienden fuertemente a la formación de espuma.

Los documentos WO 98/35553 A1, EP 0 791 384 A1 y WO 03/090531 A1 describen asimismo en cada caso formulaciones de agentes fitoprotectores con adyuvantes.

Otros humectantes ampliamente difundidos en el sector agrario tales como, por ejemplo, etoxilatos de nonilfenol (NPE) o etoxilatos de sebo-amina (TAE) están desde hace tiempo en discusión debido a su mala toxicidad o bien fueron prohibidos en numerosos países ya como aditivo a plaguicidas. Los NPEs se emplean predominantemente como tensioactivos y emulsionantes. Mediante la biodegradación se forman los nonilfenoles (NP) sólo difícilmente degradables. Pasan a las aguas a través de las aguas residuales industriales y de las comunidades. Los TAEs se encuentran en discusión en virtud de su caracterización en la lesión irreversible de los ojos. Asimismo, conducen a irritaciones en la piel, y las toxicidades de peces y algas presentan valores menores que 1. La toxicidad oral aguda en el caso de ratas se encuentra por debajo del valor de 4000 mg/kg, el cual es el considerado para etiquetas verdes, a saber, sólo en 200-2000 mg/kg.

Formulaciones de agentes fitoprotectores que representan productos que, para su aplicación, son diluidos la mayoría de las veces con agua antes de la pulverización habitual a través de boquillas, contienen, junto al

componente eficaz (denominado sustancia activa o también principio activo), también otros coadyuvantes tales como emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, agentes anticongelantes, antiespumantes, biocidas y sustancias tensioactivas; el experto en la formulación conoce este tipo de sustancias. Agentes fitoprotectores de este tipo se añaden a menudo a un tanque con agua como contenido, con el fin de diluir la formulación concentrada antes de la pulverización y hacerles compatibles para las plantas. Aditivos de la mezcla de tanque (también denominados aditivos o adyuvantes) se añaden al agua en el mismo tanque por separado antes o después de la formulación de agente fitoprotector y se reparten a través de agitación con todo el caldo de pulverización.

Las sustancias activas son aquellas que están admitidas y/o registradas y/o listadas en los distintos países para la aplicación a plantas y cultivos, con el fin de proteger a las plantas frente a lesiones o para evitar la pérdida de la cosecha en el caso de un cultivo. Sustancias activas o principios activos de este tipo pueden ser de tipo sintético, al igual que también de tipo biológico. Principios activos de este tipo pueden ser también extractos, o sustancias naturales u organismos antagonicamente activos. Se designan habitualmente también como plaguicidas. En la invención que aquí se presenta no importa el tipo de principio activo, dado que el uso como aditivo de la mezcla de tanque es de naturaleza general y no está referida específicamente al principio activo. Los plaguicidas que se denominan según su sector de aplicación en la fitoprotección incluyen las siguientes clases: todos los acaricidas (AC), algicidas (AL), feromonas (AT), repelentes (RE), bactericidas (BA), fungicidas (FU), herbicidas (HE), insecticidas (IN), agentes contra caracoles (molusquicidas, MO), nematocidas (NE), rodenticidas (RO), agentes de esterilización (ST), viridicidas (VI), reguladores del crecimiento (PG), agentes de refuerzo vegetal (PS), sustancias micronutricias (MI) y sustancias macronutricias (MA). Estas denominaciones y los sectores de aplicación son conocidos por el experto en la materia. Los principios activos se emplean por sí solos o en combinaciones con otros principios activos. Plaguicidas preferidos son HB, FU, IN, PG, MI y, particularmente, HB, FU, IN.

Algunos principios activos u organismos activos se enumeran, a modo de ejemplo, en "The Pesticide Manual", 14ª edición, 2006, The British Crop Protection Council, o en "The Manual of Biocontrol Agents", 2004, The British Crop Protection Council. La presente solicitud no se limita, sin embargo, sólo a estos principios activos allí indicados, sino que incluye también principios activos más modernos, todavía no citados en la monografía precedentemente mencionada.

Del grupo de los herbicidas a modo de ejemplo, pero no limitados a estos, son productos con los siguientes principios activos o mezclas de principios activos: acetoclor, acifluorfen, aclonifen, acroleína, alaclor, ametrina, amitrol, asulam, atrazina, benazolin, bensulfuronmetilo, bentazona, benzofenap, bialafos, bifenox, bromacil, bromobutida, bromofenoxim, bromoxinil, butaclor, butafenacil, clometoxifen, cloramben, ácido cloroacético, clorbromuron, clorimuron-etilo, clortoluron, clomitrofen, clortoluron, clortal dimetil, clomazone, clodinafop, clopiraldin, clomeprop, cianazina, 2,4-D, 2,4-DB, dimuron, dalapon, desmedifam, desmetrina, dicamba, diclobenil, dicloroprop, diclofop, difenzoquat, diflufenican, dimefufurona, dimetaclor, dimetametrina, dimetenamida, dinitramina, diquat, diurona, endotal, etametsulfurona-metilo, etofumesan, fenac, fenclorim, fenoxaprop, fenoxaprop-etilo, flamprop-metilo, flazasulfurona, fluazifop, fluazifop-p-butilo, flumetsulam, flumiclorac-penilo, fluoroglicofen, flumetsulam, flumeturona, flumioxazina, flupoxam, flupirsulfurona, flupropanato, fluridona, fluroxipir, flurtamona, fomasafen, fosamina, glufosinato, glifosato y sus sales por ejemplo, sales de alquilamonio o de metales alcalinos), haloxifop, imazamet, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, yodosulfurona, ioxinil, isoproturona, isoxaben, isoxapirifop, lactofen, lenacil, linuron, MCPA, MCPB, mecoprop, mefenacet, mesotriona, metazaclor, metabentazuron, metalaclor, ácido metilarsénico, metolaclor, metobenzurona, metosulam, mesosulfuron, metamitron, metsulfuron, naproanilida, naptalam, neburon, nicosulfuron, ácido nonanoico, norflurazon, orizalina, oxadiazon, oxifluorfen, paraquat, pendimetalina, fenmedifam, picloram, picolinafen, pretilaclor, prodiamina, prometon, prometrina, propaclar, propazina, propisoclor, propizamida, pirazolinatos, pirazosulfuronetilo, piributicarb, piridat, quinclorac, quizalofop etil, quizalofop-P, quinclorac, rimsulfuron, siduron, simazina, simetrina, ácido sulfámico, sulfonilurea, 2,3,6-TBA, terbumetona, terbutilazina, terbutrina, ácido tricloroacético, triclopir, trietazina, tencloclor, tiazopir, tralcoxidim, trifluralin, tritosulfuron, así como sus sales y mezclas de los mismos.

Ejemplos de principios activos fungicidas activos que se combinan en productos de agentes fitoprotectores solos o en mezcla con otros principios activos, son:

azoxistrobina, benalaxil, benomilo, bitertanol, borax, bromocuanazol, sec-butilamina, captafol, captan, poli(sulfuro de calcio), carbendazim, quinometionato, clorotalonil, clozolinato, cobre y sus derivados, sulfato de cobre, ciprodinil, ciproconazol, diclofluanida, diclorofeno, diclomezina, diclorano, dietofencarb, difenoconazol, dimetomorf, diniconazol, ditianona, epoxiconazol, famoxadona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamida, fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorf, fentina, fluazinam, fludioxonil, fluoroimida, fluquinconazol, flusulfamida, flutolanil, folpet, fosetil, furalaxil, guazatina, hexaclorobenceno, hexaconazol, sulfatos de hidroxiquinolona, imibenconazol, iminocadina, ipconazol, iprodiona, kasugamicina, kresoxim-metilo, mancozeb, maneb, mefenoxam, mepanipirim, mepronol, cloruro de mercurio, metam, metalaxil, metconazol, metiram, nabam, bis(dimetilditiocarbamato) de níquel, nuarimol, oxadixil, oxina-cobre, ácido oxolínico, penconazol, pencicuron, picoxistrobina, ftalidas, polioxina B, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, pirifenox, piraclostrobin, piroquilon, quintozeno, espiroxamina, azufre, tebuconazol, teclotalam, tecnazeno, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tolclofos-metilo, tolifluanida, triadimefon, triadimenol, triazóxidos, trifloxistrobina, triforina, triticonazol, vinclozolina, zineb, ziram, sus sales así como sus mezclas.

Ejemplos de principios activos (solos o en mezclas) de insecticidas son: abamectina, acefatos,

5 acetamiprid, acrinatrina, amitraz, azadiractina, azametifos, azinfos-metilo, azociclotina, bensultap, bifentrina, propilato de bromo, buprofezina, butoxicarboxima, cartap, clorfenapir, clorfenson, clorfluaazurona, clofentezina, coumafos, ciflutrina, beta-ciflutrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, theta-cipermetrina, ciromazina, DDT, deltametrina, diafentiuron, dicofol, dicrotofos, difentiuron, diflubenzuron, dimetoato, benzoato de emamectina, endosulfan, valerato de esfeno, etoxazol, fenazaquin, óxido de fenbutatin, fenoxicarb, fenpiroximato, fipronil, fluazuron, flucicloxuron, flufenoxuron, tau-fluvalinatos, formetanatos, furatiocarb, halofenozido, gamma-HCH, hexaflumuron, hexitiazox, hidrametilnona, cianuro de hidrógeno, imidaclopid, lufenuron, metamidofos, metidation, metiocarb, metomil, metoxiclor, mevinfos, milbemectina, aceites minerales, monocrotofos, nicotina, nitenpiram, novaluron, ometoatos, compuestos de organo-fósforo, oxamil, oxidemeton-metilo, pentaclorofenol, fosfamidon, pimetrozina,

10 permetrina, profenofos, piridaben, aceite de semillas de colza, resmetrina, rotenona, spinosad, sulfluramida, tebufenozida, tebufenpirad, tebupirimfos, teflubenzuron, tetraclorvinfos, tetradifon, tetrametrina, tiametoxam, tiociclam, tiodicarb, tralometrina, triclorfon, triflumuron, trimetacarb, vamidotiona, así como sus sales y mezclas de los mismos.

15 Ejemplos de principios activos en productos del grupo de los reguladores del crecimiento son: 6-bencilaminopurinad, clormequat, clorfonio, cimectacarb, clofencet, cloxifonac, cianamidas, ciclanilidas, daminozidas, dikegulac, etefon, flumetralina, forclorfenuron, ácido giberélico, inabenfida, ácido indolilbutirónico, 2-(1-naftil)acetamida, mepiquat, paclobutrazol, ácido N-fenilftalámico, tidiazuron, trinexapac-etiluniconzol, así como sus sales y mezclas de los mismos.

20 Productos con un carácter de sustancia natural, o productos biológicos están recogidos en el documento arriba mencionado. Sustancias nutricias vegetales y sustancias micronutricias vegetales, que son esparcidas en un preparado líquido en las formas más diversas, solas o en combinación con otras sustancias nutricias o en combinación con agentes fitoprotectores líquidos son, por ejemplo, nitrógeno, fosfato, potasio, calcio, magnesio, manganeso, boro, cobre, hierro, selenio, cobalto y otras que son conocidas bajo la denominación sustancias micronutricias.

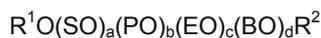
25 Por lo tanto, existe una demanda de sustancias que presenten una tensión superficial dinámica muy baja, que formen poca espuma, que sean toxicológicamente inocuas, que sean solubles en agua o bien dispersables y que puedan ser empleadas como aditivo a la mezcla de tanque en concentraciones entre 0,001 y 0,5% en vol., preferiblemente de 0,001 a 0,39% en vol., y de manera particularmente preferida por debajo de 0,001 a 0,1% en vol. (aprox. correspondiente también a 0,1% en peso) del caldo de pulverización. Este es equivalente a 10 hasta 1.000 ml/ha y preferiblemente una cantidad de 50 a 500 ml/ha que se añaden a las respectivas cantidades de caldo de pulverización, independientemente de la cantidad total aplicada de agua por ha.

30 Misión de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar tensioactivos orgánicos alternativos que sean adecuados para la aplicación como aditivo a la mezcla de tanque en caldos de pulverización, sean toxicológicamente inocuos, no generen espuma en caldos de pulverización y creen una tensión superficial dinámica esencialmente reducida en el agua, como tensioactivos de trisiloxano. Esta tensión superficial dinámica reducida debería manifestarse, en particular, en el caso de concentraciones menores que 0,1% en peso, equivalentes a 0,1% en vol.

35 En el marco de la invención se sometieron a ensayo numerosos tensioactivos orgánicos de los que, sorprendentemente, se manifestaron como adecuados especialmente alcoholes alcoxilados. En este caso, el alcohol de partida se manifestó como una característica decisiva para la preparación del alcohol alcoxilado junto con el grado de alcoxilación.

40 La estructura de la sustancia en la que se fundamenta la invención para responder al planteamiento del problema, puede describirse como sigue:

45 Alcoholes alcoxilados de la Fórmula



(Fórmula 1)

en donde

50 SO = estiriloxi = -CH(C₆H₅)-CH₂-O- o -CH₂-CH(C₆H₅)-O-

PO = propilenoxi = -CH(CH₃)-CH₂-O- o -CH₂-CH(CH₃)-O-

EO = etilenoxi = -CH₂-CH₂-O-

BO = butilenoxi = -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-

a = 0,

b = 2 a 3,

c = 2 a 4,5 y

d = 0 y

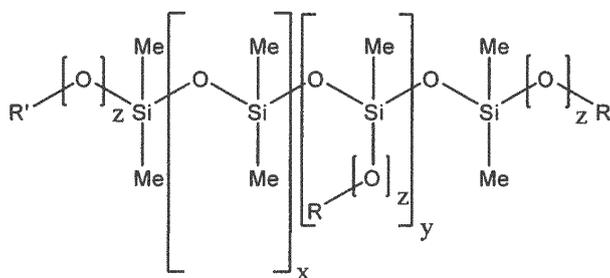
5 R¹ es un radical 3,5,5-trimetilhexilo y

R² es un radical hidrógeno,

En este caso, el EO está en posición terminal en el bloque, siendo también posible que el PO esté en posición terminal en el bloque.

10 En el caso de la estructura de acuerdo con la invención, la tensión superficial dinámica en el caso de un tiempo de permanencia de la burbuja de 30 ms en disolución acuosa al 0,1% en peso es menor que 35,3 mN/m, y la tensión superficial estática en el caso de un tiempo de permanencia de la burbuja de 5000 ms es menor que 28 mN/m.

Como adicionalmente ventajosas se manifestaron también mezclas de compuestos según la Fórmula 1 y polisiloxanos de la Fórmula general 2.



(Fórmula 2)

en donde

z = 0 ó 1,

x = 0 a 100,

20 y preferiblemente mayor que o igual a 0,

R' = R o un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno,

R = C_nH_{2n}O(C_eH_{2e}O)_pK

N = 3 a 4,

e = igual o diferente a 2 a 4,

25 p = mayor que o igual a 3,

K = igual a H, un radical alquilo con 4 o menos átomos de carbono.

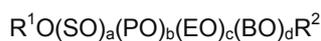
La mezcla de los componentes de las Fórmulas 1 y 2 se encuentra en este caso en la relación 90:10 a 10:90, pero preferiblemente de 80:20 a 50:50.

30 De esta forma, los compuestos de acuerdo con la invención correspondientes a la Fórmula 1 pueden, por sí solos así como en mezcla con un polisiloxano de la Fórmula 2, en el caso de concentraciones de aplicación de 0,001 a 0,5% en vol., preferiblemente de 0,001 a 0,39% en vol. en agua y de manera particularmente preferida de 0,05 a 0,15% en vol. (correspondientemente también % en peso) pueden alcanzar tensiones superficiales dinámicas bajas, así como estáticas bajas sin la aparición de espuma.

Esto corresponde a una concentración de principio activo de de 10 a 1.000 ml/ha en el caldo de pulverización.

35 Por consiguiente, objeto de la invención es el uso de alcoholes alcoxilados de la Fórmula

ES 2 573 294 T3



(Fórmula 1)

en donde

SO = estiriloxi = $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-O}$ o $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-O-}$

5 PO = propilenoxi = $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-O}$ o $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O-}$

EO = etilenoxi = $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$

BO = butilenoxi = $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$

a = 0,

b = 2 a 3,

10 c = 2 a 4,5 y

d = 0 y

R¹ es un radical 3,5,5-trimetilhexilo y

R² es un radical hidrógeno,

15 En este caso, el EO está en posición terminal en el bloque, siendo también posible que el PO esté en posición terminal en el bloque.

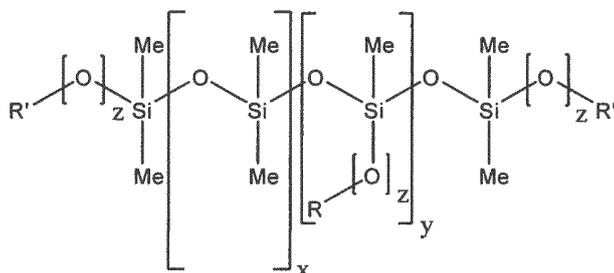
El aditivo de la mezcla de tanque de acuerdo con la invención se adecua en mezclas de tanque con agentes fitoprotectores para todas las plantas, pero se distingue particularmente en su actividad en el caso de la aplicación a hierbas.

20 Ventajosamente, el aditivo de la mezcla de tanque se emplea junto con herbicidas, fungicidas, sustancias micronutricias o insecticidas.

Las composiciones de acuerdo con la invención que contienen compuestos según la Fórmula 1 se distinguen además, de manera particular, porque al emplearlas como aditivo en la mezcla de tanque en caldos de pulverización no provocan espuma alguna.

25 Además, las composiciones de acuerdo con la invención que contienen compuestos según la Fórmula 1, en el caso de emplearlas como disolución acuosa al 0,01 hasta 0,5% en peso, equivalente a 50 hasta 500 ml/ha en el caldo de pulverización, no forman micela alguna.

Otro objeto de la invención son composiciones que contienen compuestos de la Fórmula 1, así como polisiloxanos de la Fórmula general 2



(Fórmula 2)

en donde

z = 0 ó 1,

x = 0 a 100,

y = preferiblemente mayor que o igual a 0,

35 R' = R o un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno,



n = 3 a 4,

e = igual o diferente a 2 a 4,

p = mayor que o igual a 3,

- 5 K = igual a H, un radical alquilo con 4 o menos átomos de carbono.

A los polisiloxanos de la Fórmula 2 pertenecen, en particular, también polisiloxanos hidrófilos.

En estas mezclas, la relación de mezclado en masa de los componentes asciende a 90:10 hasta 10:90 (Fórmula 1 : Fórmula 2), pero preferiblemente a 50:50 hasta 80:20. Las mezclas deberían presentar una viscosidad de máx. 1.000 mPas.

- 10 De manera particularmente ventajosa, las composiciones consistentes en mezclas de compuestos de la Fórmula 1 y de la Fórmula 2 se pueden utilizar como aditivos de la mezcla de tanque para la aplicación con herbicidas, fungicidas o insecticidas sobre hierbas o cereales.

- 15 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden utilizarse también de manera particularmente ventajosa junto con sustancias micronutricias tales como, por ejemplo, fertilizantes de hierro, fertilizantes nitrogenados, sustancias nutricias de oligoelementos a base de Cu, Fe, Zn, Mn que se presentan, por ejemplo, como óxidos, sulfatos o carbonatos.

Otros objetos de la invención resultan de las reivindicaciones que son componente completo del contenido de divulgación de esta descripción.

- 20 Las formulaciones de acuerdo con la invención y el procedimiento para su preparación se describen seguidamente a modo de ejemplo, sin que la invención deba considerarse limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces éstos no solo deben comprender los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que pueden obtenerse extrayendo valores individuales (intervalos) o compuestos.

- 25 Parte experimental:

En los ejemplos recogidos en lo que sigue se describe a modo de ejemplo la presente invención, sin que ésta, cuyo campo de aplicación resulta de toda la descripción y de las reivindicaciones, pueda verse limitada a las formas de realización mencionadas en los Ejemplos.

- 30 Para las estructuras que sirven de base se midieron, según el método CIPAC MT 47, el comportamiento frente a la formación de espuma en disoluciones acuosas, la tensión superficial estática y dinámica en disoluciones acuosas al 0,1% en peso, así como la concentración crítica de la formación de micelas. La tensión superficial de las disoluciones al 0,1% en peso se midió mediante un tensiómetro de presión de la burbuja de SITA Messtechnik GmbH, aparato Sita online t 60; versión SITA online 2,0. El tiempo de permanencia de la burbuja de la tensión superficial dinámica se encuentra en 5.000 ms, el de la estática en 30 ms. La desviación de la medición se encuentra en aprox. 0,4 a 1% de los valores mN/m indicados. Las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura ambiente de 21,6°C. Los valores mostrados son valores medios de 5 mediciones.

- 35 De acuerdo con la definición de CIPAC, se consideran como "no espumantes" productos que generan únicamente una espuma de 5 mL en el matraz aforado en el caso del método indicado, y como "formadores de espuma" aquellos que muestran valores de > 20 mL.

- 40 En el caso de concentraciones de tensioactivos bajas se forman capas de adsorción en la superficie del agua. Como consecuencia de ello, con una concentración creciente del tensioactivo disminuye la tensión superficial hasta que las moléculas de tensioactivo están densamente empaquetadas en la capa de adsorción. Si la capa de adsorción está saturada con unímeros, ya no puede caer la tensión superficial. La concentración correspondiente es idéntica a la concentración crítica de la formación de micelas (cmc), es decir, a la concentración que se encuentra en el punto de inflexión de una función de la tensión superficial. A partir de esta concentración se forman agregados micelares en la fase en volumen a partir de unímeros.

- 45 La función representa la dependencia de la tensión superficial de la concentración de la disolución de tensioactivos. Las mediciones de las tensiones superficiales estáticas en las disoluciones de tensioactivos presentes en agua destilada se midieron, en virtud de una precisión necesariamente elevada, con el método de la gota colgante.

- 50 Los valores cmc resultantes están recogidos en la Tabla 1. Normalmente, los valores cmc se determinan con el método de la placa de Wilhelmy EN 14370. Para este método de determinación, el líquido a analizar ha de humectar por completo a la placa. El inconveniente es que especialmente los agentes humectantes con partes hidrófobas se

adsorben también a la placa y, de esta manera, hidrofobizan a la placa, es decir, se determinan valores de la tensión superficial falsos (la mayoría de las veces demasiado bajos).

5 Los valores en los que se basa esta invención se determinaron por medio del método de la gota colgante, generándose para la determinación de la tensión superficial siempre una superficie nueva. Por lo tanto, no puede aparecer este fenómeno. El aparato utilizado era un OCA 30 de Data Physics (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Alemania) con lentes zoom séxtuples. El aparato de análisis estaba equipado con un sistema de video de alta velocidad con cámara CCD y una resolución de 768 x 576 a 132 Mbytes/s. La precisión de medición, que es indicada por DataPhysics, asciende a 0,05 mN/m.

10 Junto a la tensión superficial se mide también la capacidad de los aditivos o bien de las nuevas mezclas de aditivos de diseminar una gota de agua de un volumen de 50 µl sobre una superficie de polipropileno. El modo de proceder en el caso de este ensayo de diseminación se describe por Venzmer et al (J. Venzmer y S.P. Wilkowski: Trisiloxane Surfactants - Mechanisms of Wetting and Spreading, en: J. D. Nalewaja, G. R. Gross y R. S. Tann (comps.): Pesticide Formulations and Application Systems, Volumen 18, ASTM Spec. Tech. Publ. 1347, American Society for Testing and Materials, 1998, 140-151); la diseminación muestra el tamaño de la superficie objetivo que puede ser
15 cubierta por una gota de 50 µl de tamaño, la cual contiene el aditivo en una concentración de 0,1% en peso.

Tabla 1:

Caracterización física de alcoholes alcoxilados conforme a la Fórmula 1 y su mezcla con polisiloxanos de la Fórmula 2 en comparación con el trisiloxano BREAK-THRU® S240

	Ensayo Comparativo 1 BREAK-THRU® S240	Estructura según la Fórmula 1	Fórmula 2	Mezcla Fórmulas 1 y 2 (70:30)
Tensión superficial estática [mN/m] 0,1% en peso	21,1	27	43,9	30
Tensión superficial dinámica [mN/m] 0,1% en peso	68	35,1	50,7	41
Espuma mL	220	5	5	5
Diseminación mm	70	15	5	14
cmc	0,01% en peso	> 0,5% en peso	-	> 1% en peso

20 Como aditivos de la mezcla de tanque se compararon en este caso un producto según la Fórmula 1, utilizándose 3,5,5-trimetilhexanol como alcohol de partida, y una mezcla de 70 partes a base de la Fórmula 1 y 30 partes de un compuesto conforme a la Fórmula 2, siendo el compuesto conforme a la Fórmula 2 un polisiloxano hidrófilo, con el aditivo de la mezcla de tanque comercial BREAK-THRU® S240.

25 De la Tabla 1 se puede reconocer que en el caso de concentraciones de aplicación en las que se utilizan aditivos de la mezcla de tanque, a saber, 0,01 a 0,3% en peso, estructuras según la Fórmula 1 no forman micelas en comparación con trisiloxanos (véase BREAK-THRU® 240) y, por lo tanto, muestran también una tensión superficial dinámica muy baja.

Igualmente, estructuras alcoxiladas según la Fórmula 1 o también mezclas con estructuras de la Fórmula 2 iniciadas con alcoholes terciarios no forman espuma.

30 Así, el compuesto según la Fórmula 1 de acuerdo con la invención muestra, sorprendentemente, sólo en el caso de una concentración mayor que o igual a 0,5% en peso, la formación de estructuras a modo de micelas, una concentración que se encuentra fuera de la concentración de aplicación normal de aditivos de la mezcla de tanque de trisiloxano.

Ejemplo 1:

35 Ensayo de campo – Aumento de la efectividad de un herbicida frente a hierbas mediante la estructura de acuerdo con la invención en comparación con el trisiloxano BREAK-THRU® S240:

En un ensayo de campo con trigo de invierno se distribuyeron al azar parcelas de 15 m² en bloques 4 veces repetidos. Las cuatro parcelas se pulverizaron en el estadio de crecimiento 24 (escala BBCH) del trigo de invierno con el herbicida Ralon Super (EW 63 g/l Fenoxaprop P, Nufarm Deutschland GmbH) y los agentes humectantes indicados en la Tabla 2. Se plantaron asimismo parcelas tratadas. En el momento de la inyección, estaba presente

de forma dominante la mala hierba nociva no deseada *Alepecurus myosuroides* (cola de zorra). Los productos se diluyeron con agua y se esparcieron con una cantidad de agua de 200 l/ha por medio de una boquilla a una presión de 1,5 bares. El herbicida Ralon Super, que es conocido porque sólo ataca a hierbas indeseadas monocotiledóneas, pero no daña al trigo, se aplicó a una altura de 0,15 l/h a en cada caso con una cantidad de aplicación de 0,8 l/ha sin y con el humectante comercialmente disponible BREAK-THRU® S240 (trisiloxano órgano-modificado de Evonik Goldschmidt GmbH), así como con la sustancia de acuerdo con la invención. El grado de la lucha contra las malas hierbas se determinó 35 días después del tratamiento del modo conocido por el experto en la materia, relacionando la biomasa de malas hierbas en las parcelas tratadas con la biomasa de malas hierbas en las parcelas no tratadas, y en este caso estimando el grado de acción en porcentaje. La efectividad promediada de 4 repeticiones de la lucha contra las malas hierbas está indicada en la Tabla 2. Los datos de actividad con las diferentes letras a y b se diferencian de forma estadísticamente significativa con $P = 0,05$ %; los valores con la misma letra no se diferencian estadísticamente. Los resultados demuestran que el compuesto de la Fórmula general 1 de acuerdo con la invención mejoró significativamente la actividad de herbicidas, también frente al patrón comercial BREAK-THRU® S240.

Tabla 2:

	Tratamiento	Actividad	Significancia ¹
Comp.	Ralon Super	89,0%	b
Ej.	Ralon Super + 0,15 l/ha de BREAK-THRU®	81,3%	b
Ej	Ralon Super + 0,15 l/ha de compuesto de Fórmula 1 (iniciado con 3,5,5-trimetilhexanol)	96,0%	a

¹Valores con la misma letra no son diferentes de manera estadísticamente significativa ($P = 0,05$; calculado con el test Student de Newman-Keuls con el software ARM7 de Gylling Data Management (www.GDMDATA.com)).

A partir del ensayo se puede concluir que el ejemplo de acuerdo con la invención fomenta la lucha contra malas hierbas, mientras que en el caso del patrón comercial, Ralon Super solo, éste era el caso sólo en escasa medida.

Ejemplo 2:

Ensayo en invernadero: Influencia de diferentes adyuvantes sobre el ataque a las hojas de cebada (variedad "Hansa") con *Blumeria graminis* f. sp. *hordei* en comparación con el efecto del producto comercial Amistar (azoxistrobina) en el caso de aplicación protectora.

Como aditivos de la mezcla de tanque se compararon en este caso un producto según la Fórmula 1, una mezcla de compuestos de la estructura según las Fórmulas 1 y 2, siendo el compuesto según la Fórmula 2 un polisiloxano hidrófilo, con una relación de mezcla de 70:30% en peso con el aditivo de la mezcla de tanque comercial BREAK-THRU® S240.

Diseño del ensayo:

Plantas de cebada (3 plantas/recipiente) se cultivaron durante tres semanas en tierra Frustorfer. El fungicida AMISTAR (razón social Syngenta; principio activo azoxistrobina) se diluyó con agua sólo o en mezcla con agua; 200 l/ha de caldo de pulverización con las cantidades de producto indicadas más abajo se pulverizaron con una boquilla sobre las plantas. 6 horas después de la aplicación de todas las plantas con los productos de ensayo se cortaron segmentos de hoja de 7 cm de longitud, comenzando desde la base del tallo, y en cada caso 5 hojas de la hoja más joven, así como de la segunda hoja más joven se dispusieron sobre agar de bencimidazol (agar al 0,5 %, mezcla de 40 ppm de bencimidazol después de autoclave). La inoculación de las hojas tuvo lugar con conidios recientes de *Blumeria graminis* f. sp. *hordei* (raza A6) en el mildiú de la torre mediante distribución por el viento. Después, las hojas fueron incubadas a temperatura ambiente. La cantidad de los preparados para la aplicación en las hojas en plantas enteras se ajustó a 5 ml/ha.

La cantidad de aplicación del agua era 250 l/ha, la cantidad de aplicación de los adyuvantes ascendió a 25 ml/ha. (Con ello, el principio activo ascendió a 5 g/ha).

Después de incubación durante 10 y 20 días a temperatura ambiente, se examinó la enfermedad de las hojas con mildiú, estimando la proporción de superficie infectada de las hojas. Este diseño de ensayo es habitual para el experto en la materia.

Resultado: Después de 10 días, Amistar como producto solo con un 35 % de infestación mostró un efecto moderado contra mildiú (el control no tratado tenía un 93 % de la superficie de hoja enferma). El grado de infestación en el

ES 2 573 294 T3

caso de la adición de los aditivos de la mezcla de tanque al caldo de inyección de Amistar era como sigue en valores medios:

	Producto mixto de las Fórmulas 1 y 2	1%
	Producto de la Formula 1	1%
5	BREAK-THRU® S240	5%

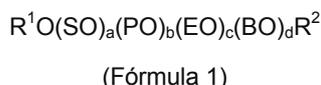
10 Todos los preparados examinados con productos de la Fórmula 1 mostraron una mejora de la acción de Amistar. 20 días después de la aplicación, el efecto de Amistar como producto solo había continuado reduciéndose, tal como lo documenta el grado de infestación de 51 %. Sin embargo, bajo estas condiciones, en el caso del producto mixto a base de las Fórmulas 1 y 2 y también en el caso del producto de la Fórmula 1 así como de BREAK-THRU® S240 se podía observar todavía una mejora notoria de la acción de Amistar, tal como es evidente a partir de los grados de infestación:

	Producto mixto de las Fórmulas 1 y 2	32%
	Producto de la Formula 1	28%
	BREAK-THRU® S240	17%

15

REIVINDICACIONES

1. Uso de alcoholes alcoxilados de la Fórmula 1



5 en donde

SO = estiriloxi = -CH(C₆H₅)-CH₂-O- o -CH₂-CH(C₆H₅)-O-,

PO = propilenoxi = -CH(CH₃)-CH₂-O- o -CH₂-CH(CH₃)-O-,

EO = etilenoxi = -CH₂-CH₂-O-,

BO = butilenoxi = -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-,

10 a = 0,

b = 2 a 3,

c = 2 a 4,5,

d = 0 y

R¹ representa un radical 3,5,5-trimetilhexilo,

15 R² es igual a un radical hidrógeno,

como aditivo de la mezcla de tanque para formulaciones de agentes fitoprotectores.

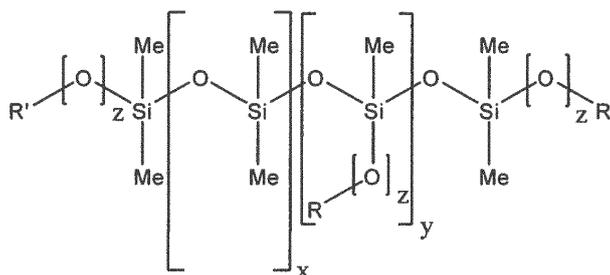
2. Uso de un aditivo según la reivindicación 1, junto con uno o varios agentes fitoprotectores en mezclas de tanque.

3. Uso de un aditivo según la reivindicación 1, junto con uno o varios agentes fitoprotectores en mezclas de tanque, para la dispersión preferiblemente sobre hierbas y cereales.

20 4. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que el aditivo de la mezcla de tanque se emplea junto con herbicidas, fungicidas o insecticidas.

5. Composición que contiene compuestos según la Fórmula 1 como aditivos para mezclas de tanque a plaguicidas, mezclas de plaguicidas o agentes fitoprotectores.

25 6. Composición según la reivindicación 5, caracterizada por que la composición contiene, junto a compuestos de la Fórmula 1, además polisiloxanos de la Fórmula general 2



(Fórmula 2)

en donde

z = 0 ó 1,

30 x = 0 a 100,

y = mayor que o igual a 0,

R' = R o un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno,

R = C_nH_{2n}O(C_eH_{2e}O)_pK

n = 3 a 4,

e = igual o diferente a 2 a 4,

p = mayor que o igual a 3,

K = igual a un átomo de hidrógeno, un radical alquilo con 4 o menos átomos de carbono.

- 5 7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que la relación de mezcla en masa de los componentes asciende a 90:10 hasta 10:90.
8. Uso de las composiciones según la reivindicación 6 ó 7, como aditivos de la mezcla de tanque para herbicidas, fungicidas o insecticidas en la aplicación a las hojas.
9. Uso de las composiciones según la reivindicación 6 ó 7, junto con sustancias micronutricias.
- 10 10. Uso según la reivindicación 9, caracterizado por que como sustancias micronutricias se utilizan fertilizantes de hierro, fertilizantes nitrogenados y/o sustancias nutricias de oligoelementos a base de Cu, Fe, Zn, Mn que se presentan como óxidos, sulfatos o carbonatos.