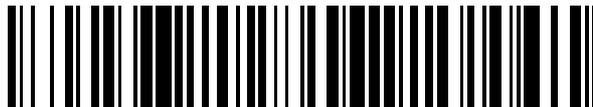


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 438**

51 Int. Cl.:

A01N 25/24 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2011 PCT/EP2011/072500**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12080196**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2011 E 11804985 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2651216**

54 Título: **Éteres de polisacáridos hidrófobamente modificados como potenciadores de la deposición para ingredientes agricolamente activos**

30 Prioridad:

16.12.2010 EP 10195409

16.12.2010 US 423726 P

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

20.04.2017

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)**

**Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**WESTBYE, PETER y
KARLSON, LEIF OLOF**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 609 438 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

Éteres de polisacáridos hidrófobamente modificados como potenciadores de la deposición para ingredientes agrícolamente activos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la utilización de ciertos éteres de polisacáridos lineales hidrófobamente modificados solubles en agua, en particular a derivados de éter de celulosa, como potenciadores de la deposición para ingredientes agrícolamente activos en soluciones acuosas. Se refiere, además, a composiciones que comprenden dichos derivados de éter de celulosa y al menos un ingrediente agrícolamente activo, la utilización de dichas composiciones para el tratamiento de plantas y a métodos para tratar plantas mediante poner la planta en
10 contacto con una composición de la invención.

Antecedentes de la invención

Los ingredientes activos desde el punto de vista agrícola, tales como los plaguicidas y los reguladores de crecimiento de las plantas, se administran convencionalmente mediante pulverización. Sin embargo, existe un problema con las gotículas de pulverización agroquímica, que consisten principalmente en agua, para que se
15 depositen sobre las superficies de las hojas de las plantas cerosas. Una razón plausible para esto es que la energía cinética, que se ha comunicado a las gotículas, debido a la atomización cuando se pulverizan, se transforma en energía superficial tras el impacto con la superficie de la hoja. La gotícula se extiende sobre la superficie, pero esta elevada tensión superficial no es favorable, lo que supone que la gotícula retroceda. Este retroceso es tan enérgico que parte de la gotícula, o incluso la gotícula completa, se desprende de la superficie de la hoja. De acuerdo con la
20 bibliografía, por este fenómeno se puede perder hasta el 90% de la solución pulverizada sobre la hoja. Para resolver este problema hay dos formas conocidas, a saber, añadir un tensioactivo que se puede trasladar rápidamente a la superficie y disminuir la tensión superficial, o añadir un polímero para controlar la cohesión de la gotícula. Sin embargo, la utilización de un tensioactivo da lugar a otro problema, a saber, el problema del amontonamiento. Tanto el problema del retroceso como el del amontonamiento reducen la bioeficacia, ya que el ingrediente o los
25 ingredientes agrícolas no llegarán a la planta. El problema del amontonamiento se puede evitar mediante la utilización de polímeros. Existen varias publicaciones diferentes relacionadas con polímeros en composiciones plaguicidas para diferentes propósitos.

La patente WO 99/31211 no describe explícitamente un éter de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, como se define en la reivindicación 1, en una concentración superior al 0,4% (en
30 peso/peso) en combinación con un ingrediente agrícolamente activo.

La patente WO 98/56825 se refiere a un éter de celulosa aniónico modificado hidrófobamente utilizado en anti-sedimentación, espesamiento asociativo y en estabilizaciones de espuma, emulsión y suspensión, en diversas industrias diferentes, por ejemplo, en una aplicación de liberación temporizada que incluye plaguicidas.

La patente de EE.UU. 6.534.563 B1 se refiere a la utilización de compuestos con una particular viscosidad extensional y de flujo como agentes anti-rebote incluidos en formulaciones acuosas para protección de las plantas.
35 Los compuestos utilizados se seleccionan de polímeros tensioactivos hidrosolubles o hidrodispersables con un peso molecular en el intervalo de 5×10^5 a 5×10^6 g/mol, que incluyen derivados de polisacáridos, tales como la celulosa y sus derivados carboxialquilados o hidroxialquilados, en donde la parte alquilo contiene 1 a 4 átomos de carbono.

La patente WO 92/09197 se refiere a un preparado herbicida que comprende un estabilizador polímero seleccionado de un grupo de polímeros, todos los cuales tienen un peso molecular de al menos 7.000 Dalton, que incluye éteres
40 de celulosa iniónicos hidrófobamente modificados.

Sin embargo, existe todavía en la técnica la necesidad de composiciones que comprendan ingredientes agrícolamente activos, las cuales tengan propiedades de deposición mejoradas.

Compendio de la invención

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar polímeros alternativos como potenciadores de la deposición para ingredientes agrícolamente activos, habitualmente plaguicidas y/o reguladores de crecimiento de las plantas.

Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones, preferiblemente composiciones acuosas, que comprenden el polímero y uno o más ingredientes agrícolamente activos.

50 Se ha encontrado ahora sorprendentemente en la invención que 0,005-0,4% (en peso/peso) de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, en particular un éter de celulosa, en donde el grupo hidrófobo, con el que el éter de polisacárido está modificado hidrófobamente, comprende un grupo alquilo o alquenoilo de cadena larga con C10-C18, preferiblemente C12-C16, y lo más preferiblemente C12-C14, que preferiblemente tiene una $MS_{\text{hidrófobo}}$ de 0,001-0,02; el grupo alquilo inferior tiene 1-4 átomos de carbono, preferiblemente 1-2 átomos de carbono, preferiblemente dicho grupo tiene un DS_{alquilo} de

0,1-2,5, más preferiblemente 0,2-2,0, y lo más preferiblemente 0,3-1,5; y los grupos hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo que preferiblemente tienen una $MS_{\text{hidroxialquilo}}$ de 0,2-4,0; presenta unas excelentes propiedades como potenciador de la deposición para 0,005-0,5% (en peso/peso) de ingredientes agrícolamente activos.

5 Descripción detallada de la invención

Como se ha mencionado anteriormente, 0,005-0,4% (en peso/peso) de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, en particular un éter de celulosa, en donde el grupo hidrófobo, con el que el éter de polisacárido está modificado hidrófobamente, comprende un grupo alquilo o alquenilo de cadena larga con C10-C18, preferiblemente C12-C16, y lo más preferiblemente C12-C14, que preferiblemente tiene una $MS_{\text{hidrófobo}}$ de 0,001-0,02; el grupo alquilo inferior tiene 1-4 átomos de carbono, preferiblemente 1-2 átomos de carbono, teniendo dicho grupo preferiblemente un DS_{alquilo} de 0,1-2,5, más preferiblemente 0,2-2,0, y lo más preferiblemente 0,3-1,5; y los grupos hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo que preferiblemente tienen una $MS_{\text{hidroxialquilo}}$ de 0,2-4,0; presenta unas excelentes propiedades como potenciador de la deposición para 0,005-0,5% (en peso/peso) de ingredientes agrícolamente activos.

Los términos DS_{alquilo} , $MS_{\text{hidrófobo}}$ y $MS_{\text{hidroxialquilo}}$ se utilizan en su connotación habitual, y proporcionan un recuento global del número medio de los diferentes sustituyentes por unidad de anhidroglucosa. DS, grado de sustitución, es el número medio de posiciones de hidroxilo en la unidad de anhidroglucosa que se han hecho reaccionar, y por definición puede variar entre 0 y un máximo de 3. MS, sustitución molar, se define como el número de moles de reactivo presentes por mol de unidad de anhidroglucosa. Por definición este número puede ser superior a 3. Por ejemplo, una vez que un grupo hidroxilo de la unidad de anhidroglucosa ha reaccionado con una molécula de reactivo, por ejemplo con una molécula de óxido de alquileo, el grupo hidroxilo recién formado puede reaccionar posteriormente con una molécula de óxido de alquileo adicional. El proceso puede repetirse luego varias veces, formando cadenas de polioxialquileo.

El grado de sustitución de los grupos hidroxialquilo y alquilo, $MS_{\text{hidroxialquilo}}$ y DS_{alquilo} , se puede determinar mediante cromatografía de gases, después de la degradación del éter de celulosa con HBr en ácido acético glacial, de acuerdo con el procedimiento establecido en Stead, J.B. y Hindley, H. (1969) "A modified method for the analysis oxyethylene/oxypropylene copolymers by chemical fission and gas chromatography", Journal of Chromatography, 42, 470-475.

Más particularmente, como se entiende por las definiciones anteriores, el éter de polisacárido lineal contiene los grupos mencionados anteriormente como sustituyentes de éter en las unidades de anhidroglucosa. Los sustituyentes alquilo inferior son grupos metilo, etilo, propilo o butilo, o las combinaciones de los mismos. El DS_{alquilo} , que se refiere a los grupos alquilo inferiores que tienen 1-4 átomos de carbono, se adapta a la hidrofobicidad de estos grupos alquilo, lo que significa que normalmente para los grupos propilo y butilo, más hidrófobos, el DS es inferior que para los grupos metilo y etilo. El DS_{metilo} es adecuadamente 0,3-2,5, preferiblemente 0,5-2,0, y lo más preferiblemente 0,7-1,9. El DS_{etilo} es adecuadamente 0,1-1,5, preferiblemente 0,3-1,2, y lo más preferiblemente 0,5-1,0.

Los sustituyentes hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo, y opcionalmente el éter de polisacárido lineal, en particular éter de celulosa, puede contener además cantidades más pequeñas de sustituyentes hidroxibutilo. Los sustituyentes y el grado de sustitución se eligen de modo que los éteres de polisacárido lineal asociativo, en particular éteres de celulosa, de la invención se vuelvan solubles en agua.

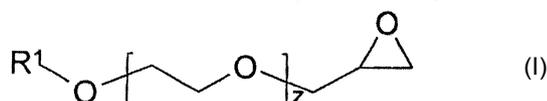
En la presente memoria, un producto es definido como soluble en agua si, después de añadir 1 g de producto por litro de agua (0,1% en peso) con agitación a 25°C, ajustar el pH a un valor de 6-7 utilizando NaOH o HCl según sea apropiado, y agitar después durante 16 horas a dicha temperatura, se disuelve en el agua al menos 20, preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 60, aún más preferiblemente al menos 80 y lo más preferiblemente al menos 90% en peso del producto añadido. La $MS_{\text{hidroxialquilo}}$ del éter de polisacárido lineal de la presente invención puede variar dentro de amplios límites, pero normalmente está dentro del intervalo de 0,2-4,0, adecuadamente 1,0-3,0, y preferiblemente 1,5-2,8. La $MS_{\text{hidroxietilo}}$ también está normalmente dentro de este intervalo general. La $MS_{\text{hidroxipropilo}}$ está normalmente dentro del intervalo de 0,1-2,0, adecuadamente 0,2-1,7, y preferiblemente 0,3-1,5. Si hay presentes grupos hidroxibutilo, la $MS_{\text{hidroxibutilo}}$ es normalmente < 0,5.

Los grupos hidrófobos más largos se derivan adecuadamente de un éter glicidílico o un éter clorglicerílico de un alcohol con C10 a C18, preferiblemente C12 a C16, y lo más preferiblemente C12 a C14, que está preferiblemente etoxilado; de un haluro de alquilo con C10 a C18, preferiblemente C12 a C16, y lo más preferiblemente C12 a C14; o de un epóxido de α -olefina con C12 a C20, preferiblemente C14 a C18, y lo más preferiblemente C14 a C16. Típicamente, el producto tiene una $MS_{\text{hidrófobo}}$ de 0,001 o más, preferiblemente 0,003 o más, y lo más preferiblemente 0,005 o más. La $MS_{\text{hidrófobo}}$ es preferiblemente 0,020 o menos, más preferiblemente 0,015 o menos, y lo más preferiblemente 0,010 o menos.

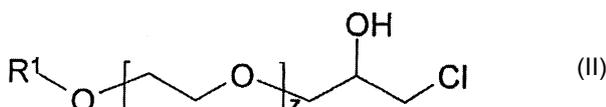
Los éteres de polisacáridos lineales, en particular éteres de celulosa, de la invención se pueden preparar utilizando etapas de proceso conocidas (descritas, por ejemplo, en "Cellulose ethers" por T.G. Majewicz y T.J. Podlas en *Kirk*

Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 5, pág. 445-466, fecha de publicación en la red: 4 de diciembre de 2000). Por ejemplo, la celulosa alcalina y los reactivos adecuados se pueden hacer reaccionar en presencia de un catalizador alcalino con el fin de introducir grupos alquilo inferiores y grupos hidroxialquilo en cantidades tales que los éteres de celulosa intermedios obtenidos sean solubles en agua. Este producto intermedio de éter de celulosa y

5



o la fórmula



en las que R^1 es un grupo alquilo o alqueno con 10-18, preferiblemente 12-16 y lo más preferiblemente 12-14 átomos de carbono, y z es un número entre 0-10, preferiblemente 1-5; o un reactivo que tiene la fórmula R^1X (III), donde X es un átomo de haluro, se hacen reaccionar luego a una temperatura elevada y en presencia de un catalizador alcalino para formar un éter de celulosa de acuerdo con la invención.

10

En otra realización, el reactivo hidrófobo tiene la fórmula



en la que R^1 es un grupo alquilo o alqueno con 10-18, preferiblemente 12-16, y lo más preferiblemente 12-14 átomos de carbono.

Los reactivos hidrófobos (I) y (II) son los más preferidos.

El orden de las diferentes etapas del procedimiento no es crítico y puede ser un orden cualquiera. Por ejemplo, el reactivo utilizado para la modificación hidrófoba se puede añadir a un éter de hidroxietilcelulosa intermedio que comprende un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono, teniendo el grupo alquilo habitualmente un $\text{DS}_{\text{alquilo}}$ de 0,1-2,5. El éter de celulosa intermedio se fabrica mediante la adición a una celulosa alcalina de óxido de etileno, opcionalmente junto con óxido de propileno y/u óxido de butileno, y un haluro de alquilo, tal como cloruro de metilo, etilo, propilo o butilo. Si se sigue esta ruta, el éter de celulosa intermedio que se utiliza como materia de partida tiene preferiblemente un punto de turbidez por debajo de 100°C, y lo más preferiblemente de 25°C a 85°C. La ruta más preferida es aquella en la que a la celulosa alcalina se añaden el reactivo utilizado para la modificación hidrófoba, habitualmente un haluro de alquilo inferior, y el óxido de etileno, seguido por un aumento gradual de la temperatura. Como se ha descrito anteriormente, el éter de celulosa se modifica hidrófobamente, por ejemplo mediante hacer reaccionar el éter de celulosa con un epóxido de la fórmula (I) o un éter clorglicerílico de la fórmula (II) obtenido a partir de un alcohol graso o un alcohol graso etoxilado por medio de la ruta de epiclorhidrina; de un haluro de alquilo de cadena larga de la fórmula (III); o de un epóxido de α -olefina de la fórmula (IV).

15

20

25

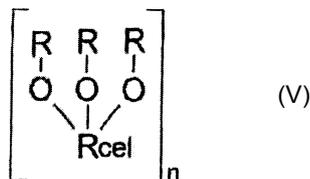
30

Los derivados de celulosa iniónicos solubles en agua adecuados que se pueden utilizar como materiales de partida para los derivados de celulosa hidrófobamente modificados de la presente invención son metil hidroxietil celulosa, metil hidroxipropil celulosa, etil hidroxietil celulosa, propil hidroxietil celulosa, butil hidroxietil celulosa, metil etil hidroxietil celulosa, y metil hidroxietil hidroxipropil celulosa. Los éteres de celulosa preferidos son metil hidroxietil celulosa, metil etil hidroxietil celulosa, metil hidroxipropil celulosa y etil hidroxietil celulosa.

Son ejemplos adecuados de reactivos de alquilación de cadena larga los epóxidos o haluros hidrófobos que contienen un grupo alquilo o alqueno con 10 a 16 átomos de carbono, tales como el dodecanol+2EO-glicidil éter, el tetradecanol+4EO-glicidil éter, el bromuro de dodecilo y el bromuro de tetradecilo. El agente de alquilación hidrófobo también puede ser una mezcla de compuestos que tienen diferentes longitudes de cadena.

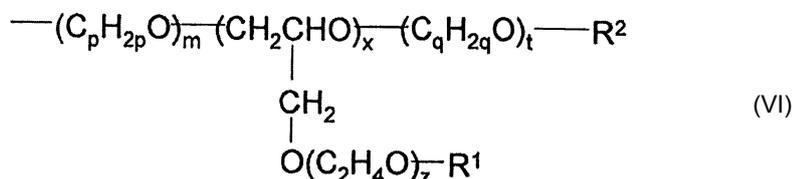
35

Los éteres de celulosa de la invención son polímeros que se pueden representar por la fórmula estructural



5 donde R_{cel} es el resto de una unidad de anhidroglucosa ($C_6H_{10}O_5$), y los grupos R, por separado, pueden ser iguales o diferentes y cada R individualmente representa un grupo sustituyente de la fórmula (VI) proporcionada a continuación, y n representa el grado de polimerización (DP) y habitualmente es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000.

En la anterior fórmula estructural (V), para la realización donde se ha utilizado el reactivo hidrófobo (I) o (II) en la preparación del producto, cada R, individualmente, se puede representar por un grupo sustituyente de la fórmula general



10 donde p y q, independientemente, son 2, 3 ó 4, preferiblemente 2, m es un número entre 0-5, x es un número entre 0-2, t es un número entre 0-5, z es un número entre 0-10, R^1 es un grupo alquilo o alquenoilo con 10-18 átomos de carbono, preferiblemente 12-16 átomos de carbono, y lo más preferiblemente 12-14 átomos de carbono, y R^2 es un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono o hidrógeno. Sin embargo, el éter de celulosa en su totalidad siempre debe comprender sustituyentes donde p y/o q sean 2 ó 3, donde x sea 1-2 y donde m y/o t sean > 0.

15 De este modo, un grupo hidroxilo específico de la celulosa puede reaccionar con uno o varios reactivos. Por ejemplo, el grupo hidroxilo podría reaccionar primero con una o varias moléculas de óxido de etileno, luego puede haber una reacción adicional con un compuesto de la fórmula (I), seguida de la reacción con un haluro de alquilo con C1-C4. Otra posibilidad es una reacción directa con solo uno de los reactivos mencionados anteriormente, o con cualquier combinación de dos de ellos. Cuando se ha producido la reacción con un haluro de alquilo con C1-C4, a esa posición no se pueden añadir otros sustituyentes ya que en ese caso no hay más grupos hidroxilo disponibles para reaccionar.

20 Como se muestra en la anterior fórmula (V), cada unidad de anhidroglucosa del éter de celulosa tiene un máximo de tres posiciones que se pueden sustituir, y los sustituyentes R se pueden representar por la fórmula general (VI). Los sustituyentes de cada unidad de anhidroglucosa específica en la misma molécula de celulosa son obviamente, en mayor o en menor grado, diferentes entre sí, y las fórmulas (V) y (VI) por sí mismas no pueden describir el polímero adecuadamente. Normalmente para este propósito se utilizan los DS_{alquilo} , $MS_{\text{hidrófobo}}$ y $MS_{\text{hidroxialquilo}}$, ya que proporcionan un recuento global del número medio de los diferentes sustituyentes por unidad de anhidroglucosa.

La composición de la invención comprende al menos un ingrediente agrícolamente activo, habitualmente un plaguicida y/o un regulador de crecimiento de las plantas. El ingrediente agrícolamente activo es habitualmente un compuesto orgánico, más habitualmente sintético, o una mezcla de tales compuestos.

30 Como se utiliza en la presente memoria, el término "plaguicida" se refiere a un compuesto orgánico que previene, destruye, repele o mitiga una plaga cualquiera. Los plaguicidas contemplados para su utilización en la presente invención incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, gorgojicidas, nematocidas, acaricidas y molusquicidas.

35 Como se utiliza en la presente memoria, el término "regulador de crecimiento de las plantas" se refiere a un compuesto orgánico que, por medio de la acción fisiológica, acelera o retrasa la velocidad de crecimiento o la velocidad de maduración o que altera de cualquier otra manera el comportamiento de las plantas ornamentales o los cultivos o los productos de los mismos. Los reguladores de crecimiento de las plantas contemplados para su utilización en la presente invención incluyen ácidos abscísicos, auxinas, citoquininas y giberelinas.

40 Los plaguicidas preferidos contemplados para su utilización en la presente invención incluyen plaguicidas y reguladores de crecimiento de las plantas de las clases triazoles, estrobilurinas, compuestos alquilenobis(ditiocarbamato), benzimidazoles, ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, triazinas, ácidos piridincarboxílicos, neonicotinidas, amidinas, organofosfatos y piretroides, y las sales y ésteres de los compuestos ácidos.

Los ejemplos de fungicidas contemplados para su utilización en la presente invención incluyen fungicidas de las clases triazoles (por ejemplo, tebuconazol, tetraconazol, ciproconazol, epoxiconazol, difenconazol, propiconazol, prothioconazol), estrobilurinas (por ejemplo trifloxistrobina, azoxistrobina, fluoxastrobina, piraclostrobina), compuestos de alquilenobis(ditiocarbamato) (por ejemplo, mancozeb) y benzimidazoles (por ejemplo, carbendazim).

5 Los ejemplos de herbicidas contemplados para su utilización en la presente invención incluyen ácidos fenoxicarboxílicos (por ejemplo, ácido 2,4-D, MCPA), ácidos benzoicos (por ejemplo, ácido de dicamba), sulfonilureas (por ejemplo, metilsulfurón-metil, rimsulfurón), triazinas (por ejemplo, atrazina y simazina), triazolinonas (por ejemplo, amicarbazona) y ácidos piridincarboxílicos (por ejemplo, triclopir).

10 Los ejemplos de insecticidas contemplados para su utilización en la presente invención incluyen neonicotinidas (por ejemplo, tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, dinotefurano, acetamiprid, nitenpiram, imidacloprid), amidinas (por ejemplo amitraz), organofosfatos (por ejemplo, clorpirifos) y piretroides (por ejemplo permetrina, bifentrina, deltametrina).

15 Para una descripción detallada de cada uno de los plaguicidas y reguladores de crecimiento de las plantas mencionados se hace referencia a los manuales, por ejemplo, "The e-Pesticide Manual vers. 4.0" de BPCP Publications Ltd, Alton, Hampshire. (ISBN 1-901396-42-8).

20 Además del éter de celulosa de hidroxietilo y alquilo hidrófobamente modificado y del ingrediente o ingredientes agrícolamente activos, las composiciones de la invención pueden contener componentes adicionales. Los ejemplos no limitativos de tales componentes adicionales incluyen, por ejemplo, aceites, co-solventes y otros adyuvantes, tales como tensioactivos, que convencionalmente se utilizan para aumentar la bioeficacia de los ingredientes agrícolamente activos.

Una composición de acuerdo con la invención puede ser una composición llamada "lista para utilizar", en la que el éter de polisacárido y los ingredientes agrícolamente activos se formulan en un medio acuoso a las concentraciones de utilización final previstas, es decir, las concentraciones a las que se ha de utilizar la composición.

25 Dicha composición lista para utilizar comprende usualmente al menos 0,005, preferiblemente al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,02, todavía más preferiblemente al menos 0,03 y lo más preferiblemente al menos 0,04% (en peso/peso) del éter de polisacárido de acuerdo con la invención, y como máximo 0,5, preferiblemente como máximo 0,4, más preferiblemente como máximo 0,3, incluso más preferiblemente como máximo 0,2, todavía más preferiblemente como máximo 0,18, todavía más preferiblemente como máximo 0,15 y lo más preferiblemente como máximo 0,1% (en peso/peso) del éter de polisacárido de acuerdo con la invención; y al menos 0,005, preferiblemente al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,02 y lo más preferiblemente al menos 0,03% (en peso/peso) del al menos un ingrediente agrícolamente activo, y como máximo 2, preferiblemente como máximo 1, más preferiblemente como máximo 0,5 y lo más preferiblemente como máximo 0,4% (en peso/peso) del al menos un ingrediente agrícolamente activo.

35 Una composición de acuerdo con la invención puede ser una composición concentrada, una composición "pre-utilización", en la que el éter de polisacárido y el ingrediente agrícolamente activo se formulan a una concentración más alta que la de utilización final pretendida, opcionalmente en un solvente diferente del agua. Una composición pre-utilización tal preferiblemente se debe diluir con un medio acuoso, habitualmente agua, antes de su utilización final.

40 El éter de polisacárido y el ingrediente agrícolamente activo también pueden estar disponibles como artículos separados, para ser vendidos separados o juntos, como un conjunto, que se han de mezclar entre sí para formar la formulación acuosa de utilización final de la invención.

45 La presente invención proporciona además un método para tratar plantas, en el que se pone la planta en contacto con la composición de la invención. La cantidad deseada de ingrediente agrícolamente activo a poner en contacto con la planta por medio de un método tal depende de varios parámetros, tales como la actividad biológica del ingrediente agrícolamente activo, pero generalmente, la cantidad se ajusta para ser suficiente para que el ingrediente agrícolamente activo realice su actividad deseada.

Como se utiliza en la presente memoria, "planta" incluye todas las partes de una planta, incluidas las raíces, los tallos, las hojas, las flores y los frutos.

50 En una realización del método de tratamiento, cualquier parte de la planta, tal como las hojas, las flores, los frutos y/o los tallos, se pone en contacto con la formulación de la presente invención por medio de su pulverización.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a la utilización de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, como se define en la presente memoria en relación con la composición de la invención, como potenciador de la deposición para composiciones acuosas que comprenden al menos un ingrediente agrícolamente activo.

55 En todavía un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un método para mejorar la deposición en una

planta de una composición acuosa que comprende al menos un ingrediente agrícolamente activo, comprendiendo esta mejora añadir a la composición un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, como se define en la presente memoria en relación con la composición de la invención.

- 5 Con excepción de los datos de los ejemplos, o cuando se indique lo contrario, todos los números o expresiones referentes a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones, se deben entender modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Además, cuando se describen intervalos numéricos, se entiende que son intervalos continuos que incluyen todos los valores comprendidos entre el valor mínimo y el valor máximo que se presentan. % en peso y % en peso/peso indican porcentaje en peso.

10 La invención se describirá ahora adicionalmente en relación con los siguientes ejemplos, los cuales, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la misma. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se refieren a partes y porcentajes en peso. Todos los números proporcionados se refieren a la cantidad de material activo. Por tanto, si en los ejemplos se especifica un 10% en peso/peso de un producto químico, entonces la cantidad a utilizar del producto suministrado ha de ser aumentada si el producto se suministra en forma diluida.

15 La presente invención se ilustrará a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Parte experimental general

En la Tabla 1 se recogen los datos estructurales de los polímeros investigados.

Tabla 1

Producto	Hidrófobo	MS _{hidroxietilo}	DS _{etilo}	DS _{CM}	DS _{BGE}	MS _{hidrófobo}
EHEC	sin hidrófobo	2,1	0,8	0	0	0
HM(NP)-EHEC ^{a)}	nonilfenol	2,1	0,8	0	0	0,008
HM(C14)-EHEC ^{b)}	tetradecanol	2,1	0,8	0	0	0,008
HM(C14)-CMC ^{b)}	tetradecanol	0	0	0,8	0,16	0,007

20 ^{a)} El reactivo hidrófobo utilizado para la preparación fue un éter glicidílico similar a la fórmula (I) donde z = 1,1, pero donde R¹ era un grupo nonilfenol.

^{b)} El reactivo hidrófobo utilizado para la preparación fue un éter glicidílico que tenía la fórmula (I) donde z = 2 y R¹ era un grupo tetradecilo.

25 Los grados de sustitución del óxido de etileno (MS_{hidroxietilo}), etilo (DS_{etilo}), carboximetilo (DS_{CM}), butil glicidil éter (DS_{BGE}) y colas hidrófobas (MS_{hidrófobo}) de cada una de las muestras de polímero se proporcionan como número medio de sustituyentes por unidad repetida de glucosa. Las abreviaturas proporcionadas en la columna "Hidrófobo" se refieren a EHEC original no modificada (sin hidrófobo), HM-EHEC modificada con grupos nonilfenol (NP) y con grupos C14 (C14), y carboximetilcelulosa modificada con grupos C14 (C14). La sustitución molecular, MS, de los grupos hidrófobos se determinó mediante el método descrito por Landoll, L.M., *J Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.*, 1982, 20, 443-455.

30 Puesto que la viscosidad DP es independiente de las interacciones hidrófobas en la solución, la viscosidad DP se puede utilizar para comparar el DP (grado de polimerización) para diferentes éteres de celulosa, tanto hidrófobamente modificados como no hidrófobamente modificados (véase la patente de EE.UU. 6.362.238 B2 y la patente EP-1694711 B1). La viscosidad DP se puede medir utilizando un reómetro convencional, tal como un TA instruments AR-G2, utilizando un sistema de medición de 40 mm de cono y placa de 1°, a un esfuerzo cortante de 0,5 Pa y una temperatura de 20°C. La viscosidad DP, como se utiliza a lo largo de esta memoria, se determina resolviendo el polímero en un sistema de solvente que consiste en 20% en peso de un éter monobutílico de di(etilenglicol) y 80% en peso de agua a 20°C. Las viscosidades obtenidas se dividen luego entre el factor 2,7, con el fin de compensar las viscosidades más elevadas obtenidas en la solución acuosa que contiene 20% en peso de un éter monobutílico de di(etilenglicol), en comparación con las viscosidades obtenidas en agua pura.

40

Tabla 2

Producto	Viscosidad DP (m·Pa·s)
EHEC	15
HM(NP)-EHEC	40
HM(C14)-EHEC	23
HM(C14)-CMC	18
Natrosol 330C Plus	16

5 Como se muestra en la Tabla 2, todos los productos que han sido evaluados como potenciadores de la deposición en los siguientes experimentos presentan unas viscosidades DP dentro del mismo orden de magnitud y, por consiguiente, tienen pesos moleculares comparables. El Natrosol 330C Plus es un éter cetílico de hidroxietilcelulosa (HM-HEC) disponible en Aqualon.

Ejemplo 1 - Evaluación de los polímeros como potenciadores de la deposición.

Los polímeros indicados en la anterior Tabla 2 se ensayaron en cuanto a su rendimiento como potenciadores de la deposición mediante el método siguiente:

10 Una jeringa se colocó 0,5 m por encima de una superficie plana. Esta altura corresponde a una velocidad de la gotícula obtenida por medio de la relación: energía potencial en la jeringa igual a la energía cinética en la superficie ($mgh = mv^2/2$), donde m es la masa, v la velocidad, g la constante de la gravedad y h la altura. $v = (2gh)^{1/2}$, proporciona una velocidad de 3,1 m/s con una altura de 0,5 m, en el supuesto de que no haya fricción con el aire. Las gotículas tenían un diámetro medio de 2.800 μm , según se determinó por el peso de 100 gotículas y el cálculo de sus dimensiones con la densidad del agua. La superficie plana sobre la que se depositaron las gotículas estaba cubierta con una capa de Parafilm (Pechiney Plastic Packaging Company), que imita la superficie hidrófoba de la hoja. Se podía cambiar la pendiente de esta superficie. Cuanto más inclinada era la pendiente, más firmemente se consiguió que las gotículas se adhirieran a la superficie. Las pendientes se indican en grados, donde 0 grados indica una superficie horizontal y 90 grados indica una superficie vertical.

15 20 Un total de cinco gotículas se dejó que colisionasen con la superficie cada cinco grados; si al menos 3 de las gotículas se adhieren (se depositan) inmediatamente (es decir, sin deslizamiento o dispersión), se considera que el líquido se adhiere para ese ángulo. La pendiente se fue aumentando de cinco en cinco grados hasta que 3 de cada cinco gotículas no se adhirieron a la superficie.

25 En las Tablas 3-6 se presentan los resultados para las concentraciones de polímero de 0,2%, 0,1%, 0,04% y 0,02% (en peso/peso), respectivamente. En las Tablas, la deposición se designa por D y el deslizamiento por R. Con agua pura (sin presencia de polímeros), se depositan al menos 3 de las 5 gotículas para un ángulo de 15° y se deslizan para un ángulo de 20°.

Tabla 3: Estudio de la deposición de gotículas para una concentración de polímeros de 0,2%.

Ángulo (°)	Polímero				
	Natrosol 330C Plus Comparación	HM(C14)-CMC Comparación	HM(NP)-EHEC Comparación	EHEC Comparación	HM(C14)-EHEC
0	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D
10	D	D	D	D	D
15	D	D	D	D	D
20	D	D	D	D	D
25	D	D	D	D	D
30	D	D	D	D	D
35	D	R	D	D	D

ES 2 609 438 T3

40	D	R	D	D	D
45	D	R	D	D	D
50	R	R	D	D	D
55	R	R	R	R	D
60	R	R	R	R	D
65	R	R	R	R	R

Tabla 4: Estudio de la deposición de gotículas para una concentración de polímeros de 0,1%.

Ángulo (°)	Polímero				
	Natrosol 330C Plus Comparación	HM(C14)-CMC Comparación	HM(NP)-EHEC Comparación	EHEC Comparación	HM(C14)-EHEC
0	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D
10	D	D	D	D	D
15	D	D	D	D	D
20	D	D	D	D	D
25	D	D	D	D	D
30	D	R	D	D	D
35	D	R	D	D	D
40	D	R	D	D	D
45	R	R	D	D	D
50	R	R	D	D	D
55	R	R	R	R	D
60	R	R	R	R	R
65	R	R	R	R	R

Tabla 5: Estudio de la deposición de gotículas para una concentración de polímeros de 0,04%.

Ángulo (°)	Polímero				
	Natrosol 330C Plus Comparación	HM(C14)-CMC Comparación	HM(NP)-EHEC Comparación	EHEC Comparación	HM(C14)-EHEC
0	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D
10	D	D	D	D	D
15	D	D	D	D	D
20	D	D	D	D	D
25	D	D	D	D	D
30	R	R	D	D	D

35	R	R	D	D	D
40	R	R	D	D	D
45	R	R	R	R	D
50	R	R	R	R	D
55	R	R	R	R	R
60	R	R	R	R	R
65	R	R	R	R	R

Tabla 6: Estudio de la deposición de gotículas para una concentración de polímeros de 0,02%.

Ángulo (°)	Polímero				
	Natrosol 330C Plus Comparación	HM(C14)-CMC Comparación	HM(NP)-EHEC Comparación	EHEC Comparación	HM(C14)-EHEC
0	D	D	D	D	D
5	D	D	D	D	D
10	D	D	D	D	D
15	D	D	D	D	D
20	D	D	D	D	D
25	D	D	D	D	D
30	R	R	D	D	D
35	R	R	D	R	D
40	R	R	R	R	D
45	R	R	R	R	D
50	R	R	R	R	R
55	R	R	R	R	R
60	R	R	R	R	R
65	R	R	R	R	R

5 A partir de los resultados experimentales recogidos en las anteriores Tablas 3-6 es evidente que, en cuanto a propiedades de deposición, los éteres de celulosa iniónicos son mejores que los éteres de celulosa aniónicos. También se concluye que los derivados de éter de celulosa que contienen ambos sustituyentes etilo e hidroxietilo (EHEC) poseen mejores propiedades de deposición que los derivados de éter de celulosa que contienen solamente sustituyentes hidroxietilo (HEC). Además, se concluye que los EHEC modificados hidrófobamente poseen mejores propiedades de deposición que los EHEC no modificados hidrófobamente si el grupo hidrófobo es un grupo alquilo, pero sólo mínimamente si el grupo hidrófobo es un grupo nonilfenol.

Ejemplo 2 - Ángulo de deposición de formulaciones agrícolas.

15 El HM(C14)-EHEC se suspendió en agua desionizada a una concentración de 0,2% en peso/peso y posteriormente se engrosó mediante la adición de amoníaco a un pH por encima de 8 y se agitó continuamente durante una hora. Otra muestra de agua desionizada se saturó con un ingrediente agrícolamente activo, y el pH se ajustó a 7 y se añadió más ingrediente agrícolamente activo hasta la saturación. Se filtró la solución agrícolamente activa para eliminar los sólidos y la solución se mezcló con la solución de HM(C14)-EHCE al 0,2% en una relación de 1:1. La muestra lista para utilizar (0,1% en peso/peso de HM(C14)-EHEC, 50% del nivel de saturación del ingrediente activo) se ensayó para el ángulo de deposición de acuerdo con la descripción del anterior Ejemplo 1.

En la tabla 7 se enumeran los resultados:

Tabla 7: Ángulos de deposición para composiciones que comprenden ingredientes agrícolamente activos.

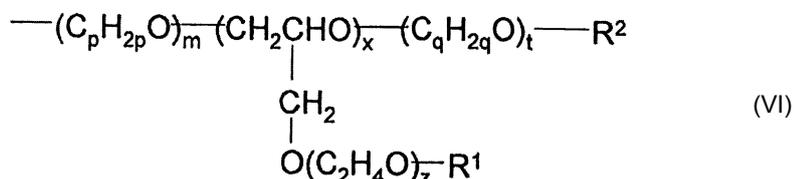
Ingrediente activo	Solubilidad en agua (mg/l)*	Deposición a (°)
Metconazol	30,4	55
Ácido 2,4-D	45.000	55

*e-Pesticide Manual vers. 4.0 (BCPC Publications, ISBN 1-901396-42-8).

5 Tanto para el Metconazol como para el ácido 2,4-D, como ingredientes agrícolamente activos, las composiciones de la invención se depositaron en la superficie a un ángulo de 55°.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende de 0,005 a 0,4% (en peso/peso) de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, en donde el grupo hidrófobo comprende un grupo alquilo o alqueno de cadena larga con C10-C18,
- 5 el grupo alquilo inferior tiene 1-4 átomos de carbono, y los grupos hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo;
- y de 0,005 a 0,5% (en peso/peso) de uno o más ingredientes agrícolamente activos.
- 2.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho ingrediente agrícolamente activo se selecciona del grupo que consiste en plaguicidas y reguladores de crecimiento de las plantas.
- 10 3.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un plaguicida seleccionado del grupo que consiste en fungicidas, herbicidas, insecticidas, gorgojicidas, nematocidas, acaricidas y molusquicidas.
- 4.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un plaguicida seleccionado del grupo que consiste en triazoles, estrobilurinas, benzimidazoles, ácidos fenoxicarboxílicos, ácidos benzoicos, sulfonilureas, ácidos piridincarboxílicos, neonicotinidas, amidinas y piretroides, y las sales y ésteres de los compuestos ácidos.
- 15 5.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un regulador de crecimiento de las plantas seleccionado del grupo que consiste en ácidos abscísicos, auxinas, citoquininas y giberelinas.
- 20 6.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de polisacárido lineal es un éter de celulosa que tiene una MS_{hidrófobo} de 0,001-0,02.
- 7.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho grupo hidrófobo comprende un grupo alquilo o alqueno de cadena larga con C12-C14.
- 8.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de polisacárido lineal tiene un DS_{alquilo} de 0,1-2,5 para el grupo alquilo inferior.
- 25 9.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de polisacárido lineal tiene una MS_{hidroxialquilo} de 0,2-4,0.
- 10.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de polisacárido lineal es un éter de celulosa que tiene una MS_{hidroxietilo} de 0,2-4,0.
- 30 11.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el éter de polisacárido lineal es un éter de celulosa que tiene una MS_{hidroxipropilo} de 0,1-2,0.
- 12.- Una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los sustituyentes del sacárido lineal tienen la fórmula general



- 35 donde p y q, independientemente, son 2, 3 ó 4, m es un número entre 0-5, x es un número entre 0-2, t es un número entre 0-5, z es un número entre 0-10, R¹ es un grupo alquilo o alqueno con 10-18 átomos de carbono, y R² es un grupo alquilo con 1-4 átomos de carbono o hidrógeno, con la condición de que la molécula de éter de celulosa en su totalidad siempre comprenda sustituyentes donde p y/o q sean 2 ó 3, donde x sea 1-2, y donde m o t sean > 0.

- 13.- Una composición de acuerdo con la reivindicación 12, en donde R¹ es un grupo alquilo con 12-14 átomos de carbono.
- 40 14.- La utilización de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, en donde el grupo hidrófobo comprende un grupo alquilo o alqueno de cadena larga con C10-C18, el grupo alquilo inferior tiene 1-4 átomos de carbono, y los grupos hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo;

como potenciador de la deposición para al menos un ingrediente agrícolamente activo en soluciones acuosas que comprenden de 0,005 a 0,4% (en peso/peso) del éter de polisacárido y de 0,005 a 0,5% (en peso/peso) del al menos un ingrediente agrícolamente activo.

5 15.- Un método para el tratamiento de plantas, que comprende la etapa de poner la planta en contacto con una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

16.- Un método de acuerdo con la reivindicación 15, donde la composición se pulveriza sobre las hojas de la planta.

10 17.- Un método para mejorar la deposición en las plantas de una composición acuosa que comprende de 0,005 a 0,5% (en peso/peso) de al menos un ingrediente agrícolamente activo, comprendiendo dicha mejora añadir a dicha composición de 0,005 a 0,4% (en peso/peso) de un éter iniónico de polisacárido lineal de alquilo inferior e hidroxialquilo hidrófobamente modificado, soluble en agua, en donde el grupo hidrófobo comprende un grupo alquilo o alqueno de cadena larga con C10-C18, el grupo alquilo inferior tiene 1-4 átomos de carbono, y los grupos hidroxialquilo son grupos hidroxietilo y/o hidroxipropilo.