

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 428**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)
A01N 43/50 (2006.01)
A01N 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.01.2011 PCT/EP2011/050369**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011 WO2011086115**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2011 E 11700138 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2525656**

54 Título: **Composición que comprende un pesticida y un alcoxilato de 2-propilheptilamina**

30 Prioridad:

23.03.2010 EP 10157267
18.01.2010 EP 10150986
18.01.2010 US 295784 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2017

73 Titular/es:

BASF CORPORATION (100.0%)
100 Park Avenue
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

KLINGELHOEFER, PAUL;
KINGMA, AREND, JOUKE;
MAITRO-VOGEL, SOPHIE;
HUYGHE, KEVIN;
HADERLEIN, GERD;
SCHNABEL, GERHARD;
NOLTE, MARC y
EVANS, RICHARD, ROGER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 623 428 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

Composición que comprende un pesticida y un alcoxilato de 2-propilheptilamina

Es objetivo de la presente invención una composición que comprende un pesticida y un alcoxilato. Además la invención se refiere al alcoxilato, un procedimiento para su preparación, y su uso como agente auxiliar en caldos que pueden ser atomizados que contienen pesticidas. Además, la invención se refiere a un procedimiento para luchar contra hongos fitopatógenos y/o malezas vegetales indeseadas y/o ataque de insectos o ácaros indeseados y/o para la regulación del crecimiento de plantas, en el que la composición actúa sobre las respectivas plagas, su hábitat o las plantas que van a ser protegidas contra las respectivas plagas, los suelos y/o sobre plantas indeseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat. Además, la invención se refiere a semillas que contienen la composición. La presente invención comprende combinaciones de rasgos preferidos con otros rasgos preferidos.

Los alcoxilatos y su uso en formulaciones agroquímicas como adyuvantes son conocidos en general:

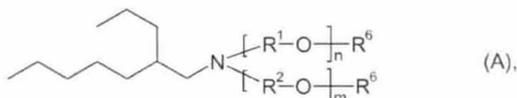
El documento WO 2009/004044 manifiesta una composición herbicida que comprende un herbicida fenoxiacido y una alquilamina alcoxilada como adyuvantes, en el que la alquilamina puede ser por ejemplo una 2-propilheptilmetilamina, que está alcoxilada con 3 a 20 grupos óxido de etileno.

El documento US 5,668,085 manifiesta una composición herbicida que comprende una solución acuosa de glifosato y tensioactivo. El tensioactivo puede ser una alquilamina alcoxilada, en la que el grupo alquilo contiene 8 a 22 átomos de carbono.

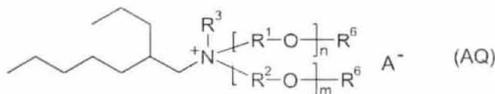
Las alquilaminas alcoxiladas, en particular aminas grasas de sebo (POEA) etoxiladas obtenibles comercialmente, tienen propiedades ecotóxicas (como elevada ecotoxicidad frente a organismos acuosos como algas y dafnias) y tóxicas críticas (como irritación de la piel y de los ojos). De este modo es válida por ejemplo la POEA (CAS Nr. 61791-26-2) presente frecuentemente como humectante en los herbicidas en Roundup®, como relativamente tóxica para el agua (Tsui y Chu, Chemosfere 2003, 52, 1189-1197).

Por ello, fue objetivo de la presente invención encontrar un adyuvante, que fuera bien adecuado para herbicidas como glifosato y al respecto fuera poco tóxico (sobre todo poco tóxico al agua). Además, el adyuvante debería hacer posible una formulación de pesticida estable al almacenamiento.

El objetivo fue logrado mediante una composición que comprende un pesticida y un alcoxilato, en la que el alcoxilato es un aminoalcoxilato (A)



o un derivado transformado en cuaternario (AQ)



del aminoalcoxilato (A), en el que

R^1 , R^2 , y R^5 son independientemente uno de otro etileno, propileno, butileno o una mezcla de ellos,

R^3 es un H, -OH, -OR⁴, -[R⁵-O]_p-R⁶, alquilo C₁-C₆ o un anión oxígeno,

R^4 es un alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, o alquinilo C₂-C₆,

R^6 es un H, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, -SO₃R^a, -P(O)OR^bOR^c, -CH₂CO₂R^d, o -C(O)R^e,

R^a y R^d son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos,

R^b y R^c son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆,

R^e es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, arilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₇-C₂₂,

n, m y p tienen independientemente uno de otro un valor de 1 a 30,

A- es un anión agrícolamente aceptable, o, en caso de que R^3 sea un anión oxígeno, A- no está presente.

Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene un pesticida y un alcoxilato, en el que el alcoxilato es un aminoalcoxilato (A).

5 Preferiblemente, n tiene un valor de 1 a 20, de modo particular preferiblemente de 1 a 15. Preferiblemente, m tiene un valor de 1 a 20, de modo particular preferiblemente de 1 a 15. Preferiblemente, p tiene un valor de 1 a 30, de modo particular preferiblemente de 1 a 20. Los valores de n, m y o son normalmente valores promedio, como surgen usualmente en la alcoxilación con alcóxidos. Por ello, n, m y o pueden tomar tanto valores enteros como también todos los valores entre los valores enteros.

Preferiblemente, en el aminoalcoxilato (A) la suma de n y m es 2 a 40, y en su derivado transformado en cuaternario (AQ) la suma de n, m y p es 3 a 80.

10 En el aminoalcoxilato (A) la suma de n y m es de modo particular preferiblemente 3 a 30, y en especial 5 a 25. En otra forma especialmente preferida de realización, la suma de n y m es 6 a 9, en particular 6,5 a 8,5 y en particular 6,9 a 7,9. En otra forma especialmente preferida de realización la suma de n y m es 11 a 40, en particular 12 a 30 y en particular 13,5 a 25. En otra forma especialmente preferida de realización, la suma de n y m es 8 a 13, en particular 9 a 11. En el derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) la suma de n, m y p es de modo particular preferiblemente 3 a 40, y en especial 5 a 25. En otra forma especialmente preferida de realización la suma de n y m es 8 a 13, en particular 9 a 11.

20 R^1 , R^2 y R^5 son preferiblemente independientemente uno de otro etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno. En otra forma preferida de realización R^1 , R^2 y R^5 son propileno. En otra forma preferida de realización R^1 , R^2 y R^5 son butileno. De modo particular preferiblemente R^1 , R^2 y R^5 son independientemente uno de otro etileno, o etileno y propileno. De modo muy particular preferiblemente R^1 , R^2 y R^5 son etileno.

Cuando R^1 , R^2 o R^5 contienen un radical butileno, este puede estar presente como un grupo n-butileno, iso-butileno, o 2,3-butileno, en los que se prefieren n-butileno e iso-butileno y se prefiere al máximo n-butileno.

25 R^1 , R^2 , y R^5 pueden ser independientemente uno de otro una mezcla de etileno, propileno, o butileno. Al respecto, por ejemplo uno o todos los radicales R^1 , R^2 , y R^5 pueden contener en cada caso en una cadena alcoxilato, una mezcla de estos grupos. Tales mezclas pueden estar unidas mutuamente en cualquier orden, por ejemplo aleatoriamente o en bloque (como un bloque de etileno y un bloque de propileno). También en cada caso uno o varios de los radicales R^1 , R^2 , y R^5 pueden formar una cadena completa de alcoxilo de diferentes grupos alquilenos. Por ejemplo R^1 y R^2 pueden estar constituidos de etileno y R^5 de propileno.

30 R_3 es preferiblemente un H, -OH, alquilo C_1 - C_4 o un anión oxígeno, de modo particular preferiblemente es un H, metilo, butilo o un anión oxígeno. En otra forma especialmente preferida de realización R^3 es un metilo. En otra forma especialmente preferida de realización, R^3 es un anión oxígeno. En otra forma especialmente preferida de realización R^3 es un H.

R^4 es preferiblemente un alquilo C_1 - C_6 , en particular un metilo o butilo, en especial metilo.

35 R^6 es preferiblemente un H o alquilo C_1 - C_6 , de modo particular preferiblemente un H o metilo, en particular H.

40 R^a y R^d son independientemente uno de otro H, o cationes orgánicas o inorgánicas, que pueden estar cargados positivamente una o varias veces. Son ejemplos de cationes inorgánicas los cationes de amonio, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , o Zn^{2+} . Son ejemplos de cationes orgánicas metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, tetrametilamonio, (2-hidroxietil)amonio, bis(2-hidroxietil)-amonio, tris(2-hidroxietil)amonio, tetra(2-hidroxietil)amonio. Preferiblemente R^a y R^d son independientemente uno de otro H, o cationes inorgánicas. Cuando está presente un catión orgánico o inorgánico, entonces el grupo aniónico relacionado se forma con el correspondiente grupo funcional (por ejemplo $-SO_3^-$, $-P(O)O-O^-$, o $-CH_2CO_2^-$) en R^6 .

R^b y R^c son preferiblemente independientemente uno de otro H, cationes orgánicas o inorgánicas. Los cationes orgánicos o inorgánicos adecuados se nombran bajo R^a .

45 En otra forma de realización en el derivado cuaternario (AQ), los radicales R^a , R^b , R^c y R^d pueden ser independientemente uno de otro cationes orgánicas, en los que el grupo catiónico es el catión nitrógeno cuaternario de AQ en sí mismo. Al respecto, AQ pudo formar también un zwitterión, en el que los grupos aniónicos se forman de los correspondientes grupos funcionales (por ejemplo $-SO_3^-$, $-P(O)O-O^-$, o $-CH_2CO_2^-$) en R^6 en AQ, y los grupos catiónicos en el nitrógeno cuaternario de AQ. En esta forma de zwitteriones de AQ es opcional la presencia de un anión A- agrícola-mente aceptable. R^9 es preferiblemente alquilo C_1 - C_{12} , arilo C_6 - C_{12} , o alquilarilo C_7 - C_{12} , de modo particular preferiblemente alquilo C_1 - C_6 .

A- es un anión agrícola-mente aceptable, como son conocidos por los expertos. Preferiblemente A- es un

halogenuro (como cloro o bromo), fosfato, sulfato o un pesticida aniónico. También son adecuados como A-carboxilatos, como propionato, acetato, carbonato o formiato. De modo particular preferiblemente A- es un pesticida aniónico, como anión glifosato o anión glufosinato. En caso de que R³ sea un anión oxígeno, está presente un óxido de amina. En este caso no está presente otro anión como A-.

- 5 En el aminoalcoxilato (A) preferiblemente R¹ y R² son independientemente uno de otro, etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno, y la suma de n y m es 2 a 60, preferiblemente 2 a 40, de modo particular preferiblemente 3 a 30, y en particular 5 a 25. En otra forma preferida de realización R¹ y R² son etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno y la suma de n y m es 6 a 9, en particular 6,5 a 8,5 y en particular 6,9 a 7,9. En otra forma preferida de realización R¹ y R² son etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno y la suma de n y m es 11 a 40, en particular 12 a 30 y en particular 13,5 a 25. En una forma particularmente preferida de realización R¹ y R² son etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno y la suma de n y m es 6 a 14, en particular 8 a 12 y en particular 9 a 11.

- 15 En el aminoalcoxilato (A) de modo particular preferiblemente R¹ y R² son etileno, y la suma de n y m es 2 a 60, preferiblemente 2 a 40, de modo particular preferiblemente 3 a 30, y en particular 5 a 25. En otra forma particularmente preferida de realización R¹ y R² son etileno y la suma de n y m es 6 a 9, en particular 6,5 a 8,5 y en particular 6,9 a 7,9. En otra forma particularmente preferida de realización R¹ y R² son etileno y la suma de n y m es 11 a 40, en particular 12 a 30 y en particular 13,5 a 25.

Los compuestos (A) y (AQ) pueden estar presentes como mezclas de estereoisómeros o como estereoisómeros aislados. Así mismo se incluyen tautómeros y betainas de las estructuras (A) y (AQ).

- 20 La composición de acuerdo con la invención contiene usualmente 0,1 a 90 % en peso de alcoxilato, preferiblemente 1 a 50 % en peso y en particular 3 a 30 % en peso.

- 25 El concepto pesticida denomina por lo menos un principio activo elegido de entre el grupo de los fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, aseguradores, molusquicidas, rodenticidas y/o reguladores de crecimiento. Los pesticidas preferidos son fungicidas, insecticidas herbicidas y reguladores de crecimiento. Los pesticidas particularmente preferidos son herbicidas y reguladores de crecimiento. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto está familiarizado con tales pesticidas, que pueden ser hallados por ejemplo en Pesticide Manual, 14^a ed. (2006), The British Crop Protection Council, Londres. Son pesticidas adecuados:

A) Estrobilurinas:

- 30 Azoxistrobina, dimoxistrobina, cumoxistrobina, cumetoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, cresoximmetilo, metominostrobin, orysastrobina, picoxistrobina, piraclastrobina, pirametostrobin, piraoxistrobina, piribencarb, trifloxistrobina, 2-[2-(2,5-dimetilfenil-oximetil)fenil]-3-metoxi-acrilato de metilo, 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metilalilidenoaminoximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N-metil-acetamida;

B) amidas de ácido carboxílico:

- 35 - Carboxanilidas: Benalaxil, Benalaxil-M, Benodanil, Bixafen, Boscalid, Carboxina, Fenfuram, Fenhexamid, Flutolanil, Furametpir, Isopirazam, Isotianil, Kiralaxil, Mepronil, Metalaxil, Metalaxil-M (Mefenoxam), Ofurace, Oxadixil, Oxicarboxina, Penflufen (N-(2-(1,3-Dimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluor-1 H-pirazol-4-carboxamida), Pentiopirad, Sedaxane, Teclotalam, Tifluzamide, Tiadinil, 2-amino-4-metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1 H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-trifluormetilbifenil-2-il)-3-difluormetil-1-metil-1 H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1 H-pirazol-4-carboxamida;

- carboximorfolidas: Dimetomorf, Flumorf, Pirimorf;

- benzamidas: Flumetover, Fluopicolide, Fluopiram, Zoxamid;

- otras carboxamidas: Carpropamid, Diclocymet, Mandipropamid, oxitetraciclina, Siltiofam, N-(6-metoxi-piridin-3-il)ciclopropancarboxamida;

- 45 C) azoles:

- Triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, cyproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, Myclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol;

- 50 - imidazoles: Cyazofamid, Imazalil, Imazalilsulfato, Pefurazoato, Procloraz, Triflumizol;

- bencimidazoles: Benomil, Carbendazim, Fuberidazole, Tiabendazol;
- otros: Etaboxam, Etridiazol, Hymexazol, 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;

D) compuestos heterocíclicos que tienen nitrógeno

- 5 - piridinas: Fluazinam, Pirifeno, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, 3-[5-(4-metilfenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
- pirimidinas: Bupirimato, Cyprodinil, Diflumetorim, Fenarimol, Ferimzone, Mepanipirim, Nitrapirina, Nuarimol, Pirimetanil;
- piperazinas: Triforine;
- 10 - pirroles: Fludioxonil, Fenpiclonil;
- morfollnas: Aldimorph, Dodemorph, Dodemorphacetato, Fenpropimorph, Tridemorph;
- piperidinas: Fenpropidin;
- dicarboximidias: Fluorimid, Iprodione, Procymidone, Vinclozolin;
- heterociclos no aromáticos de 5 miembros: Famoxadon, Fenamidon, Flutianil, Octilnon, Probenazol, 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-toluil-2,3-dihidropirazol-1-tiocarboxilato de S-alilo;
- 15 - otros: Acibenzolar-S-metilo, Amisulbrom, anilazina, Blasticidin-S, Captafol, Captan, quinometionato, Dazomet, Debacarb, Diclomezine, Difenzoquat, difenzoquatmetilsulfato, Fenoxanil, Folpet, ácido oxolínico, piperalina, Proquinazid, Piroquilon, Quinoxifen, Triazoxid, Tricyclazol, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1 H-bencimidazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluor-fenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-etil-6-octil-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-ilamina;
- 20

E) carbamatos y ditiocarbamatos

- tio- y ditiocarbamatos: Ferbam, Mancozeb, Maneb, Metam, Metasulfocarb, Metiram, Propineb, Tiram, Zineb, Ziram;
- carbamatos: Dietofencarb, Bentiavalicarb, Iprovalicarb, Propamocarb, clorhidrato de Propamocarb, Valifenal, (4-fluorfenil)éster de ácido N-(1-(1-(4-cianofenil)etansulfonil)-but-2-il)carbámico;
- 25

F) otros fungicidas

- guanidinas: Dodine, base libre de Dodine, guazatina, guazatinacetato, iminoctadina, iminoctadin-triacetato, iminoctadin-tris(albesilato);
- antibióticos: Kasugamicina, hidrato de clorhidrato de Kasugamicina, polioxinas, estreptomycin, validamicina A;
- 30 - derivados de nitrofenilo: Binapacril, Dicloran, Dinobuton, Dinocap, Nitrothal-isopropil, Tecnazen;
- compuestos organometálicos: sales de fentina como por ejemplo acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina;
- compuestos de heterociclilo que contienen azufre: Dithianon, Isoprothiolane;
- compuestos organofosforados: Edifenfos, Fosetil, Fosetil-Aluminium, Iprobenfos, ácido fosforoso y sus sales, Pirazofos, Tolclofos-metilo;
- 35 - compuestos organoclorados: Clorthalonil, Dichlofluanid, Diclorfen, Flusulfamide, Hexaclorbenzol, Pencycuron, pentaclorofenol y sus sales, Phthalid, Quintozen, Tiofanat-Metil, Toliifluanid, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;
- principios activos inorgánicos: ácido fosforoso y sus sales, caldo Bordeaux, sales de cobre como por ejemplo acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato básico de cobre, azufre;
- 40 - agentes para la lucha biológica contra hongos, agentes vegetales de refuerzo: cepa de *Bacillus subtilis* NRRL-Nr. B-21661 (por ejemplo los productos RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de la compañía AgraQuest, Inc., EEUU), cepa de *Bacillus pumilus* NRRL-Nr. B-30087 (por ejemplo SONATA® and BALLAD® Plus de la compañía AgraQuest, Inc., EEUU), *Ulocladium oudemansii* (por ejemplo BOTRY-ZEN de la compañía BotriZen

Ltd., Nueva Zelanda), Chitosan (por ejemplo ARMOUR-ZEN de la compañía BotriZen Ltd., Nueva Zelanda).

- 5 - Otros: Bifenilo, Bronopol, Cyflufenamid, Cymoxanil, difenilamina, Metrafenon, Mildiomycina, Oxina de cobre, Prohexadion-Calcium, Spiroxamina, Tolilfluamid, N-(Ciclopropilmetoxiimino-(6-difluormetoxi-2,3-difluorfenil)-metil)-2-fenilacetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluormetil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluormetil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(2-metil-5-trifluormetil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(5-difluormetil-2-metil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)-fenil)-N-etil-N-metilformamidina, 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluormetilpirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxilo-metil-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-amida, 2-{1-[2-(5-Metil-3-trifluormetil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxilo-metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il-amida, 6-tert.-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin-4-il-éster de ácido acético, 6-tert.-butil-8-fluor-2,3-dimetil-quinolin-4-il-éster de ácido metoxi-acético, N-metil-2-{1-[2-(5-metil-3-trifluormetil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-N[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-il]-4-tiazolcarboxamida;

G) reguladores de crecimiento

- 15 ácido abscisínico, Amidoclor, Ancymidol, 6-bencilaminopurina, Brassinolid, butralina, Clormequat (cloruro de clormequat), cloruro de colina, ciclanilida, Daminozid, Dikegulac, Dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, Etefon, Flumetralina, Flurprimidol, Flutiacet, Forclorfenuron, ácido giberélico, Inabenfid, ácido indol-3-acético, hidrazida de ácido maleico, Mefluidid, Mepiquat (cloruro de mepiquat), Metconazol, ácido naftalenoacético, N-6-benciladenina, Paclobutrazol, Prohexadion (Prohexadion-Calcium), Prohidojasmon, Tiazuron, Triapentenol, tributilfosforotritioato, ácido 2,3,5-tri-yodobenzoico, Trinexapac-etil y Uniconazol;

H) herbicidas

- 20 - acetamidas: Acetoclor, Alaclor, Butaclor, Dimetaclor, Dimetenamid, Flufenacet, Mefenacet, Metolaclor, Metazaclor, Napropamid, Naproanilid, Petoxamid, Pretilaclor, Propaclor, Thenilclor;
- análogos de aminoácidos: Bilanafos, glifosato, glufosinato, Sulfosat;
- ariloxifenoxipropionatos: Clodinafop, Cyhalofop-butilo, Fenoxaprop, Fluazifop, Haloxifop, Metamifop, Propaquizafop, Quizalofop, Quizalofop-P-tefuril;
- 25 - Bipiridilos: Diquat, Paraquat;
- carbamatos y tiocarbamatos: Asulam, Butilate, Carbetamide, Desmedifam, Dimepiperato, Eptam (EPTC), Esprocarb, Molinate, Orbencarb, Fenmedifam, Prosulfocarb, Piributicarb, Tiobencarb, Triallate;
- ciclohexanoionas: Butroxidim, Cletodim, Cycloxiidim, Profoxidim, Setoxidim, Tepraloxidim, Tralcoxiidim;
- dinitroanilinas: Benfluralina, Etafluralina, Oryzalina, Pendimetalina, Prodiamine, Trifluralina;
- 30 - difeniléteres: Acifluorfen, Aclonifen, Bifenox, Diclofop, Etoxifen, Fomesafen, Lactofen, Oxifluorfen;
- hidroxibenzonitrilos: Bromoxinil, Dichlobenil, Ioxinil;
- imidazolinona: Imazametabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapir, Imazaquina, Imazetapir;
- ácidos fenoxiacéticos: Clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-DB, Diclorprop, MCPA, MCPAtioetil, MCPB, Mecoprop;
- 35 - pirazinas: Cloridazon, Flufenpir-etil, Flutiacet, Norflurazon, Piridat;
- piridinas: Aminopirialid, Clopiralid, Diflufenican, Ditiopir, Fluridone, Fluroxipir, Picloram, Picolinafen, Tiazopir;
- sulfonilureas: amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, clorimuron-etil, clorsulfurona, cinosulfurona, cyclosulfamurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, lodosulfurona, mesosulfurona, metsulfuron-metil, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflusulfurona, tritosulfurona, 1-((2-cloro-6-propil-imidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea;
- 40 - triazinas: Ametryn, atrazina, Cyanazina, Dimetametryn, Etiozina, Hexazinon, Metamitron, Metribuzina, Prometryn, Simazina, Terbutilazina, Terbutryn, Triaziflam;
- 45 - ureas: clorotolurona, daimurona, diurona, fluometurona, isoproturona, linurona, metabenziazurona, tebutiuron;
- otros inhibidores de la acetolactatosintetasa: Bispiribac-sodio, Cloransulam-metilo, Diclosulam, Florasulam,

Flucarbazone, Flumetsulam, Metosulam, Ortosulfamuron, Penoxsulam, Propoxicarbazone, Piribambenz-propilo, Piribenzoxim, Pirifitalid, Piriminobac-metilo, Pirimisulfan, Piritiobac, Piroxasulfon, Piroxsulam;

- 5 - otros: Amicarbazona, Aminotriazol, Anilofos, Beflubutamid, Benazolina, Bencarbazona, Benfluresat, Benzofenap, Bentazon, Benzobicyclon, Bromacil, Bromobutid, Butafenacil, Butamifos, Cafenstrole, Carfentrazone, Cinidon-Etilil, Clorthal, Cinmetilina, Clomazone, Cumiluron, Cyprosulfamid, Dicamba, Difenzoquat, Diflufenzopir, *Drechslera*
monoceras, Endothal, Etofumesat, Etobenzanid, Fentrazamide, Flumiclorac-Pentil, Flumioxazina, Flupoxam, Fluorocloridona, Flurtamona, Indanofan, Isoxaben, Isoxaflutol, Lenacil, Propanil, Propyzamid, Quinclorac, Quinmerac, Mesotrion, Metilarsensäure, Naptalam, Oxadiargil, Oxadiazona, Oxaziclomefona, Pentoxazona, Pinoxaden, Piraclonil, Piraflufen-Etil, Pirasulfotol, Pirazoxifen, Pirazolynat, Quinoclamina, Saflufenacil, Sulcotrion,
 10 Sulfentrazon, Terbacil, Tefuriltrion, Tembotrion, Tiencarbazon, Topramezon, 4-hidroxi-3-[2-(2-metoxi-etoximetil)-6-trifluormetil-piridin-3-carbonil]-biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)-fenoxi]-piridin-2-iloxi)-acetdo de etilo, 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxilato de metilo, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metil-fenoxi)-piridazin-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-fenil)-5-fluoro-piridin-2-carboxílico, 4-amino-3-clor-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)-piridin-2-carboxilato de metilo y 4-
 15 amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluoro-fenil)-piridin-2-carboxilato de metilo;

I) insecticidas

- Organo(tio)fosfatos: Acefat, Azametifos, Azinfos-metil, Clorpirifos, Clorpirifos-Metil, Clorfenvinfos, Diazinon, Diclorvos, Dicrotofos, Dimetoato, Disulfoton, Etion, Fenitrotrion, Fention, Isoxation, Malation, Metamidofos, Metidation, Metil-Paration, Mevinfos, Monocrotofos, Oxidemeton-Metil, Paraoxon, Paration, Fenthoate, Fosalone,
 20 Fosmet, Fosfamidon, Forate, Foxim, Pirimifos-Metil, Profenofos, Protiofos, Sulprofos, Tetraclorvinfos, Terbufos, Triazofos, Triclorfon;

- carbamato: Alanycarb, Aldicarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Carbaril, Carbofuran, Carbosulfan, Fenoxicarb, Furatiocarb, Metiocarb, Metomil, Oxamil, Pirimicarb, Propoxur, Tiodicarb, Triazamate;

- Piretroides: Alletrin, Bifenthrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyfenothrin, Cypermetrin, alfa-Cypermetrin, beta-Cypermetrin, zeta-Cypermetrin, Deltametrin, Esfenvalerateo, Etofenprox, Fenpropathrin, Fenvalerate, Imiprothrin, Lambda-Cyhalothrin, Permetrin, Pralletrin, piretrinas I y II, Resmetrin, Silafluofen, tau-Fluvalinat, Tefluthrin, Tetrametrin, Tralometrin, Transfluthrin, Profluthrin, Dimefluthrin,
 25

- inhibidores de crecimiento de insectos: a) inhibidores de síntesis de quitina: benzoilureas: Clorfluazurona, Cyramazina, Diflubenzurona, Flucicloxurona, Flufenoxurona, Hexaflumurona, Lufenurona, Novalurona, Teflubenzurona, Triflumurona; Buprofezina, Diofenolan, Hexytiadox, Etoxazol, Clofentazin; b) antagonistas de Ecdysona: Halofenozid, Metoxifenozid, Tebufenozid, Azadirachtin; c) Juvenoides: Piriproxifen, Metoprene, Fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípidos: Spirodiclofen, Spiromesifen, Spirotetramat;
 30

- agonistas/antagonistas de receptor de nicotina: Clotianidina, Dinotefuran, Imidacloprid, Tiametoxam, Nitenpiram, Acetamiprid, Tiacloprid, 1-(2-cloro-tiazol-5-il-metil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinan;

- antagonistas de GABA: Endosulfan, Etiprol, Fipronil, Vaniliprol, Pirafluprol, Piriprol, 5-Amino-1-(2,6-diclor-4-metil-fenil)-4-sulfinaoil-1 H-pirazol-3-tiocarboxamida;
 35

- lactonas macrocíclicas: Abamectina, Emamectina, Milbemectina, Lepimectina, Spinosad, Spinetoram;

- inhibidores de cadena de transporte de electrones mitocondriales (METI) I acaricidas: Fenazaquina, Piridaben, Tebufenpirad, Tolfenpirad, Flufenerim;

- 40 - sustancias METI II y III: Acequinocil, Fluacyprim, Hydrametilnon;

- agentes de eliminación de acoplamiento: Clorfenapir;

- inhibidores de la fosforilación oxidativa: Cyhexatina, Diafentiuron, Fenbutatinoxid, Propargit;

- inhibidores de la muda de los insectos: Cryomazin;

- inhibidores de "oxidasas de función mixta": butóxido de piperonilo;

- 45 - bloqueadores del canal de sodio: Indoxacarb, Metaflumizon;

- otros: Benclotiaz, Bifenazate, Cartap, Flonicamid, Piridalil, Pymetrozina, azufre, Tiocyclam, Flubendiamid, Clorantraniliprol, Cyazypir (HGW86); Cyenopirafen, Flupirazofos, Cyflumetofen, Amidoflumet, Imicyafos, Bistrifluron y Pirifluquinazon.

Los pesticidas preferidos comprenden por lo menos un pesticida con por lo menos un grupo H ácido (como grupo ácido carboxílico, grupo ácido fosfónico, grupo ácido fosfínico) o sus sales aniónicas (por ejemplo mono-, di-, o trisales). Estas sales aniónicas de los pesticidas con un grupo H ácido son también adecuadas como pesticidas aniónicos en el grupo A-. Los pesticidas preferidos con un grupo H ácidos son herbicidas con un grupo H ácido. Son ejemplos de herbicidas con un grupo H ácido, los análogos de aminoácidos (como glifosato o glufosinato) o imidazolinonas (como Imazametabenz, Imazamox, Imazapic, Imazapir, Imazaquina, Imzetapir). Son pesticidas particularmente preferidos con grupos con un H ácido, glifosato y glufosinato. En otra forma preferida de realización, las imidazolinonas son pesticidas con grupos con un H ácido.

De modo particular, preferiblemente el pesticida comprende un pesticida con grupos con un H ácido y otro pesticida. En otra forma de realización, el pesticida comprende mezclas de por lo menos dos pesticidas con grupo con un H ácido, y opcionalmente otros pesticidas (como por lo menos un fungicida, herbicida, insecticida y/o mejorador de seguridad de herbicidas, en los que se prefieren los fungicidas y/o herbicidas).

En otra forma preferida de realización el pesticida comprende glifosato (por ejemplo como ácido libre, sal de sodio, sal de sesquisodio, sal de potasio, sal de dipotasio, sales de amonio, sales de diamonio, sal de dimetilamonio, sal de trimesio o sal de isopropilamina) o glufosinato (por ejemplo como sales de amonio). De modo particular preferiblemente el pesticida comprende glifosato (por ejemplo como sales de potasio, sales de amonio, sala de isopropilamina). De modo particular preferiblemente el pesticida comprende glifosato o glufosinato, y adicionalmente otros herbicidas. En otra forma preferida de realización el pesticida comprende glifosato o glufosinato, y adicionalmente otro pesticida (como por lo menos un fungicida, herbicida, insecticida y/o mejorador de seguridad herbicidas, en los que se prefieren fungicidas y/o herbicidas).

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener además también agentes auxiliares comunes para formulaciones agroquímicas, en las que la elección del agente auxiliar está determinada por la forma concreta de aplicación, el tipo de formulación o bien el principio activo. Son ejemplos de agentes auxiliares adecuados los solventes, materiales sólidos de soporte, sustancias con actividad superficial (como tensioactivos, agentes de solubilidad, coloides protectores, humectantes y adhesivos), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, anticongelantes, antiespumantes, dado el caso colorantes y adhesivos (por ejemplo para tratamiento de semillas) o agentes auxiliares comunes para formulaciones de cebos (por ejemplo feromonas, forrajes, sustancias amargas).

Como solventes entran en consideración agua o solventes orgánicos como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto como queroseno y aceite diesel, además aceites de alquitrán de carbón así como aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafinas, tetrahidronaftaleno, naftaleno con grupos alquilo y sus derivados, bencenos con grupos alquilo y sus derivados, alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas como ciclohexanona, gamma-butirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos y solventes fuertemente polares, por ejemplo aminas como N-metilpirrolidona. Básicamente pueden usarse también mezclas de solventes así como mezclas de los solventes previamente mencionados y agua.

Son materiales sólidos de soporte las tierras minerales como ácidos silícicos, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, piedra caliza, cal, creta, arcilla ferruginosa, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de magnesio y calcio, óxido de magnesio, plástico molido, fertilizantes, como sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, urea y productos vegetales como harina de cereales, harina de corteza de árboles, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvo de celulosa u otros materiales sólidos de soporte.

Como sustancias con actividad superficial (adyuvantes, humectantes, adhesivos, agentes de dispersión o emulsificantes) entran en consideración las sales alcalinas, alcalinotérreas y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo de lignina-(tipos Borrespense®, Borregaard, Noruega), fenol, naftaleno-(tipos Morwet®, Akzo Nobel, EEUU) y ácido dibutilnaftalenosulfónico (tipos Nekal®, BASF, Alemania), así como de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, de lauriléter y de alcoholes grasos, así como sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados así como de glicoléteres de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonados y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftaleno o bien de ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietilenoctilfenoléter, isoocetil-, octil o nonilfenol etoxilados, alquilfenil-, tributilfenilpoliglicoléter, alquilarilpolieteralcoholes, isotridecinalcohol, condensados de óxido de alcohol graso y etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno- o polioxipropilenaalquiléter, laurilalcoholpoliglicoleteracetato, ésteres de sorbitol, licor residual de lignina-sulfito así como proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo metilcelulosa), almidones modificados para que sean hidrófobos, polivinilalcohol (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokalan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupamin®, BASF, Alemania), polietilenimina (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender 0,1 a 40 % en peso, preferiblemente 1 a 30 y en particular 2 a 20 % en peso de sustancias con actividad superficial, en las que no se incluyen las cantidades de alcoxilato (A) y (AQ).

- Son espesantes adecuados compuestos que otorgan a la formulación un comportamiento modificado de fluidez, es decir una mayor viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Son ejemplos los polisacáridos, proteínas (como caseína o gelatina), polímeros sintéticos, o minerales inorgánicos en capas. Tales espesantes son obtenibles comercialmente, por ejemplo goma xantano (Kelzan®, CP Kelco, EEUU), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia) o Veegum® (R.T. Vanderbilt, EEUU) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EEUU). El contenido de espesante en la formulación es determinado por la eficacia del espesante. El experto elige un contenido para obtener la viscosidad deseada en la formulación. El contenido es usualmente 0,01 a 10 % en peso.
- Pueden añadirse bactericidas para estabilizar la composición. Son ejemplos de bactericidas aquellos a base de diclorofeno y bencilalcoholhemiformal así como derivados de isotiazolinona como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de la compañía Thor Chemie). Son ejemplos de anticongelantes adecuados etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Son ejemplos de antiespumantes las emulsiones de silicona (como por ejemplo Silikon® SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.
- Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención puede estar presente en forma de formulación agroquímica. Son ejemplos de tales formulaciones y su preparación:
- i) Concentrados solubles en agua (SL, LS): se disuelven 10 partes en peso del principio activo con 90 partes en peso de agua o un solvente soluble en agua. De modo alternativo, se añaden humectantes u otros agentes auxiliares. En la dilución en agua se disuelve el principio activo. De este modo se obtiene una composición con un contenido interactivo de 10 % en peso.
 - ii) Concentrados que pueden dispersarse (DC): se disuelven 20 partes en peso del principio activo en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un agente dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. En la dilución con agua surge una dispersión. El contenido de principio activo es de 20 % en peso.
 - iii) Concentrados que pueden formar emulsión (EC): se disuelven 15 partes en peso del principio activo en 75 partes en peso de xileno con adición de dodecilbencenosulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). En la dilución con agua surge una emulsión. La composición tiene un contenido de principio activo de 15 % en peso.
 - iv) Emulsiones (EW, EO, ES): se disuelven 25 partes en peso del principio activo en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecilbencenosulfonato de Ca y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). Por medio de un aparato para formar emulsiones (por ejemplo Ultra-Turrax), se añade esta mezcla a 30 partes en peso de agua y se forma una emulsión homogénea. En la dilución con agua surge una emulsión. La composición tiene un contenido de principio activo de 25 % en peso.
 - v) Suspensiones (SC, OD, FS): se desmenuzan 20 partes en peso del principio activo con adición de 10 partes en peso de agentes para formar dispersión y humectantes y 70 partes en peso de agua o solvente orgánico en un molino de medio agitado, hasta dar una suspensión fina de principio activo. En la dilución en agua surge una suspensión estable de principio activo. El contenido de principio activo en la composición es de 20 % en peso.
 - vi) Granulados que pueden dispersarse en agua y solubles en agua (WG, SG): se muelen finamente 50 partes en peso del principio activo con adición de 50 partes en peso de agentes para formar dispersión y humectantes y por medio de aparatos técnicos (por ejemplo extrusión, torre de atomización, lecho fluido) se fabrica como granulado que puede dispersarse en agua o soluble en agua. En la dilución en agua surge una dispersión estable o solución del principio activo. La composición tiene un contenido de principio activo de 50 % en peso.
 - vii) Polvos que pueden dispersarse en agua y solubles en agua (WP, SP, SS, WS): se muelen 75 partes en peso del principio activo con adición de 25 partes en peso de agentes para formar dispersión y humectantes, así como gel de ácido silícico, en un molino rotor-estator. En la dilución en agua surge una dispersión estable o solución del principio activo. El contenido de principio activo de la composición es de 75 % en peso.
 - viii) Geles (GF): en un molino de esferas se muelen 20 partes en peso del principio activo, 10 partes en peso de agente dispersante, una parte en peso de agente de hinchamiento ("agente de formación de gel") y 70 partes en peso de un solvente orgánico, hasta dar una suspensión fina. En la dilución con agua surge una suspensión estable con un contenido de principio activo de 20 % en peso.
 - ix) Polvos finos (DP, DS): se muelen finamente 5 partes en peso del principio activo y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Mediante ello se obtiene un agente pulverulento con contenido de principio activo de 5 % en peso.
 - x) Granulados (GR, FG, GG, MG): se muelen finamente 0,5 partes en peso del principio activo y se ligan con 99,5 partes en peso de material de soporte. Al respecto, son procedimientos establecidos la extrusión, el secado por

atomización o el lecho fluido. Mediante ello se obtiene un granulado para aplicación directa con contenido de principio activo de 0,5 % en peso.

xi) Soluciones ULV (UL): se disuelven 10 partes en peso del principio activo en 90 partes en peso de un solvente orgánico, por ejemplo xileno. Mediante ello se obtiene una composición para la aplicación directa con contenido de principio activo de 10 % en peso.

Las composiciones contienen en general 0,01 a 95 % en peso, preferiblemente 0,1 a 90 % en peso de pesticida.

El usuario utiliza la composición de acuerdo con la invención comúnmente para el uso en un dispositivo de dosificación previa, en el atomizador para cargar a la espalda, en el tanque de inyección o en el avión para atomización. Al respecto, se aplica la formulación con agua y/o amortiguador a la concentración deseada de aplicación, a la que se añaden dado el caso otras sustancias auxiliares, y así se obtiene el caldo para atomización listo para uso (denominado mezcla de tanque). Comúnmente se aplican 50 a 500 litros del caldo para atomización listo para uso por cada hectárea de superficie agrícola útil, preferiblemente 100 a 400 litros. En segmentos especiales, estas cantidades pueden también estar por encima (por ejemplo producción de frutas) o por debajo (por ejemplo aplicación por avión). Las concentraciones de principio activo de las preparaciones listas para uso pueden variar en intervalos amplios. En general, estando entre 0,0001 y 10%, preferiblemente entre 0,01 y 1%.

A los principios activos o las composiciones que los contienen pueden añadirse, dado el caso también a la mezcla de tanque justo antes del uso, aceites de diferentes tipos, humectantes, agentes de reducción de deriva, adhesivos, agentes de esparcimiento, adyuvantes, fertilizantes, agentes de refuerzo para plantas, elementos traza, herbicidas, bactericidas, fungicidas y/o agentes para combatir las plagas. Estos agentes pueden ser mezclados con las composiciones de acuerdo con la invención en la relación de peso 1:100 a 100:1, preferiblemente 1:10 a 10:1. Como adyuvantes en este sentido entran en consideración en particular: polisiloxanos orgánicos modificados, por ejemplo Break Thru S 240®; alcoholalcoxilatos, por ejemplo Atplus® 245, Atplus® MBA 1303, Plurafac® LF 300 y Lutensol® ON 30; polimerizados de bloque EO-PO, por ejemplo Pluronic® RPE 2035 y Genapol® B; alcoholetoxilatos, por ejemplo Lutensol® XP 80; y dioctilsulfosuccinato de sodio, por ejemplo Leophen® RA.

Dependiendo del tipo de efecto deseado, las cantidades de uso del principio activo en la aplicación en la protección de plantas están entre 0,001 y 2,0 kg de principio activo por ha, preferiblemente entre 0,005 y 2 kg por ha, de modo particular preferiblemente entre 0,05 y 0,9 kg por ha, en particular entre 0,1 y 0,75 kg por ha.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para combatir los mohos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas indeseadas y/o ataque de insectos o ácaros indeseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la composición de acuerdo con la invención actúa sobre las respectivas plagas, su hábitat o las plantas que van a ser protegidas contra las respectivas plagas, los suelos y/o sobre plantas indeseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

Son por ejemplo plantas útiles los cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avena o arroz; tubérculos, por ejemplo remolacha forrajera o remolacha azucarera; frutas de pepita, frutas con hueso y bayas comestibles, por ejemplo manzana, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, grosellas o uva espinosa; leguminosas, por ejemplo judías, lentejas, guisantes, alfalfa o soja; plantas de aceite, por ejemplo colza, mostaza, oliva, girasol, coco, cacao, habas de ricino, palma de aceite, cacahuete o soja; cucurbitáceas, por ejemplo calabaza, pepinos o sandías; plantas fibrosas, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; frutas cítricas, por ejemplo naranjas, limones, pomelos o mandarinas; verduras, por ejemplo espinaca, lechuga, espárrago, coles, zanahoria, cebolla, tomate, patata, zapallo o pimiento; lauráceas, por ejemplo aguacate, canela o alcanfor; plantas energéticas y para materia prima, por ejemplo maíz, soja, trigo, colza, caña de azúcar, palma de aceite; maíz, tabaco, nueces, café, té, banano, uva (de mesa y para vino); lúpulo; hierbas, por ejemplo césped; col dulce (Stevia rebaudania); plantas de caucho y plantas de bosque, por ejemplo espumas, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas así como material de propagación, por ejemplo semillas, y bienes de cosecha de estas plantas.

El concepto de plantas útiles incluye aquellas plantas que fueron modificadas mediante cultivo, mutagénesis o métodos de técnica genética, incluyendo los productos agrícolas de biotecnología que se encuentran en el mercado o en desarrollo. Las plantas modificadas por técnica genética son plantas cuyo material genético ha sido modificado de una forma como no ocurre en condiciones naturales, mediante cruzamientos, mutaciones o recombinación natural (es decir nueva combinación de la información hereditaria). Al respecto, por regla general se integran uno o varios genes en el genotipo de la planta, para mejorar las propiedades de la misma. Tales modificaciones de técnica genética comprenden también modificaciones posttranscripcionales de proteínas, oligo- o polipéptidos, por ejemplo por medio de glicosilación o unión de polímeros como por ejemplo radicales o radicales PEG prenilados, acetilados o farnelizados.

A modo de ejemplo se mencionan plantas que mediante medidas de cría y técnica genética han adquirido una tolerancia contra determinadas clases de herbicidas, como inhibidores de hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa (HPPD),

inhibidores de acetolactato-sintetasa (ALS) como por ejemplo sulfonilureas (EP-A 257 993, US 5,013,659) o imidazolinonas (por ejemplo US 6,222,100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSPS) como por ejemplo glifosato (véase por ejemplo WO 92/00377), inhibidores de glutaminsintetasa (GS) como por ejemplo glufosinato (véase por ejemplo EP-A 242 236, EP-A 242 246) o herbicidas de oxinilo (véase por ejemplo US 5,559,024). Mediante la cría y mutagénesis se generaron por ejemplo Clearfield® para colza (BASF SE, Alemania), que tienen una tolerancia contra imidazolinonas, por ejemplo Imazamox. Con ayuda de métodos de técnica genética se generaron cultivos de plantas, como soja, algodón, maíz, tubérculos y colza, que son resistentes frente a glifosato o glufosinato, los cuales son obtenibles bajo los nombres comerciales RoudupReady® (resistente a glifosato, Monsanto, EEUU) y Liberty Link® (resistente a glufosinato, Bayer CropScience, Alemania).

Además se incluyen también plantas que con ayuda de medidas de técnica genética producen una o varias toxinas, por ejemplo las de la cepa bacteriana *Bacillus*. Las toxinas que son producidas por tales plantas modificadas con técnica genética, comprenden por ejemplo proteínas insecticidas de *Bacillus* spp., en particular de *B. thuringiensis*, como las endotoxinas Cry1Ab, Cry1Ac, Cry1F, Cry1 Fa2, Cry2Ab, Cry3A, Cry3Bb1, Cry9c, Cry34Ab1 o Cry35Ab1; o proteínas insecticidas vegetativas (VIPs), por ejemplo VIP1, VIP2, VIP3, o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias que colonizan nemátodos, por ejemplo *Fotorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp.; toxinas de órganos animales, por ejemplo toxinas de avispa, araña o escorpión, toxinas de hongos, por ejemplo de estreptomicetos; lectinas vegetales, por ejemplo de guisantes o cebada; aglutinina; inhibidores de proteinasa, por ejemplo inhibidores de tripsina, inhibidores de serinproteasa, patatina, cistatina o inhibidores de papaina; proteínas que inactiva ribosomas (RIPs), por ejemplo ricina, RIP de maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas que metabolizan esteroides, por ejemplo 3-hidroxiesteroide-oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesteroolidasa, inhibidores de ecdisona o reductasa de HMG-CoA; bloqueadores de canales de iones, por ejemplo inhibidores de canales de sodio o calcio; esterasa de hormona juvenil; receptores para la hormona diurética (receptores de helicoquinina); estilbenosintetasa, bibencilsintetasa, quitinasas y glucanasas. Estas toxinas pueden producirse en las plantas también como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas acortadas o modificadas de otro modo. Las proteínas híbridas se distinguen por una nueva combinación de diferentes dominios de proteína (véase por ejemplo WO 2002/015701). En los documentos EP-A 374 753, WO 93/07278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073 se manifiestan otros ejemplos de tales toxinas o vegetales modificados por técnica de gen que producen estas toxinas. Los métodos para la producción de estas plantas modificadas por técnica de gen son conocidos por los expertos y son establecidos por ejemplo en las publicaciones mencionadas anteriormente. Numerosas toxinas mencionadas anteriormente imparten a las plantas que las producen, una tolerancia contra las plagas de todas las clases taxonómicas de artrópodos, en particular contra escarabajos (Coeleropta), dípteros (Diptera) y mariposas (Lepidoptera) y contra nemátodos (Nematoda). Las plantas modificadas por técnica genética, que producen uno o varios genes, que codifica para las toxinas insecticidas, son descritas por ejemplo en las publicaciones mencionadas anteriormente y son obtenibles algunas veces comercialmente, como por ejemplo YieldGard® (tipos de maíz, que producen la toxina Cry1Ab), YieldGard® Plus (tipos de maíz, que produce la toxina Cry1Ab y Cry3Bb1), Starlink® (tipos de maíz, que producen la toxina Cry9c), Herculex® RW (tipos de maíz, que producen la toxina Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfotricina-N-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (tipos de algodón que la toxina Cry1Ac), Bollgard® I (tipos de algodón, que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® II (tipos de algodón, que producen la toxina Cry1Ac y Cry2Ab2); VIP-COT® (tipos de algodón, que producen una toxina VIP); NewLeaf® (tipos de patata que producen la toxina Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, Knock-Out®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo Agrisure® CB) y Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Francia, (tipos de maíz, que producen la toxina Cry1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Francia (tipos de maíz, que producen una versión modificada de la toxina Cry3A, para ello véase WO 03/018810), MON 863 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (tipos de maíz, que producen la toxina Cry3Bb1), IPC 531 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (tipos de algodón, que producen una versión modificada de la toxina Cry1Ac) y 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (tipos de maíz, que producen la toxina Cry1F y la enzima PAT).

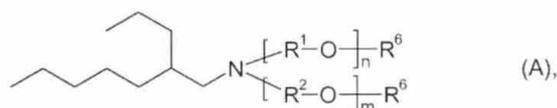
Además se incluyen también plantas, que con ayuda de medidas de técnica genética producen una o varias proteínas, que causan una elevada resistencia o resiliencia contra patógenos bacterianos, virales o vegetales, como por ejemplo las denominadas proteínas relacionadas con patogénesis (proteínas PR, véase EP-A 0 392 225), proteínas de resistencia (por ejemplo tipos de patata, que producen dos genes de resistencia contra *Phytophthora infestans* de *Solanum tuberosum* de la patata silvestre mexicana) o lisozima T4 (por ejemplo tipos de patata que mediante la producción de esta proteína son resistentes contra las bacterias como *Erwinia amylovora*).

Además, se incluyen plantas también cuya productividad fue mejorada con ayuda de métodos de técnica genética, en lo cual se eleva por ejemplo la productividad (por ejemplo biomasa, rendimiento en grano, contenido de almidón, aceite o proteína), la tolerancia frente a la sequedad, sal u otros factores ambientales limitantes o la resiliencia frente a plagas y patógenos vegetales, bacterianos y virales. Además, se incluyen también plantas cuyos componentes fueron modificados con ayuda de métodos de técnica genética, en particular para el mejoramiento de la nutrición humana o animal, en lo cual por ejemplo plantas oleosas producen ácidos grasos saludables omega 3 o

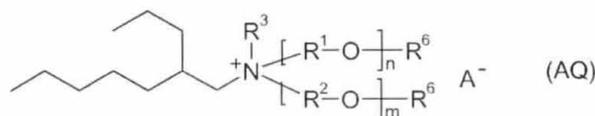
ácidos grasos omega 9 monoinsaturados de cadena larga (por ejemplo Nexera®-Raps, DOW Agro Sciences, Canadá).

La presente invención se refiere también a simientes (como semillas u otros materiales vegetales de propagación) que contienen la composición de acuerdo con la invención. Los materiales vegetales de propagación pueden ser tratados de manera preventiva junto con o ya antes de la siembra o bien junto con o ya antes del trasplante, con la composición de acuerdo con la invención. Para el tratamiento de simientes se usan corrientemente concentrados solubles en agua (LS), suspensiones (FS), polvos finos (DS), polvos que pueden dispersarse en agua y solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES), concentrados que pueden formar emulsión (EC) y geles (GF). Estas composiciones pueden ser aplicadas sobre los materiales de propagación, en particular simientes, no diluidas o preferiblemente diluidas. Para ello, puede diluirse la correspondiente composición 2 a 10 veces, de modo que en las composiciones que van a ser usadas para el decapado está presente 0,01 a 60 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso de principio activo. La aplicación puede ocurrir antes o durante la siembra. El tratamiento de material vegetal de propagación, en particular el tratamiento de simientes, es conocido por los expertos y ocurre mediante espolvoreado, recubrimiento, formación de pellas, inmersión o empapamiento del material vegetal de propagación, en el que el tratamiento ocurre preferiblemente mediante formación de pellas, recubrimiento y espolvoreado o mediante tratamiento haciendo surcos, de modo que por ejemplo se previene una prematura germinación de la simiente. Para el tratamiento de simientes se usan preferiblemente suspensiones. Comúnmente, tales composiciones contienen 1 a 800 g/l de principio activo, 1 a 200 g/l de tensioactivo, 0 a 200 g/l de anticongelante, 0 a 400 g/l de aglutinante, 0 a 200 g/l de colorante y solvente, preferiblemente agua.

La presente invención se refiere además a un alcoxilato, en el que el alcoxilato es un aminoalcoxilato (A)



o un derivado transformado en cuaternario (AQ)



del aminoalcoxilato (A), en el que

R¹, R², y R⁵ son independientemente uno de otro etileno, propileno, butileno o una mezcla de ellos,

R³ es un H, -OH, -OR⁴, -[R⁵-O]_p-R⁶, alquilo C₁-C₆ o un anión oxígeno,

R⁴ es un alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, o alquinilo C₂-C₆,

R⁶ es un H, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, -SO₃R^a, -P(O)OR^bOR^c, -CH₂CO₂R^d, o -C(O)R^e,

R^a y R^d son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos,

R^b y R^c son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆,

R^e es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, arilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₇-C₂₂,

n, m y p tienen independientemente uno de otro un valor de 1 a 30,

A⁻ es un anión agrícolamente aceptable, o, en caso de que R³ sea un anión oxígeno, A⁻ no está presente. Los parámetros preferidos son como se describió anteriormente

En una forma de realización, el alcoxilato es un derivado del aminoalcoxilato (A) transformado en cuaternario (AQ). En una forma preferida de realización, el alcoxilato es un aminoalcoxilato (A).

En otra forma preferida de realización el alcoxilato es un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A). Al respecto, A⁻ es preferiblemente un halogenuro (como cloruro o bromuro), fosfato, sulfato o un pesticida aniónico. De modo particular preferiblemente A⁻ es un pesticida aniónico, como anión glifosato o anión glufosinato.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A), que comprende la alcoxilación de 2-propilheptilamina con

óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de ellos. La preparación de 2-propilheptilamina es conocida en general, por ejemplo mediante reacción de amoníaco con 2-propilheptanol como se describe en el documento US 5,808,158.

5 La alcoxilación puede ser catalizada por bases fuertes, como hidróxidos alcalinos e hidróxidos alcalinotérreos, ácidos Brønsted o ácidos Lewis, como AlCl_3 , BF_3 . Para alcoholalcoxilatos con distribución estrecha pueden utilizarse catalizadores como hidrotalcita o DMC. La alcoxilación ocurre preferiblemente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 80 a 250 °C, preferiblemente aproximadamente 100 a 220 °C. La presión está preferiblemente entre presión ambiente y 600 bar. En caso de desearse, el óxido de alquileo puede contener una mezcla de gas inerte, por ejemplo de aproximadamente 5 a 60 %.

10 El derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) puede ser preparado en otra etapa de reacción a partir del aminoalcoxilato (A) mediante formación del compuesto cuaternario. Para la introducción del radical R^3 en el aminoalcoxilato (A) puede reaccionar por ejemplo con un reactivo de introducción de grupo alquilo como cloruro de metilo, dimetilsulfato, o cloruro de butilo. Para la introducción de un anión oxígeno en el aminoalcoxilato (A) puede oxidársele, por ejemplo mediante reacción de los grupos amino con peróxido de hidrógeno, perácidos (como ácido meta-cloroperbenzoico o ácido peracético) o ácido peroxomonosulfúrico.

15 La preparación del derivado transformado en cuaternario (AQ) con $\text{R}^3 = \text{H}$ puede ocurrir mediante introducción sencilla de un protón en los compuestos de partida de la estructura (A). La preparación del derivado transformado en cuaternario (AQ) con $\text{R}^3 = \text{OH}$ puede ocurrir mediante introducción sencilla de un protón en los compuestos de partida (AQ) con $\text{R}^3 = \text{anión oxígeno}$. Para la introducción del protón son adecuados como ácidos los ácidos orgánicos (por ejemplo ácidos carboxílicos C_1 a C_{20} , en particular ácido benzoico) o ácidos inorgánicos (por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico). Así mismo son adecuados también pesticidas de azida con H como por ejemplo ácido de glifosato o monosal de glifosato. La introducción del protón puede ser ejecutada en una etapa separada de síntesis, de modo que puede aislarse el derivado transformado en cuaternario (AQ). También es posible la introducción del protón mediante mezcla de los compuestos de partida con uno o varios ácidos en la composición o en el caldo de atomización.

20 La presente invención se refiere también al uso del aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) como se describió anteriormente, como agente auxiliar en caldos para atomización que contienen pesticida. Preferiblemente, el agente auxiliar es un agente auxiliar que aumenta la eficacia. Tales agentes auxiliares que aumentan la eficacia son denominados también adyuvantes. Ellos aumentan o aceleran el efecto de pesticidas, en comparación con el efecto del pesticida en ausencia del adyuvante.

25 Las ventajas de la invención son una elevada estabilidad de la formulación y del caldo para atomización, una baja deriva con el viento en aplicación por atomización, una alta adherencia de la formulación sobre las superficies de las plantas tratadas, un aumento en la solubilidad de los pesticidas en la formulación, una elevada permeación del pesticida en las plantas y asociada con ella una eficacia más rápida y elevada. Una ventaja importante es la baja toxicidad de los alcoxilatos novedosos, en particular la menor toxicidad al agua. Una ventaja es también el bajo efecto dañino frente a plantas de cultivo, es decir un menor efecto fitotóxico. Otra ventaja radica en la manipulación sencilla de estos alcóxidos, puesto que por ejemplo en la incorporación en formulaciones no tiene lugar ninguna formación de gel.

Los siguientes ejemplos aclaran la invención sin limitarla.

40 Ejemplos

Ejemplo 1 – Síntesis de 2-propilheptilamina (2-PHamina)

Se colocaron en el autoclave previamente 2-propilheptanol (obtenible comercialmente de BASF SE o Evonik) y un catalizador de introducción de amina en alcohol (descrito en el documento EP 696 572 A1; 8 % en peso respecto a 2-propilheptanol) y se purgó con nitrógeno e hidrógeno. Después se dio acceso a amoníaco en la relación molar amoníaco a alcohol de 17 a 1 y se calentó bajo agitación. Después de un tiempo de reacción de 10 segundos a 210 °C y una presión de H_2 de 240 bar se filtró la 2-propilheptilamina y se liberó de agua en el evaporador rotativo.

Ejemplo 2 - Alcoxilación de 2-propilheptilamina

A) Preparación de 2-PHamina-7 EO

50 Primero se añadieron 628 g (4 mol) de 2-propilheptilamina del Ejemplo 1 a 19,6 g de agua. Entonces después de enjuagar con nitrógeno a 100 °C se dosificaron 352 g (8 mol) de óxido de etileno (EO). A continuación se eliminó el agua a 80°C bajo vacío. Se obtuvo un rendimiento de 988 g (=99% teórico) con un número OH de 468 mg de KOH/g (458 mgKOH/g de teoría) y un número de amina de 229 mg de KOH/g (229 mg de KOH/g de teoría). En la segunda etapa se añadieron a 269,5 g (1,1 mol) de este producto previo, 2,0 g de KOH al 50% y se eliminó el agua

ES 2 623 428 T3

a 90°C bajo vacío. Después de enjuagar con nitrógeno, a 120°C se dosificaron 242 g (=5,5 mol) de óxido de etileno. Se ajustó el pH del producto a 9,9 con pocas gotas de ácido acético (5 % en agua). Se obtuvo un rendimiento de 512 g (100% teórico) de un líquido amarillento poco viscoso (número OH: 279,1 mg de KOH/g (241 mg de KOH/g de teoría número de amina: 120 mg de KOH/g (121 mg de KOH/g de teoría), contenido de agua <0,5 % en peso).

5 B) preparación de 2-PHamina-10 EO

Primero se añadieron 1280 g (8,15 mol) de 2-propilheptilamina del Ejemplo 1 a 40 g de agua. Entonces, luego de un enjuague con nitrógeno a 100 °C se dosificaron 717 g (16,3 mol) de óxido de etileno (2 bar, 16 h). A continuación se eliminaron a 90°C bajo vacío las trazas residuales de óxido de etileno. Se obtuvo un rendimiento cuantitativo con un número de amina de 229 mg de KOH/g).

10 En la segunda etapa, a 821,5 g (3,35 mol) de este producto se añadieron 8,0 g de KOH al 50% y se eliminó el agua a 90°C bajo vacío. Después de enjuagar con nitrógeno, se añadieron a 120°C 1179 g (=26,8 mol) de óxido de etileno (1,5 bar, 12 h). Se obtuvo un rendimiento cuantitativo de un líquido amarillento poco viscoso.

C) a F) preparación de 2-PHamina-5 EO, 2-PHamina-8,5 EO, 2-PHamina-15 EO, 2-PHamina-20 EO

15 Se ejecutó la etoxilación de 2-propilheptilamina del Ejemplo 1 de manera correspondiente a los Ejemplos 2A y 2B. De este modo pueden sintetizarse con rendimiento cuantitativo 2-PHamina-5 EO, 2-PHamina-8,5 EO, 2-PHamina-15 EO y 2-PHamina-20 EO. Al respecto, la abreviatura "-5 EO", "-8,5 EO etc.", expresa el exceso molar de óxido de etileno frente a 2-propilheptilamina.

G) preparación de 2-PHamina-etoxilato-propoxilato

20 Procedimiento general de preparación: se añadió 2-propilheptilamina (1 mol eq.; del Ejemplo 1) en el reactor a agua (2 % en peso sobre la carga total). Luego de enjuagar con nitrógeno y ajustar la presión a 1.5 bar a 100°C-130°C, se dosificó óxido de etileno (2 mol eq.). A continuación se eliminó el agua a 80°C bajo vacío. Se determinó el rendimiento así como el número OH y número de amina, para determinar la calidad del producto previo.

25 En la segunda etapa, a este producto previo (1 mol eq.) se añadió KOH al 50% (0.2 % en peso sobre la carga total) y se eliminó el agua a 90°C bajo vacío. Después de enjuagar con nitrógeno se ajustó la presión a 1.5 bar y a 120°C-140°C se dosificó óxido de alquileo (x mol eq. de óxido de etileno u óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno). Se agitó adicionalmente a esta temperatura la mezcla de reacción hasta tener presión constante.

30 Se redujo la presión del producto y se ajustó con ácido acético el pH a 9,9 (5% en agua) o se dosificó a la misma temperatura (120-140°C) óxido de propileno (y mol eq.). Se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a esta temperatura hasta alcanzar presión constante. Se aisló el producto, se ajustó con ácido acético el pH a 9,9 (5% en agua).

35 De modo correspondiente al procedimiento general de producción, se ejecutó la alcoxilación de 2-propilheptilamina hasta 2-PHamina-5 EO-15 PO. Al respecto, se hizo reaccionar en la primera etapa con un exceso molar de 2 de óxido de etileno y en la segunda etapa se añadieron el óxido de etileno y óxido de propileno residuales. Se obtuvo 2-PHamina-5 EO-15 PO en rendimiento cuantitativo.

H a Q) preparación de 2-PHamina-propoxilato-etoxilato

40 Procedimiento general de preparación: en el reactor se agregó 2-propilheptilamina (1 mol eq.) a agua (2 % en peso sobre la carga total). Luego, después del enjuague con nitrógeno y ajuste de la presión a 1.5 bar a 100°C-130°C, se dosificó óxido de propileno (2 mol eq.). A continuación se eliminó el agua a 80°C bajo vacío. Se determinó el rendimiento así como el número OH y número de amina, para determinar la calidad del producto previo.

45 En la segunda etapa, a este producto previo (1 mol eq.) se añadió KOH al 50% (0.2 % en peso sobre la carga total) y se eliminó el agua a 90°C bajo vacío. Después de enjuagar con nitrógeno se ajustó la presión a 1.5 bar y se dosificó a 120°C-140°C óxido de alquileo (x mol eq. de óxido de etileno o óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno). Se agita adicionalmente la mezcla de reacción a esta temperatura hasta tener presión constante.

Se redujo la presión del producto y se ajustó con ácido acético el pH a 9,9 (5% en agua) o se dosificó a la misma temperatura (120-140°C) óxido de propileno (y mol eq.). Se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a esta temperatura hasta alcanzar presión constante. Se aisló el producto, se ajustó con ácido acético el pH a 9,9 (5% en agua).

50 De acuerdo con estas instrucciones, se prepararon los siguientes alcoxilatos con rendimiento en cada caso cuantitativo:

I) 2-PHamina-2 PO-5 EO

J) 2-PHamina-2 PO-10 EO

K) 2-PHamina-2 PO-15 EO

L) 2-PHamina-4 PO-5 EO

5 M) 2-PHamina-4 PO-10 EO

N) 2-PHamina-4 PO-15 EO

O) 2-PHamina-6 PO-5 EO

P) 2-PHamina-6 PO-10 EO

Q) 2-PHamina-6 PO-15 EO

10 **Ejemplo 3 - formulación SL de glifosato contra *Brachiarea multica***

15 En un ensayo de campo se trataron siete superficies de prueba con 6 metros cuadrados cada una y en cada caso en contraparte doble (es decir dos parcelas con 3 m² cada una) la maleza *Brachiarea multica*. Para ello se atomizó en cada caso 1,0 litro de solución de atomización (véase tabla 1) por parcela con un aparato de atomización manual. 1,0 litro de la solución de atomización contenía 7,5 ml de una formulación acuosa de sal de glifosato-isopropilamonio disuelta. Para la preparación de esta formulación, se completaron a 1,0 litro 100 ml de aminoalcoxilato del Ejemplo 2, con solución al 46% de sal de glifosato-isopropilamonio. Dos, cinco y siete días después de la aplicación, se estimó visualmente qué porcentaje de la maleza había sido aniquilado. En los días entre aplicación y valoración se repitió el riego.

20 Para la comparación, se preparó una formulación de glifosato como se describió anteriormente, pero sin aminoalcoxilato, y se usó una formulación comercial de glifosato (Roundup®, Monsanto), la cual contenía 41,5 % en peso de sal de glifosato-isopropilamonio y 15,5 % en peso de amina de sebo etoxilada con aproximadamente 15 mol óxido de etileno por un grupo amina ("amina de sebo -15 EO").

Tabla 1: fracción [%] de maleza aniquilada

Aminoalcoxilato	2 días	5 días	7 días
- ^{a)}	15	35	55
Amina grasa de sebo – 15 EO ^{a)}	40	70	75
2-etilhexilamina-7 EO ^{a)}	25	60	77,5
Isotridecilamin-9 EO ^{a)}	20	40	62
2-PHamina-7 EO (del Ejemplo 2)	40	87,5	90
^{a)} ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención.			

25 Los datos en la Tabla 1 mostraron que el 2-propilheptilaminetoxilato ("2-PHamina-7 EO") de acuerdo con la invención aumenta y acelera la acción de glifosato. También se dio la estabilidad a la lluvia de la formulación. La formulación fue estable al almacenamiento a temperaturas de -5 a +55 °C por al menos dos semanas.

De manera ventajosa, en la adición de 2-PHamina-7 EO a 20 °C, en la solución de glifosato no ocurrió formación de gel, como se presentó de otro modo en la adición de amina grasa de sebo --15 EO.

30 **Ejemplo 4 – Toxicidad al agua**

- 2-PHamina-7 EO (del Ejemplo 2): EC50 60 mg/l (48 h) en *Daphnia magna*, determinado según lineamiento 202 de OECD- parte 1.

- 2-PHamina-10 EO (del Ejemplo 2): toxicidad al pescado LC50 >100 mg/l (96 h), *Brachydanio rerio*, determinado según OECD 203; ISO 7346; 84/449/EEC, C.1.; EC50 (72 h) > 100 mg/l, algas determinado según guía OECD 201.

35 - Lutensol® FA15 T (etoxilato de amina grasa de sebo con 15 EO): EC50 2,6 mg/l (48 h) en *Daphnia magna*,

determinado según lineamiento 202 de OECD parte 1; toxicidad al pescado LC50 1-10 mg/l (96 h), *Leuciscus idus* (hoja de datos de seguridad del 8.3.2006 de BASF SE).

- Lutensol® FA 12 (Oleilaminetoxilato con 12 EO): EC50 0,1-1 mg/l (48 h) en *Daphnia magna*, toxicidad al pescado LC50 1-10 mg/l (96 h), *Leuciscus idus* (hoja de datos de seguridad de 18.8.2006 de BASF SE).

5 **Ejemplo 5 - formulación SL de glifosato en colza**

Para las pruebas de invernadero se sembró o bien se colocó en maceta colza de invierno (tipo Remy) en suelo lodoso de arena con una profundidad de siembra de 1-2 cm. Una vez las plantas alcanzaron una altura de crecimiento de 10 a 25 cm (es decir aproximadamente 10 a 21 días después de la siembra), en la cámara para atomización se aplicaron sobre las plantas de los caldos para atomización.

10 Se diluyó con agua desmineralizada una formulación concentrada que contenía glifosato de isopropilamonio disuelto en agua y aminoalcoxilato del Ejemplo 2 y se aplicaron con una tasa de aplicación de agua de 375 l/ha (140 g de glifosato/ha y 300 g de aminoalcoxilato/ha). Las temperaturas en los períodos de ensayo que duraron 3 a 4 semanas, estuvieron entre 18 - 35 ° C. Durante este tiempo se irrigan de manera óptima las plantas del ensayo, en el cual ocurrió el suministro de nutrientes mediante el agua de riego.

15 La valoración de la actividad de herbicida ocurrió por medio de clasificación de las plantas tratadas, en comparación con las plantas de control no tratadas (Tabla 2). La escala de valoración alcanzó de 0 % a 100 % de efecto. 100 % de efecto significa necrosis total de por lo menos la parte aérea de las plantas. Contrario a ello, 0 % de efecto significa que no se presentó ninguna diferencia entre las plantas tratadas y no tratadas. Los resultados en la Tabla 2 prueban la elevada eficacia el principio activo por adición del aminoalcoxilato.

20 Tabla 2:

Aminoalcoxilato	[%] de eficacia después de 14 días	[%] de eficacia después de 21 días
- a)	51	69
2-PHamina-5 EO	59	74
2-PHamina-7 EO	75	86
2-PHamina-10 EO	74	86
2-PHamina-15 EO	63	74
2-PHamina-20 EO	63	74
2-PHamina-5 EO-15 PO	63	74
N-Metil-2-PHamina-7 EO a), b)	56	65

a) ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención. b) preparado de manera análoga a WO 2009/004044, mediante adición de metilamina a la correspondiente enona, la cual fue entonces etoxilada de manera análoga al Ejemplo 2A. La N-metilamina neutra así obtenida (no transformada en cuaternaria) tenía un número de amina de 117,8 mg/KOH/g).

Ejemplo 6 - formulación SL de glifosato sobre trigo, soja o maíz

25 Los ensayos fueron ejecutados como en el Ejemplo 5 sobre trigo de invierno (tipo Cubus), soja (tipo Oxford) y maíz (tipo Amadeo). La tasa de aplicación fue 280 g de glifosato/ha y 300 g de aminoalcoxilato /ha. Los resultados en la Tabla 3 prueban la elevada eficacia del principio activo por adición del aminoalcoxilato.

Tabla 3: eficacia [%] después de 21 días

Aminoalcoxilato	Trigo de invierno	Soja	Maíz
- a)	73	38	54
2-PHamina-8,5 EO	96	93	89

Aminoalcoxilato	Trigo de invierno	Soja	Maíz
2-Etilhexilamin-7 EO ^{a)}	84	51	71
^{a)} ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención			

Ejemplo 7 – formulación SL de glifosato sobre colza

Los ensayos fueron ejecutados como en el Ejemplo 5 sobre colza de invierno (tipo Remy). La rata de aplicación fue 140 g de glifosato/ha y 300 g de aminoalcoxilato /ha. Los resultados en la Tabla 4 prueban la elevada eficacia el principio activo después de adición del aminoalcoxilato.

5

Tabla 4:

Aminoalcoxilato	[%] de eficacia después de 14 días	[%] de eficacia después de 21 días
- ^{a)}	51	69
2-PHamina-2 PO-5 EO	94	97
2-PHamina-2 PO-10 EO	92	91
2-PHamina-2PO-15 EO	97	98
2-PHamina-4 PO-5 EO	86	86
2-PHamina-4 PO - 10 EO	92	91
2-PHamina- 4 PO-15 EO	94	93
2-PHamina- 6 PO-5 EO	83	80
2-PHamina- 6 PO-10 EO	86	84
2-PHamina- 6 PO-15 EO	91	86
^{a)} ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención.		

Ejemplo 8 - formulación SL de Imazamox sobre Ambrosia y quenopodio

Los ensayos fueron ejecutados como en el Ejemplo 5 en *Ambrosia artemisiifolia* (AMBEL) y *Chenopodium album* (CHEAL) y se clasificaron después de 14 días. Los caldos para atomización fueron preparados partiendo de una formulación acuosa SL, la cual contenía 120 g/l de sal de amonio de Imazamox y 1,2-propilenglicol. La rata de aplicación fue de 10 g Imazamox/ha y 400 g aminoalcoxilato /ha. En la Tabla 5 se resumen los resultados. Como comparación se usó un etoxilato de amina grasa de sebo con 12 unidades de óxido de etileno (líquido, aproximadamente 100 % de contenido, masa molar aproximadamente 730 g/mol (calculado a partir de número OH), obtenible comercialmente como Lutensol® FA12K de BASF SE).

10

15

Tabla 5:

Aminoalcoxilato	[%] de eficacia AMBEL	[%] de eficacia CHEAL
Lutensol® FA12K a)	80	90
2-PHamina-5 EO	80	93
2-PHamina-7 EO	80	93
2-PHamina-10 EO	83	90
2-PHamina-15 EO	80	93

Aminoalcoxilato	[%] de eficacia AMBEL	[%] de eficacia CHEAL
2-PHamina-20 EO	85	93
a) ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención.		

Ejemplo 9 - formulación SL de Imazaquina, cloruro de Cloromequat y cloruro de colina para la regulación de crecimiento en trigo

5 Los ensayos fueron ejecutados como en el Ejemplo 5, en trigo. Se midió la altura de los tallos 7, 14 y 21 días después de la aplicación. El caldo para atomización fue preparado a partir de una formulación SL, que contenía 0,8 g/l de Imazaquina, 368 g/l de cloruro de cloromequat, 28 g/l de cloruro de colina, y 80 g/l aminoalcoxilato del Ejemplo 2 C (2-PHamina-10 EO). La rata de aplicación fue 1500 g/ha, 1000 g/ha o bien 500 g/ha de cloruro de cloromequat. En la Tabla 6 se resumen los resultados.

10 Tabla 6: Altura de los tallos de trigo [cm] 7, 14 y 21 días después de aplicación

Rata de aplicación de cloruro de cloromequat	7 días	14 días	21 días
- a)	30,1	32,5	39,3
1500 g/ha	25,1	25,1	26,4
1000 g/ha	25,8	27,1	27,0
500 g/ha	22,3	27,4	26,9
a) trigo no tratado, ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención.			

Ejemplo 10 - Estabilidad a la lluvia

15 Se trataron en cada caso cuatro plantas de maíz o bien de trigo de invierno con 280/ha de sal de glifosato isopropilamonio y 300 g/ha aminoalcoxilato. Pasadas 1,5 o 3 h después de este tratamiento se regaron las plantas por 20 minutos con 100 L agua a una presión de 3,33 bar y una velocidad de 2,8 m/s. A continuación se colocaron las plantas en el invernadero y después de 14 o bien 21 se clasificaron como en Ejemplo 5. Para la comparación se usó Genamine® T 150 (aminetoxilato C_{16/18} con 15 unidades de EO, disponible comercialmente de Clariant).

La Tabla 7 muestra que mediante el riego, el glifosato se desprende menos fuertemente de las plantas, de modo que la eficacia permanece alta también después del riego.

20 Tabla 7: [%] de eficacia de aminetoxilato después de 21 días

Aminoalcoxilato		Sin riego	Riego 3 h después de aplicación
Ninguna aplicación a)	Maíz	0	-
Genamine® T 150 a)	Maíz	98	53
2-PHamina-2 10 EO	Maíz	98	71
Ninguna aplicación a)	Trigo	0	-
Genamine® T 150 a)	Trigo	100	94
2-PHamina-2 10 EO	Trigo	100	97
a) ensayo de comparación, no de acuerdo con la invención.			

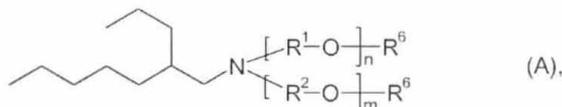
Ejemplo 11 - granulado SG soluble en agua

Se mezcló bien en un molino de café sal de glifosato monoamonio (80,75 g) con sulfito de sodio (0,5g). A

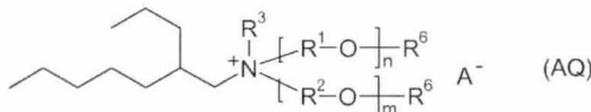
- 5 continuación se transformó en masa la mezcla, con una solución de 18,7 g de 2-PHamina-15 EO (del Ejemplo 2) y 4 g agua y se realizó extrusión (de sobremesa, criba de 0,8 mm). A continuación se secó el producto extrudido y se desmenuzó, para obtener un tamaño de granulado tan homogéneo como fuese posible (longitud promedio aproximadamente 1 mm). El granulado de glifosato (SG) soluble en agua así obtenido era física y químicamente estable. Mediante disolución en agua se producen a partir de él de manera fácil, caldos para atomización (por ejemplo al 2%) con elevada calidad y estabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un pesticida y un alcoxilato, **caracterizada porque** el alcoxilato es un aminoalcoxilato (A)



5 o un derivado transformado en cuaternario (AQ)



del aminoalcoxilato (A), en el que

R¹, R², y R⁵ son independientemente uno de otro etileno, propileno, butileno o una mezcla de ellos,

R³ es un H, -OH, -OR⁴, -[R⁵-O]_p-R⁶, alquilo C₁-C₆ o un anión oxígeno,

10 R⁴ es un alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, o alquinilo C₂-C₆,

R⁶ es un H, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆, alquinilo C₂-C₆, -SO₃R^a, -P(O)OR^bOR^c, -CH₂CO₂R^d, o -C(O)R^e,

R^a y R^d son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos,

R^b y R^c son independientemente uno de otro un H, cationes orgánicos o inorgánicos, alquilo C₁-C₆, alquenilo C₂-C₆ o alquinilo C₂-C₆,

15 R^e es alquilo C₁-C₂₂, alquenilo C₂-C₂₂, alquinilo C₂-C₂₂, arilo C₆-C₂₂, alquilarilo C₇-C₂₂,

n, m y p tienen independientemente uno de otro un valor de 1 a 30,

A⁻ es un anión agrícolamente aceptable, o, en caso de que R³ sea un anión oxígeno, A⁻ no está presente.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R¹, R² y R⁵ son independientemente uno de otro etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno.

20 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que A⁻ es un halogenuro, fosfato, sulfato o pesticida aniónico.

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que R³ es un H.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que en el aminoalcoxilato (A) la suma de n y m es 2 a 40, y en su un derivado transformado en cuaternario (AQ) la suma de n, m y p es 3 a 80.

25 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el alcoxilato es el aminoalcoxilato (A).

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el pesticida comprende un pesticida con por lo menos un grupo H ácido.

8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el pesticida comprende gifosato o glufosinato, y adicionalmente otro pesticida.

30 9. Aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

10. Aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) de acuerdo con la reivindicación 9, en el que R¹, R² y R⁵ son independientemente uno de otro etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno; en el que R³ y R⁶ son en cada caso un H; y en el que en el aminoalcoxilato (A) la suma de n y m es 2 a 40, y en su derivado transformado en cuaternario (AQ) la suma de n, m y p es 3 a 80.

35 11. Procedimiento para la preparación del aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende la alcoxilación de 2-propilheptilamina con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o una mezcla de ellos.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que R^1 , R^2 y R^5 son independientemente uno de otro etileno, etileno y propileno, etileno y butileno, o etileno, propileno y butileno; en el que R^3 y R^6 son en cada caso un H; y en el que en el aminoalcoxilato (A) la suma de n y m es 2 a 40, y en su derivado transformado en cuaternario (AQ) la suma de n, m y p es 3 a 80.
- 5 13. Procedimiento para combatir hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas indeseadas y/o ataques de insectos o ácaros indeseados y/o para la regulación del crecimiento de plantas, en el que la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 actúa sobre las respectivas plagas, su hábitat o las plantas que van a ser protegidas frente a las respectivas plagas, los suelos y/o sobre plantas indeseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.
- 0 14. Simientes que contienen la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
15. Uso del aminoalcoxilato (A) o un derivado transformado en cuaternario (AQ) del aminoalcoxilato (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, como agente auxiliar en caldos para atomización que contienen pesticida.
16. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el agente auxiliar es un agente auxiliar que eleva el efecto.