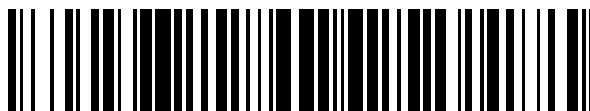


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 774**

51 Int. Cl.:

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01P 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/GB2013/053043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14080190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13799345 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 2925124**

54 Título: **Agentes penetrantes para formulaciones agroquímicas**

30 Prioridad:

20.11.2012 GB 201220886

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

07.09.2020

73 Titular/es:

**CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
Cowick Hall Snaith
Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB**

72 Inventor/es:

**BLEASE, TREVOR GRAHAM y
KNIGHT, KATHRYN MARIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 781 774 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

Agentes penetrantes para formulaciones agroquímicas

La presente invención se refiere a compuestos de alcoxilato de polioliol esterificados y/o eterificados, particularmente para usar como agentes penetrantes, y más especialmente para usar como potenciadores de penetración en formulaciones agroquímicas que comprenden dichos compuestos con uno o más ingredientes agroquímicos activos.

Los adyuvantes, y en particular los potenciadores de la penetración, se usan en formulaciones agroquímicas para ayudar y mejorar la actividad y la penetración de un ingrediente agroquímico activo a través de la cutícula de la hoja. Los adyuvantes pueden proporcionar una mejor humectación de la superficie de la hoja, de la penetración en la superficie de la hoja del ingrediente activo y no inhiben significativamente la translocación del ingrediente activo en la planta tratada. Además, el adyuvante no debe producir efectos fitotóxicos no deseados en la planta.

Un adyuvante se define como un compuesto químico o una mezcla de compuestos químicos (comúnmente tensioactivos) capaces de mejorar la actividad o la efectividad biológica de un ingrediente agroquímico activo. Los adyuvantes en sí mismos no mitigan ni matan las plagas. En cambio, estos aditivos modifican algunas propiedades (por ej., extensión, retención, penetración, tamaño de gota, etc.) de la formulación agroquímica lo cual mejora la capacidad del ingrediente activo para penetrar, elegir como objetivo o proteger el organismo objetivo. Los tipos típicos de compuestos utilizados como adyuvantes pueden incluir tensioactivos, emulsionantes, aceites y sales.

En particular, ciertos adyuvantes (típicamente denominados agentes penetrantes o potenciadores de la penetración para este uso) pueden actuar para permitir o facilitar específicamente la absorción de un ingrediente agroquímico activo en una hoja. Estos agentes penetrantes pueden reducir notablemente el nivel del ingrediente activo requerido y pueden aumentar la actividad o ampliar el espectro de efectividad. Estos efectos pueden llevar a la sustitución de ingredientes activos de alto precio o alta toxicidad por agentes penetrantes de menor precio, lo que brinda un mejor control del objetivo con un solo producto.

Se conocen varios potenciadores de la penetración existentes. Estos incluyen triglicéridos etoxilados descritos en el documento US 2009/0247597 (Bayer CropScience) (Crovil CR70G). El documento WO 2010/072341 (Cognis) describe ésteres de polioliol que están etoxilados y se usan como potenciadores de la penetración para biocidas. El documento US 2010/0041710 (Bayer) describe potenciadores de la penetración tipo alcoholes alcoxilados y también triglicéridos alcoxilados. El documento US 2008/0312290 (Bayer) describe potenciadores de la penetración tipo alcoholes alcoxilados.

La invención se refiere al uso de compuestos de fórmula general (I), $RO-(C_2H_4O)_n(C_3H_6O)_m-R'$, en la que: RO representa un radical alcohol seleccionado del grupo compuesto por alcoholes monohídricos ramificados o lineales, saturados o insaturados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono o de polioliol que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y de 2 a 6 grupos hidroxilo; R' representa hidrógeno y/o un grupo éster $-CO-R''$, en el que: R'' representa un radical alquilo ramificado o lineal, saturado o insaturado que tiene de 5 a 29 átomos de carbono; n es un número entre 1 y 50, y; m es cero o un número entre 1 y 20. Dichos compuestos se usan en agentes agroquímicos por lo que mejoran la resistencia de estos agentes a la lluvia cuando se aplican a las superficies de las plantas.

El documento WO 2012/024276 (Cognis) describe monoéster(es) de ácidos grasos etoxilados de sorbitano para uso como adyuvantes en formulaciones agroquímicas, en particular con combinaciones de herbicidas.

El documento WO 03/003830 (Cognis) describe el uso de alcohol graso alcoxilado y compuestos tipo éster para mejorar la resistencia de los agentes fitosanitarios a la lluvia.

Los agentes penetrantes existentes se obtienen típicamente por etoxilación de triglicéridos naturales. Como se sabe en la técnica, los triglicéridos naturales no son materiales puros sino mezclas complejas, cuya composición exacta varía según la fuente. Puede haber dificultades en la alcoxilación de triglicéridos complejos, lo que da como resultado una gama aún más compleja de productos de triglicéridos alcoxilados.

Por lo tanto, existe la necesidad de agentes penetrantes para aplicaciones agroquímicas producidos por un procedimiento diferente que permita una mayor reproducibilidad, flexibilidad y control del procedimiento sintético que permita la producción de productos más definidos y/o más puros. Existe una creciente necesidad y deseo de proporcionar agentes penetrantes, que proporcionen propiedades físicas comparables o mejores que los potenciadores de penetración anteriores existentes. En particular, los agentes penetrantes existentes típicamente tienen la desventaja de que pueden cubrir muy pocos efectos y, por lo tanto, deben seleccionarse cuidadosamente según la forma de uso y el tipo de formulación. Existe la necesidad de proporcionar un agente penetrante que pueda exhibir una aplicabilidad más amplia.

La presente invención también busca proporcionar el uso de agentes penetrantes en composiciones agroquímicas en combinación con un ingrediente agroquímico activo, donde el agente penetrante pueda proporcionar propiedades comparables o mejoradas (por ej., características de deposición, niveles de penetración, fitotoxicidad, etc.) en comparación con los agentes penetrantes existentes.

La presente invención también busca proporcionar el uso de concentrados agroquímicos y formulaciones diluidas que comprendan dichos agentes penetrantes.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación agroquímica que comprende;

i) Al menos un agente penetrante; y

5 ii) Al menos un ingrediente agroquímico activo;

En donde el agente penetrante es un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado que se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol, donde dicho un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado tiene la estructura general (I):



10 Donde:

P es el residuo de un poliol, dicho poliol tiene m átomos de hidrógeno activo, donde m es un número entero en el intervalo de 3 a 6;

AO es un grupo oxialquileno;

Cada n representa independientemente un número entero en el intervalo de 18 a 30;

15 El total de n multiplicado por m está en el intervalo de 30 a 160;

Cada R¹ representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈, o un grupo alcanilo representado por -C(O)R² en donde R² representa un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈; y

En donde al menos un grupo R¹ es o comprende un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈;

20 En donde el peso molecular del agente penetrante está en el intervalo de 2.200 a 5.500, y en donde la relación de grupos oxialquileno con respecto a los grupos hidroxilo activos (m) está en el intervalo 10-30:1.

Preferiblemente, el agente penetrante del primer aspecto se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para tratar la vegetación para mitigar plagas, método que comprende aplicar una formulación opcionalmente diluida del primer aspecto a dicha vegetación o al entorno inmediato de dicha vegetación.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado como agente penetrante en una formulación agroquímica, en donde dicho alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol, y donde dicho un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado tiene la estructura general (I):



Donde:

P es el residuo de un poliol, dicho poliol tiene m átomos de hidrógeno activo, donde m es un número entero en el intervalo de 3 a 6;

AO es un grupo oxialquileno;

35 Cada n representa independientemente un número entero en el intervalo de 18 a 30;

El total de n multiplicado por m está en el intervalo de 30 a 160;

Cada R¹ representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈, un grupo alcanilo representado por -C(O)R² en donde R² representa un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈; y

En donde al menos un grupo R¹ comprende un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈;

40 En donde el peso molecular del agente penetrante está en el intervalo de 2.200 a 5.500, y en donde la relación de grupos oxialquileno con respecto a los grupos hidroxilo activos (m) está en el intervalo 10-30:1.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que los alcoxilatos de poliol eterificados y/o esterificados, formados a partir de polioles que se primero alcoxilan y luego se esterifican con ácidos grasos o se eterifican con alcoholes (típicamente a través de un organohaluro formado por halogenación del alcohol), proporcionan agentes penetrantes que tienen buenas propiedades de penetración en la hoja al tiempo que permiten una mayor reproducibilidad, flexibilidad y control

del procedimiento sintético. Esto permite la producción de productos más definidos, más limpios y/o más puros. En particular, cuando se usan en formulaciones agroquímicas que tienen uno o más ingredientes agroquímicos activos, las propiedades penetrantes deseadas pueden incluir características de deposición, penetración en la superficie de la hoja y fitotoxicidad.

5 Los agentes penetrantes existentes generalmente tienen la desventaja de que pueden cubrir muy pocos efectos y, por lo tanto, deben seleccionarse cuidadosamente según la forma de uso y el tipo de formulación. Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los agentes penetrantes utilizados en la formulación agroquímica de la presente invención pueden ofrecer un mejor rendimiento integral ya que tienen una aplicabilidad más amplia que los agentes penetrantes típicos existentes.

10 Como se usa en el presente documento, las expresiones "por ejemplo", "tal(es) como" o "que incluye(n)" están destinadas a introducir ejemplos que aclaren aún más el tema general. A menos que se especifique lo contrario, estos ejemplos se proporcionan solo como ayuda para comprender las aplicaciones ilustradas en la presente descripción, y de ninguna manera pretenden ser limitantes.

15 Como se usa en el presente documento, las expresiones "esterificación directa" y "eterificación directa" se refieren a la reacción del ácido carboxílico respectivo con un alcohol (cuando se forma un éster) o alcohol y alcohol/haluro (cuando se forma un éter). Esto es distinto de, y no incluye, las reacciones de esterificación del tipo de intercambio de éster (transesterificación) o de eterificación del tipo de intercambio de éter (transeterificación) entre un éster y otro compuesto, tales reacciones se caracterizan por un intercambio de grupos alcoxi o grupos acilo y dan como resultado la formación de un éster o éter diferente.

20 Se entenderá que las expresiones "alcoxilato de poliol esterificado" y "alcoxilato de poliol eterificado" se refieren a un poliol que primero se alcoxila y luego se esterifica o eterifica.

25 Se entenderá que, al describir el número de átomos de carbono en un grupo sustituyente (por ej., "alquilo de C₁ a C₆"), el número se refiere al número total de átomos de carbono presentes en el grupo sustituyente, incluido cualquiera presente en cualquier grupo ramificado. Adicionalmente, cuando se describe el número de átomos de carbono en, por ejemplo, ácidos grasos, esto se refiere al número total de átomos de carbono, que incluye el que está en el ácido carboxílico, y a cualquiera presente en cualquier grupo de ramificación.

30 Los agentes penetrantes de la presente invención se construyen, al menos nocionalmente, a partir del grupo P que puede considerarse como el "grupo central" del compuesto. Este grupo central representa el residuo (es decir, después de la eliminación de m átomos de hidrógeno activo) de un poliol que contiene al menos m átomos de hidrógeno activo, y en el presente documento se denomina un residuo poliol.

La expresión "residuo de poliol" como se usa en el presente documento, a menos que se defina lo contrario, se refiere por lo tanto a un radical orgánico derivado de un poliol mediante la eliminación de m átomos de hidrógeno activo, siendo cada átomo de hidrógeno de uno de los grupos hidroxilo presentes.

35 El término poliol es bien conocido en la técnica y se refiere a un alcohol que comprende más de un grupo hidroxilo. El término "hidrógeno activo" se refiere a los átomos de hidrógeno presentes como parte de los grupos hidroxilo del poliol P. Por lo tanto, se entenderá que el número entero m, que es el número de hidrógenos activos en dicho poliol, es equivalente al número de grupos hidroxilo presentes para cada poliol.

40 Preferiblemente el residuo de poliol es un residuo de poliol de C₂ a C₁₂, es decir, formado a partir de un poliol de C₂ a C₁₂. Más preferiblemente, un residuo de poliol de C₃ a C₁₀, particularmente un residuo de poliol de C₃ a C₈, más preferiblemente un residuo de poliol de C₃ a C₇. Especialmente preferidos son los residuos de poliol de C₅ a C₆.

El poliol puede ser lineal, ramificado, parcialmente cíclico o cíclico.

45 El índice m es una medida de la funcionalidad del alcohol del poliol, y las reacciones de alcoxilación reemplazarán algunos o todos los átomos de hidrógeno activo (dependiendo de la relación molar del grupo poliol al grupo de alcoxilación en la reacción). Es posible que la alcoxilación en un sitio particular se pueda restringir o impedir mediante impedimento estérico.

Los polioles utilizados en la presente invención tienen un valor de átomos de hidrógeno activo, m, en el intervalo de 3 a 6. Especialmente preferidos son aquellos donde m representa un valor de 3, 4 o 6.

50 Como el número de grupos hidroxilo presentes en el poliol es equivalente al número de átomos de hidrógeno activo, m, los números preferidos de grupos hidroxilo presentes serán los mismos que se listan para los números preferidos de átomos de hidrógeno activo, m.

El residuo de poliol puede ser homogéneo porque comprende solo un residuo de poliol específico y está formado a partir de un poliol específico. En una realización alternativa, el material de partida del residuo de poliol puede ser heterogéneo porque comprende una mezcla de varios polioles diferentes que tienen valores diferentes de m seleccionados de los listados anteriormente, y por lo tanto el residuo de poliol formado a partir del mismo puede ser

heterogéneo.

El poliol puede seleccionarse de dioles, trioles, tetroles, pentoles, hexoles, heptoles, octoles o nonoles. Preferiblemente, el poliol puede seleccionarse de trioles, tetroles, pentoles, hexoles o heptoles. Más preferiblemente, el poliol puede seleccionarse de trioles, tetroles o hexoles. Los polioles específicos adecuados pueden seleccionarse de etilenglicol, isosorbida, 1,3-propanodiol, trimetilpropano, glicerol, eritritol, treitol, pentaeritritol, sorbitano, arabitol, xilitol, ribitol, fucitol, manitol, sorbitol, galactitol, iditol, inositol, volemitol, isomalta, maltitol o lactitol.

En una realización particular, pueden preferirse los polioles obtenibles de fuentes naturales. En particular, se pueden usar azúcar-alcoholes para formar el residuo de poliol. En esta memoria descriptiva, los términos "azúcares" y "azúcar-alcoholes" se refieren a un grupo de polioles derivados de sacáridos que tienen de 4 a 8 grupos hidroxilo. Los ejemplos de azúcares y azúcar-alcoholes preferidos pueden incluir monosacáridos y disacáridos que tienen de 4 a 8 grupos hidroxilo. Los residuos de monosacárido, más preferiblemente de glucosa, fructosa o sorbitol, y particularmente de sorbitol o sorbitano, pueden preferirse como polioles obtenidos de fuentes naturales.

Los residuos de poliol particularmente preferidos son aquellos en los que m representa un valor de 3, 4 o 6, y donde dichos residuos son residuos de poliol de C_5 a C_6 . Lo más preferiblemente, el residuo de poliol se forma a partir de trimetilpropano, sorbitol o sorbitano.

Los grupos oxialquileno (AO) se seleccionan de los grupos de la fórmula $-(C_nH_{2n}O)-$ donde n es un número entero seleccionado de 2, 3 o 4. Preferiblemente, n es un número entero seleccionado de 2 o 3.

El grupo oxialquileno AO puede seleccionarse de oxietileno, oxipropileno, oxibutileno u oxitetrametileno. Preferiblemente, el grupo oxialquileno se selecciona de oxietileno (EO) y oxipropileno (PO).

Cuando la cadena de oxialquileno es homopolimérica, se prefieren los homopolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno. Más preferiblemente, los homopolímeros de óxido de etileno son particularmente preferidos.

Preferiblemente, todos los átomos de hidrógeno activo presentes en el poliol están alcoxilados.

Cuando hay más que un grupo oxialquileno presente (es decir, donde n es 2 o más) y al menos dos son parte de la misma cadena de oxialquileno, los grupos oxialquileno pueden ser iguales o diferentes a lo largo de dicha cadena de oxialquileno. En esta realización, la cadena de oxialquileno puede ser un copolímero de bloques o al azar de diferentes grupos oxialquileno.

Preferiblemente, cuando se usan cadenas de copolímeros, éstos son copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno. Más preferiblemente, cuando se usan cadenas de copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno, la proporción molar de unidades de óxido de etileno comprendidas en la cadena de oxialquileno puede ser al menos 50%. Más preferiblemente, la proporción molar puede ser al menos al menos 70%.

Generalmente, puede preferirse que cada una de las cadenas de oxialquileno sean homopoliméricas.

El número de grupos oxialquileno en cada cadena de oxialquileno (es decir, el valor de cada parámetro n) estará en el intervalo de 18 a 30.

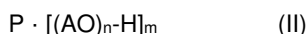
Cuando se usan polioles con diferentes valores de m (es decir, diferentes números de grupos hidroxilo), la cantidad de grupos oxialquileno añadidos se ajustaría para permitir la formación de cadenas de oxialquileno con los valores n deseados.

El total del múltiplo de los parámetros n y m está en el intervalo de 30 a 160. Más preferiblemente, en el intervalo de 40 a 140. Lo más preferiblemente, en el intervalo de 50 a 130.

Cuando el número de residuos alcanoilo en la molécula es menor que m , la distribución de tales grupos puede depender de la naturaleza del poliol y del grado y efecto de la alcoxilación del poliol. Por lo tanto, cuando el residuo de poliol se deriva de pentaeritritol, la alcoxilación del residuo de poliol puede distribuirse uniformemente en los cuatro sitios disponibles de los que se pueden eliminar los hidrógenos activos y , en la esterificación o eterificación, la distribución de los grupos hidrocarbilo o alcanoilo será cercana a la distribución aleatoria esperada.

Sin embargo, cuando el residuo de poliol se deriva de compuestos, tales como el sorbitol, donde los átomos de hidrógeno activo no son equivalentes, la alcoxilación puede dar como resultado longitudes desiguales de la cadena de oxialquileno. Esto puede dar como resultado que algunas cadenas sean tan cortas que las otras cadenas (más largas) ejerzan efectos estéricos significativos haciendo que la esterificación o eterificación de los grupos hidroxilo terminales de "cadena corta" sea relativamente difícil. En esta realización, la esterificación o eterificación generalmente tendrá lugar preferentemente en los grupos hidroxilo terminales de "cadena larga".

Durante el procedimiento de fabricación del alcoxilato de poliol etoxilado y/o eterificado se puede formar un intermedio de alcoxilato de poliol. El intermedio de alcoxilato de poliol, que es adecuado para la posterior esterificación o eterificación para fabricar el agente penetrante, puede tener la estructura general (II):



En donde los valores y definiciones de P, AO, n y m son como ya se definieron de acuerdo con el primer aspecto.

El hidrocarbilo de C₁ a C₂₈ se puede seleccionar preferiblemente de un alquilo de C₁ a C₂₈ o un alqueno de C₁ a C₂₈.

5 El término "alquilo", como se usa en el presente documento, a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales hidrocarbonados saturados que son de cadena lineal, ramificada o combinaciones de las mismas, que contienen de 1 a 28 átomos de carbono. Preferiblemente, los alquilos contienen cada uno de 5 a 26 átomos de carbono. Más preferiblemente, de 10 a 24 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, de 16 a 22 átomos de carbono.

10 Ejemplos de radicales alquilo pueden seleccionarse independientemente de metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, henicosisilo, docosisilo, tricosisilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo o variantes ramificadas de los mismos.

Los radicales alquilo pueden seleccionarse preferiblemente de dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo o variantes ramificadas de los mismos.

15 El término "alqueno" como se usa en el presente documento, a menos que se defina lo contrario, se refiere a radicales hidrocarbonados que tienen al menos uno o una pluralidad, preferiblemente no más de cuatro, dobles enlaces. Los radicales alqueno pueden ser restos de cadena lineal o ramificada, o combinaciones de las mismas.

Los radicales alqueno pueden contener cada uno de 2 a 28 átomos de carbono. Preferiblemente, los alquenos contienen cada uno de 5 a 26 átomos de carbono. Más preferiblemente, de 10 a 24 átomos de carbono. Lo más preferiblemente, de 16 a 22 átomos de carbono.

20 Ejemplos de radicales alqueno pueden seleccionarse independientemente de etilo, propeno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, decano, undeceno, dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, nonadeceno, eicoseno, henicoseno, docoseno, tricoseno, tetracoseno, pentacoseno, hexacoseno, heptacoseno, octacoseno o variantes ramificadas de los mismos.

25 Los radicales alquilo pueden seleccionarse preferiblemente de dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno, octadeceno, nonadeceno, eicoseno o variantes ramificadas de los mismos.

30 Al menos uno de los grupos R¹ presentes en cada molécula penetrante son o comprenden un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈. Preferiblemente, todos los grupos R¹ presentes en cada molécula penetrante son o comprenden un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈. Cuando R¹ comprende dicho al menos un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈, R² representará dicho al menos un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈. Preferiblemente, todos los grupos R¹ representan un alcanoilo donde cada grupo R² es un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈. El hidrocarbilo de C₈ a C₂₈ se selecciona preferiblemente de un alquilo de C₈ a C₂₈ o alqueno de C₈ a C₂₈. Más preferiblemente, un alquilo de C₁₂ a C₂₄ o alqueno de C₁₂ a C₂₄. Lo más preferiblemente, un alquilo de C₁₆ a C₂₀ o alqueno de C₁₆ a C₂₀.

Dichos alquilo de C₈ a C₂₈ o alquenos de C₈ a C₂₈ pueden seleccionarse de los radicales alquilo y alqueno que se listan en el presente documento que tienen de 8 a 28 átomos de carbono.

35 Cuando dicho hidrocarbilo de C₈ a C₂₈ está presente como el R² en un grupo alcanoilo, dicho alcanoilo puede ser preferiblemente un residuo de un ácido graso. Preferiblemente, cada R¹ representa un grupo alcanoilo que es un residuo de un ácido graso.

40 La expresión "residuo de un ácido graso" como se usa en el presente documento se refiere al resto que es el producto resultante del ácido graso en un esquema de reacción particular o formulación o producto químico posterior, independientemente de si el resto se obtiene realmente de la especie química especificada. De este modo, un "residuo de ácido graso" se refiere al resto que resulta cuando un ácido graso participa en una reacción particular (es decir, el residuo es un grupo alcanoilo graso R-C(O)-). Por lo tanto, el residuo de ácido graso se "deriva" del ácido graso respectivo. Se entiende que este resto puede obtenerse mediante una reacción con una especie distinta del ácido graso especificado per se, por ejemplo, mediante una reacción con un cloruro, éster o anhídrido de ácido graso insaturado.

Los ácidos grasos usados en la presente invención se seleccionan preferiblemente de ácidos grasos de C₁₀ a C₃₀, más preferiblemente ácidos grasos de C₁₂ a C₂₄, particularmente ácidos grasos de C₁₄ a C₂₂, más preferiblemente ácidos grasos de C₁₆ a C₂₀, y especialmente ácidos grasos de C₁₈.

50 Los ácidos grasos pueden seleccionarse de ácidos grasos lineales o ramificados. Los ácidos grasos pueden seleccionarse de ácidos grasos saturados o insaturados.

Cuando están presentes ácidos grasos insaturados, éstos pueden seleccionarse de ácidos grasos insaturados que comprenden al menos un doble enlace carbono-carbono insaturado. Particularmente preferidos son los ácidos grasos insaturados que tienen en el intervalo de 1 a 3 dobles enlaces carbono-carbono. Los más preferidos son los residuos

de ácidos grasos monoinsaturados. El doble enlace carbono-carbono de la cadena grasa puede estar presente en una configuración cis o trans.

Preferiblemente, los residuos de ácidos grasos usados se derivan de ácidos grasos monoinsaturados lineales.

5 Los ácidos grasos saturados adecuados pueden seleccionarse de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico o ácido cerótico. Los ácidos grasos saturados preferidos pueden seleccionarse de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico o ácido esteárico.

10 Los ácidos grasos insaturados adecuados pueden seleccionarse de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoelaídico, ácido α -linoléico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúxico o ácido docosahexaenoico. Los ácidos grasos insaturados preferidos pueden seleccionarse de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido palmitoleico o ácido elaídico. Un ácido graso insaturado particularmente preferido puede ser el ácido oleico.

Los ácidos grasos pueden ser mezclas de ácidos grasos insaturados obtenidos de grasas y aceites naturales, p. ej., aceite de girasol, aceite de soja, aceite de oliva, aceite de colza, aceite de algodón o aceite de bogol.

15 En una realización alternativa, el ácido graso usado puede purificarse antes de su uso en la presente invención.

El agente penetrante se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol. El método de fabricar el agente penetrante del primer aspecto comprende:

Una primera etapa que comprende la alcoxilación de un poliol para formar un alcoxilato de poliol; y

20 Una segunda etapa que comprende la esterificación o eterificación del alcoxilato de poliol formado en la primera etapa para formar un alcoxilato de poliol esterificado o eterificado.

La primera etapa de alcoxilar el poliol puede llevarse a cabo mediante técnicas bien conocidas en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar el poliol con las cantidades requeridas de óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno y/u óxido de propileno.

25 El valor m es una medida de la funcionalidad hidroxilo del poliol, y generalmente las reacciones de alcoxilación pueden reemplazar todos los átomos de hidrógeno activo del poliol. Sin embargo, la reacción en un sitio particular puede restringirse o impedirse mediante impedimento estérico o protección adecuada. Los grupos hidroxilo terminales de las cadenas de poli(óxido de alquileo) en los compuestos resultantes están entonces disponibles para reaccionar en la segunda etapa.

30 El resultado de la primera etapa puede ser un compuesto intermedio que es un alcoxilato de poliol con la estructura general (II) como se define en este documento.

La segunda etapa de esterificación y/o eterificación del alcoxilato de poliol puede llevarse a cabo mediante técnicas bien conocidas en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar el alcoxilato de poliol con una fuente de ácido graso o fuente de radical alquilo en condiciones ácidas o básicas. Por lo tanto, el alcoxilato de poliol intermedio experimenta una reacción de esterificación con un ácido graso, o una reacción de eterificación con un radical alquilo.

35 Se puede ver que, dependiendo de las condiciones de reacción particulares, el poliol alcoxilado puede estar parcial o totalmente esterificado o eterificado. Al menos una de las cadenas de oxialquileo del poliol está esterificada o eterificada. Preferiblemente, todas las cadenas de oxialquileo del poliol están esterificadas o eterificadas. Lo más preferiblemente, todas las cadenas de oxialquileo del poliol están esterificadas.

40 En particular, se prefiere que el método de la presente invención dé como resultado alcoxilatos de poliol en los que, en base al número de sitios hidroxilo presentes en el poliol, al menos el 50% estén esterificados y/o eterificados. Más preferiblemente, el grado de esterificación y/o eterificación es al menos 60%. Más preferiblemente, al menos 70%. Lo más preferiblemente, al menos 80%. Se prefiere la esterificación.

45 La cantidad de poliol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción, después de realizar la primera y segunda etapa, puede ser menor que 10% en peso del material poliol de partida. Preferiblemente, menos que 5% en peso. Más preferiblemente, menos que 2% en peso. Más preferiblemente, menos que 1% en peso. Lo más preferiblemente, menos que 0,5% en peso.

50 Se entenderá que se pueden formar productos secundarios no deseados durante el proceso de fabricación de alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado. Dichos productos secundarios pueden comprender etoxilatos de poliol (es decir, que no han sido esterificados y/o eterificados en absoluto) y polioxialquilenos (es decir, los polímeros de los oxialquilenos no enlazados a un poliol o un hidrocarbilo). Sorprendentemente, se ha descubierto que menos que 10% en peso del producto de reacción está compuesto por dichos productos secundarios.

En una realización adecuada de la invención, en promedio al menos 1,5 de los grupos R¹ comprende un hidrocarbilo

de C₈ a C₂₈. Preferiblemente, en promedio al menos 2. Más preferiblemente, al menos 2,5. Dicho promedio se mide a través de una cantidad en masa de agente penetrante formado.

5 También se ha encontrado sorprendentemente que, a diferencia de los métodos existentes, el método de fabricar el agente penetrante de la presente invención proporciona más material oxialquileo de partida comprenda parte del alcoxilato de poliol formado, en lugar de permanecer sin reaccionar o reaccionar para formar productos secundarios.

Preferiblemente, al menos el 50% en peso del material de partida de oxialquileo está comprendido en el alcoxilato de poliol formado. Más preferiblemente, al menos 60% en peso. Más preferiblemente, al menos 70% en peso. Lo más preferiblemente, al menos 80% en peso. Esta característica proporciona un método eficiente para fabricar el agente penetrante, y permite que se produzca más agente penetrante deseado por unidad de material de partida.

10 Estos intervalos preferidos también se aplicarían al agente penetrante tipo alcoxilato de poliol eterificado y/o esterificado formado.

La relación de grupos oxialquileo presentes en el agente penetrante con respecto al número de grupos hidroxilo activos (m) está preferiblemente en el intervalo de 10-30:1. Más preferiblemente, 15-25:1. Lo más preferiblemente, 18-22:1.

15 El peso molecular (promedio en peso) del agente penetrante está preferiblemente en el intervalo de 2.200 a 5.500, particularmente de 2.600 a 4.500, más preferiblemente de 3.100 a 4.100, y especialmente de 3.500 a 4.000.

Sorprendentemente, se ha encontrado que tales agentes penetrantes de alto peso molecular proporcionan buenas propiedades de penetración en las hojas.

20 Como se usa en el presente documento, el término "penetrante" o la expresión "potenciadores de la penetración" se refieren a un componente que mejora la acción biológica de un compuesto activo, específicamente un ingrediente agroquímico activo, sin que el componente en sí mismo, por su parte, tenga una acción biológica. En particular, el agente penetrante facilita la absorción del compuesto activo en la hoja.

25 El agente penetrante puede, por ejemplo, reducir notablemente el nivel del ingrediente activo requerido y, por lo tanto, puede aumentar la actividad o extender el espectro de efectividad. Estos efectos pueden llevar a la sustitución de ingredientes activos de alto precio o alta toxicidad por agentes penetrantes de menor precio, brindando un mejor control del objetivo con un solo producto.

30 Los agentes penetrantes adecuados pueden seleccionarse de monooleato de polioxietileno (44)-trimetilolpropano, monooleato de polioxietileno (54)-trimetilolpropano, monooleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, monooleato de polioxietileno (74)-trimetilolpropano, monooleato de polioxietileno (84)-trimetilolpropano, dioleato de polioxietileno (44)-trimetilolpropano, dioleato de polioxietileno (54)-trimetilolpropano, dioleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, dioleato de polioxietileno (74)-trimetilolpropano, dioleato de polioxietileno (84)-trimetilolpropano, trioleato de polioxietileno (44)-trimetilolpropano, trioleato de polioxietileno (54)-trimetilolpropano, trioleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, trioleato de polioxietileno (74)-trimetilolpropano, trioleato de polioxietileno (84)-trimetilolpropano, monooleato de polioxietileno (40)-sorbitano, monooleato de polioxietileno (50)-sorbitano, monooleato de polioxietileno (65)-sorbitano, monolaurato de polioxietileno (40)-sorbitano, monolaurato de polioxietileno (50)-sorbitano, monolaurato de polioxietileno (65)-sorbitano, hexaoleato de polioxietileno (40)-sorbitol, hexaoleato de polioxietileno (50)-sorbitol, o hexaoleato de polioxietileno (65)-sorbitol.

35 Preferiblemente, los agentes penetrantes específicos pueden seleccionarse de trioleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, hexaoleato de polioxietileno (40)-sorbitol, hexaoleato de polioxietileno (50)-sorbitol, monooleato de polioxietileno (40)-sorbitano, monooleato de polioxietileno (50)-sorbitano, o monooleato de polioxietileno (65)-sorbitano.

Lo más preferiblemente, el agente penetrante puede seleccionarse de trioleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, hexaoleato de polioxietileno (40)-sorbitol o hexaoleato de polioxietileno (50)-sorbitol.

Los compuestos agroquímicamente activos, en particular los insecticidas y fungicidas sistémicos, requieren una formulación que permita que los compuestos activos sean absorbidos por la planta/los organismos objetivo.

45 El agente penetrante puede combinarse con otros componentes para formar una formulación agroquímica que comprende al menos un ingrediente agroquímico activo.

Por consiguiente, los compuestos agroquímicos activos pueden formularse como un concentrado emulsionable (EC), concentrado en emulsión (EW), concentrado en suspensión (SC), líquido soluble (SL), como un concentrado en suspensión basado en aceites (OD) y/o suspoemulsiones (SE).

50 En una formulación EC y en una formulación SL, el compuesto activo puede estar presente en forma disuelta, mientras que en una formulación OD o SC el compuesto activo puede estar presente como un sólido.

Se prevé que el agente penetrante de la presente invención encuentre particularmente uso en una formulación SC. Típicamente, dicha formulación SC puede estar en forma de una solución acuosa con el agente penetrante disuelto

en ella, y un ingrediente agroquímico activo sólido insoluble disperso en dicha solución.

La expresión "formulación agroquímica" como se usa en el presente documento se refiere a composiciones que incluyen un compuesto agroquímico activo, y está destinada a incluir todas las formas de composiciones, incluyendo los concentrados y las formulaciones de pulverización. La formulación agroquímica de la presente invención puede estar en forma de un concentrado, un concentrado diluido o una formulación pulverizable.

Los concentrados agroquímicos son composiciones agroquímicas, que pueden ser acuosas o no acuosas, que están diseñadas para diluirse con agua (o un líquido a base de agua) para formar las formulaciones de pulverización correspondientes. Dichas composiciones incluyen aquellas en forma líquida (tales como soluciones, emulsiones o dispersiones) y en forma sólida (especialmente en forma sólida dispersable en agua) tales como gránulos o polvos.

Las formulaciones para pulverizar son formulaciones agroquímicas acuosas que incluyen todos los componentes que se desea aplicar a las plantas o su entorno. Las formulaciones para pulverizar se pueden preparar mediante la dilución simple de concentrados que contienen los componentes deseados (que no sean agua), o mediante la mezcla de los componentes individuales, o una combinación de diluir un concentrado y agregar componentes individuales, o mezclas de componentes, adicionales. Típicamente, dicha mezcla de uso final se lleva a cabo en el depósito desde el cual se rocía la formulación, o alternativamente en un depósito de retención para llenar el depósito de rociado. Dicha mezcla y mezclas se denominan típicamente mezcla en depósito y mezclas en depósito.

Por lo tanto, se puede incorporar un agente penetrante en la formulación del compuesto agroquímico activo (formulación en lata) o se puede agregar después de la dilución de la formulación concentrada del licor de pulverización (mezcla en depósito). Para evitar errores de dosificación y mejorar la seguridad del usuario durante la aplicación de productos agroquímicos, es ventajoso incorporar los agentes penetrantes en la formulación. Esto también evita el uso innecesario de material de embalaje adicional para los productos de mezcla en depósito.

Según las necesidades del cliente, los concentrados así formados pueden comprender típicamente hasta 95% en peso de ingredientes activos agroquímicos. Dichos concentrados pueden diluirse para su uso dando como resultado una composición diluida que tiene una concentración de compuestos agroquímicos activos de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 1% en peso. En dicha composición diluida (por ejemplo, una formulación de pulverización, donde la tasa de aplicación de pulverización puede ser de 10 a 500 L.ha⁻¹) la concentración de compuestos agroquímicos activos puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 1% en peso de la formulación total.

El agente penetrante de la fórmula (I) se usará típicamente en una cantidad proporcional a la cantidad del compuesto agroquímico activo. En los concentrados de formulaciones agroquímicas, la proporción de agente penetrante dependerá de la solubilidad de los componentes en el vehículo líquido. Típicamente, la concentración de agente o agentes penetrantes en dicho concentrado será de 1% en peso a 99% en peso. Preferiblemente, de 1% en peso a 70% en peso. Más preferiblemente, de 3% en peso a 50% en peso. Más preferiblemente, de 5% en peso a 30% en peso. Lo más preferiblemente, de 7% en peso a 20% en peso.

Tras la dilución para formar, por ejemplo, una formulación de pulverización, el agente penetrante estará presente típicamente a una concentración de 0,01% en peso a 2% en peso, más habitualmente de 0,03% en peso a 0,5% en peso de la formulación de pulverización.

La relación de agente penetrante a compuesto agroquímico activo en la formulación agroquímica es preferiblemente de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1:1. Más preferiblemente, de aproximadamente 0,3:1 a aproximadamente 0,8:1. Este intervalo de relación generalmente se mantendrá para las formas concentradas de formulaciones, p. ej., cuando el agente penetrante se incluye en un concentrado líquido dispersable o en una formulación de gránulos sólidos dispersables, y en formulaciones de pulverización. Sin embargo, al usar tales concentrados, es posible agregar componentes adicionales en la mezcla del depósito.

Cuando se usan concentrados (sólidos o líquidos) como fuente de compuesto agroquímico activo y/o agente penetrante, los concentrados se diluyen típicamente para formar las formulaciones de pulverización. La dilución puede ser de 50 a 10.000, particularmente de 100 a 1.000 veces el peso total del concentrado de agua para formar la formulación de pulverización.

Cuando el compuesto agroquímico activo está presente en la formulación acuosa de uso final como partículas sólidas, lo más habitual es que esté presente como partículas principalmente de compuesto agroquímico activo. Sin embargo, si se desea, el compuesto agroquímico activo puede ser soportado en un vehículo sólido.

Cuando la fase dispersa es un líquido no acuoso, típicamente será un aceite. El aceite puede ser o incluir un aceite mineral, que incluyen aceites minerales alifáticos (parafina) y aceites minerales aromáticos o sintéticos, tales como los vendidos con el nombre comercial Solvesso; un aceite vegetal opcionalmente hidrogenado, tal como un aceite de semillas de algodón opcionalmente hidrogenado, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de nim, aceite de semillas de niger, aceite de oiticica, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de cacahuete, aceite de perilla, aceite de semillas de amapola, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo o aceite de soja; un aceite tipo éster (un aceite tipo éster sintético), especialmente un éster de C₁₆ de un ácido graso de C₈ a C₂₂, especialmente un

ácido graso de C₁₂ a C₁₈, o una mezcla de ésteres, tales como laurato de metilo, laurato de 2-etilhexilo, heptadecanoato, heptadecenoato, heptadecadienoato, estearato u oleato, y en particular laurato y oleato de metilo; N-metilpirrolidona; o una isoparafina; o una mezcla de tales aceites.

5 Las formulaciones de pulverización típicamente tendrán un pH dentro del intervalo de moderadamente ácido, p. ej., aproximadamente 3, a moderadamente alcalino, p. ej., aproximadamente 10, y particularmente cerca de la neutralidad, por ejemplo 6 a 8. Las formulaciones más concentradas tendrán grados similares de acidez/alcalinidad, pero como pueden ser en gran medida no acuosas, el pH no es necesariamente una medida apropiada de esto.

10 La formulación agroquímica puede incluir disolventes (que no sean agua) tales como monopropilenglicol, aceites que pueden ser aceites vegetales o minerales tales como aceites en aerosol (aceites incluidos en formulaciones de pulverización como adyuvantes no tensioactivos), asociados con el agente penetrante. Dichos disolventes pueden incluirse como un disolvente para el agente penetrante y/o como un agente humectante, p. ej., especialmente propilenglicol. Cuando se usan, tales disolventes se incluirán típicamente en una cantidad de 5% en peso a 500% en peso, deseablemente 10% en peso a 100% en peso, en peso del agente penetrante. Dichas combinaciones también pueden incluir sales tales como cloruro de amonio y/o benzoato de sodio y/o urea, especialmente como coadyuvantes de inhibición de geles.

15 La formulación agroquímica también puede incluir agentes conservantes y/o antimicrobianos tales como ácidos orgánicos o sus ésteres o sales, tales como derivados del ácido ascórbico, p. ej., palmitato de ascorbilo, del ácido sórbico, p. ej., sorbato de potasio, del ácido benzoico, p. ej., ácido benzoico y 4-hidroxibenzoato de metilo y propilo, del ácido propiónico, p. ej., propionato de sodio, fenol, p. ej., 2-fenilfenato de sodio; 1,2-benzisotiazolin-3-ona; o formaldehído como tal o como paraformaldehído; o materiales inorgánicos tales como ácido sulfuroso y sus sales, típicamente en cantidades de 0,01% en peso a 1% en peso de la composición y/o agentes antiespumantes, p. ej., agentes antiespumantes tipo polisiloxanos, típicamente en cantidades de 0,005% en peso a 1% en peso de la composición.

20 En las composiciones y formulaciones pueden incluirse otros adyuvantes, particularmente adyuvantes tensioactivos, y usarse en esta invención. Los ejemplos incluyen alcoxilatos de alcoholes lineales (que pueden estar presentes en materiales fabricados para usar en esta invención derivados de alcoholes lineales en los materiales de partida); alquilpolisacáridos (más propiamente llamados alquil-oligosacáridos); etoxilatos de aminas grasas, p. ej. alquilamina de coco 2EO; derivados de etoxilatos de sorbitano y sorbitol, tales como los vendidos bajo los nombres comerciales Atlox y Tween por Croda Europe Limited; y derivados de anhídridos de alqu(en)il-succínico, en particular los descritos en las solicitudes PCT WO 94/00508 y WO 96/16930.

25 Las formulaciones agroquímicas también pueden incluir otros componentes, que incluyen:

- 35
 - Aglutinantes, particularmente aglutinantes que son fácilmente solubles en agua para dar soluciones de baja viscosidad a altas concentraciones de aglutinante, tales como polivinilpirrolidona; poli(alcohol vinílico); carboximetilcelulosa; goma arábiga; azúcares, p. ej., sacarosa o sorbitol; almidón; copolímeros de etileno-acetato de vinilo, sacarosa y alginatos,
- 40
 - Diluyentes, absorbentes o vehículos como el negro de humo; talco; tierra de diatomeas; caolín; estearato de aluminio, calcio o magnesio; tripolifosfato de sodio; tetraborato sódico; sulfato de sodio; silicatos de sodio, aluminio y mixtos de sodio-aluminio; y benzoato de sodio,
 - Agentes de desintegración, tales como tensioactivos, materiales que se hinchan en agua, por ejemplo, carboximetilcelulosa, colodión, polivinilpirrolidona y agentes de hinchamiento de celulosa microcristalina; sales tales como acetato de sodio o potasio, carbonato, bicarbonato o sesquicarbonato de sodio, sulfato de amonio e hidrógeno-fosfato dipotásico;
 - Agentes humectantes tales como agentes humectantes tipo etoxilatos de alcoholes y etoxilatos/propoxilatos de alcoholes;
- 45
 - Dispersantes tales como condensados sulfonados de naftaleno-formaldehído y copolímeros acrílicos tales como el copolímero en peine que tiene cadenas laterales rematadas en polietilenglicol en una estructura principal poliacrílica;
 - Emulsionantes tales como etoxilatos de alcoholes, copolímeros de bloques ABA o etoxilatos de aceite de ricino;
 - Agentes antiespumantes, típicamente en una concentración de 1 a 10% en peso del gránulo; y
- 50
 - Modificadores de la viscosidad, tales como gomas solubles o miscibles en agua disponibles en el mercado, p. ej., gomas de xantano y/o compuestos celulósicos, p. ej., carboxi-metil, etil o propilcelulosa.

Por consiguiente, la invención incluye una formulación de pulverización que incluye al menos un ingrediente agroquímico activo disperso en fase sólida, y como agente penetrante. La formulación de pulverización de la invención se puede hacer por dilución de un concentrado como se describió anteriormente.

La invención incluye además un método para tratar plantas usando formulaciones de pulverización que incluyen al menos un compuesto agroquímico en fase dispersa y un agente penetrante del primer aspecto. El compuesto agroquímico puede ser uno o más compuestos fitoactivos, por ejemplo, agentes reguladores del crecimiento y/o herbicidas, y/o plaguicidas, por ejemplo, insecticidas, fungicidas o acaricidas.

5 Por consiguiente, la invención incluye además un método de uso, que incluye:

- Un método para matar o inhibir la vegetación aplicando a la vegetación, o al entorno inmediato de la vegetación, p. ej., el suelo alrededor de la vegetación, una formulación de pulverización que incluye al menos un compuesto agroquímico en fase dispersa y un agente penetrante del primer aspecto; y

10 ▪ Un método para matar o inhibir las plagas de las plantas mediante la aplicación a las plantas o al entorno inmediato de las plantas, p. ej., el suelo alrededor de las plantas, formulaciones de pulverización que incluyen al menos un compuesto agroquímico en fase dispersa que es uno o más plaguicidas, por ejemplo, insecticidas, fungicidas o acaricidas, y un agente penetrante del primer aspecto.

15 Los ingredientes activos agroquímicos adecuados para su uso en las formulaciones según la invención son todos compuestos agroquímicamente activos, preferiblemente aquellos que son sólidos a temperatura ambiente. Se prevé que el agente penetrante de la presente invención tenga una amplia aplicabilidad a todos los tipos de ingredientes agroquímicos activos.

20 Los ingredientes agroquímicos activos se refieren a biocidas que, en el contexto de la presente invención, son agentes fitosanitarios, sustancias químicas más particulares capaces de matar diferentes formas de organismos vivos utilizados en campos como la medicina, la agricultura, la silvicultura y la mitigación de mosquitos. En el grupo de biocidas también se cuentan los llamados reguladores del crecimiento de las plantas.

Los biocidas para uso en formulaciones agroquímicas de la presente invención se dividen típicamente en dos subgrupos:

- Plaguicidas, que incluyen fungicidas, herbicidas, insecticidas, algicidas, molusquicidas, acaricidas y roenticidas, y

25 ▪ Antimicrobianos, incluidos germicidas, antibióticos, antibacterianos, antivíricos, antifúngicos, antiprotozoarios y antiparasitarios.

En particular, los biocidas seleccionados entre insecticidas, fungicidas o herbicidas pueden ser particularmente preferidos.

Plaguicidas

30 Se entenderá que el término "plaguicida" se refiere a cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir, repeler o mitigar cualquier plaga. Un plaguicida puede ser una sustancia química o un agente biológico (como un virus o una bacteria) que se usa contra plagas, que incluyen insectos, patógenos de plantas, malezas, moluscos, aves, mamíferos, peces, nemátodos (ascárides) y microbios que compiten con los seres humanos por la comida, destruyen propiedades, propagan enfermedades o son una molestia. En los siguientes ejemplos, se proporcionan plaguicidas adecuados para las composiciones agroquímicas según la presente invención.

Un fungicida es un control químico de hongos. Los fungicidas son compuestos químicos utilizados para impedir la propagación de hongos en jardines y cultivos. Los fungicidas también se usan para combatir las infecciones por hongos. Los fungicidas pueden ser de contacto o sistémicos. Un fungicida de contacto mata hongos cuando se rocía sobre su superficie. Un fungicida sistémico tiene que ser absorbido por el hongo antes de que el hongo muera.

40 Ejemplos de fungicidas adecuados, de acuerdo con la presente invención, abarcan las siguientes especies: bromuro de (3-etoxipropil)mercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, 8-fenilmercurioxiquinolina, acibenzolar, fungicidas tipo acilaminoácidos, acipetacs, aldimorf, fungicidas de nitrógeno alifáticos, alcohol alílico, fungicidas tipo amidas, ampropilfós, anilazina, fungicidas tipo anilidas, fungicidas antibióticos, fungicidas aromáticos, aureofungina, azaconazol, azitiramo, azoxistrobina, polisulfuro de bario, benalaxilo-M, benodanilo, benomilo, benquinox, bentalurón, bentiavalicarb, cloruro de benzalconio, benzamacrilo, fungicidas tipo benzamidas, benzamorf, fungicidas tipo benzanilidas, fungicidas tipo benzimidazoles, fungicidas de precursores del benzimidazol, fungicidas tipo benzimidazolilcarbamatos, ácido benzohidroxámico, fungicidas tipo benzotiazol, betoxazina, binapacrilo, bifenilo, bitertanol, bitionol, blasticidina-S, mezcla de Burdeos, boscalida, fungicidas tipo difenilos puenteados, bromuconazol, bupirinato, mezcla de Borgoña, butiobato, butilamina, polisulfuro de calcio, captafol, captano, fungicidas tipo carbamatos, carbamorf, fungicidas tipo carbanilatos, carbendazimo, carboxina, carpropamid, carvona, mezcla de Cheshunt, quinometionato, clobentiazona, cloraniformetano, cloranilo, clorfenazol, clorodinitronaftaleno, cloroneb, cloropicrina, clorotalonilo, clorquinox, clozolinato, ciclopirox, climbazol, clotrimazol, fungicidas de conazoles, fungicidas tipo conazoles (imidazoles), fungicidas tipo conazoles (triazoles), acetato de cobre(II), carbonato de cobre(II), básico, fungicidas de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oleato de cobre, oxiclорuro de cobre, sulfato de cobre(II), sulfato de cobre, básico, cromato de cinc y cobre, cresol, cufraneb,

cuprobamo, óxido cuproso, ciazofamida, ciclafuramida, fungicidas tipo ditiocarbamatos cíclicos, cicloheximida, ciflufenamida, cimoxanilo, cipendazol, ciproconazol, ciprodinilo, dazometo, DBCP, debacarb, decafenina, ácido deshidroacético, fungicidas tipo dicarboximidias, diclofluanida, diclona, diclorofeno, diclorofenilo, fungicidas tipo dicarboximidias, diclozolina, diclobutrazol, diclocimet, diclomezina, diclorano, dietofencarb, pirocarbonato de dietilo, difenoconazol, diflumetorim, dimetirimol, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, fungicidas de dinitrofenol, dinobutón, dinocap, dinoctona, dinopentón, dinosulfón, dinoterbón, difenilamina, dipiritiona, disulfiramo, ditalimfos, ditianón, fungicidas tipo ditiocarbamatos, DNOC, dodemorf, dodicina, dodina, DONATODINE, drazoxolón, edifenfós, epoxiconazol, etaconazol, etemo, etaboxamo, etirimol, hexaquinaz, 2,3-dihidroxiopropilmercaptida de etilmercurio, acetato de etilmercurio, bromuro de etilmercurio, cloruro de etilmercurio, fosfato de etilmercurio, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenaminosulf, fenapanilo, fenarimol, fenbuconazol, fenfuramo, fenhexamida, fenitropano, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fentina, ferbamo, ferimzona, fluazinamo, fludioxonilo, flumetover, fluopicolida, fluoroimida, fluotrimazol, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, folpet, formaldehído, fosetilo, fuberidazol, furalaxilo, furametpiro, fungicidas de furamida, fungicidas de furanilida, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furfural, furmeciclox, furofanato, gliodina, griseofulvina, guazatina, halacrinato, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorofeno, hexaconazol, hexiltiofos, hidrargafeno, himexazol, imazalilo, imibenconazol, fungicidas de imidazol, iminoctadina, fungicidas inorgánicos, fungicidas inorgánicos de mercurio, yodometano, ipconazol, iprobenfós, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, isovalediona, kasugamicina, kresoxim-metilo, azufre de lima, mancopper, mancozeb, maneb, mebenilo, mecarbinzida, mepanipirimo, mepronilo, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, fungicidas de mercurio, metalaxilo, metalaxilo-M, metam, metazoxolona, metconazol, metasulfocarb, metfuroxamo, bromuro de metilo, isotiocianato de metilo, benzoato de metilmercurio, diciandiamida de metilmercurio, pentaclorofenóxido de metilmercurio, metiramo, metaminostrobina, metrafenona, metsulfovax, milneb, fungicidas de morfolina, miclobutanilo, miclozolina, N-(etilmercurio)-p-toluensulfonanilida, nabam, natamicina, nitroestireno, nitrotal-isopropilo, nuarimol, OCH, octilina, ofurace, fungicidas de organomercurio, fungicidas de organofósforo, fungicidas de organoestaño, orisastrobina, oxadixilo, fungicidas de oxatiina, fungicidas de oxazol, oxina cobre, oxpoconazol, oxicarboxina, pefurazoato, penconazol, pencicurón, pentaclorofenol, pentiopirad, fenilmercuriurea, acetato de fenilmercurio, cloruro de fenilmercurio, derivado de fenilmercurio de pirocatecol, nitrato de fenilmercurio, salicilato de fenilmercurio, fungicidas de fenilsulfamida, fosdifeno, ftalida, fungicidas de ftalimida, picoxestrobina, piperalina, policarbamato, fungicidas tipo ditiocarbamatos poliméricos, polioxinas, polioxorim, fungicidas tipo polisulfuros, azida de potasio, polisulfuro de potasio, tiocianato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protiocarb, protioconazol, piracarbolido, piraclostrobina, fungicidas tipo pirazoles, pirazofós, fungicidas tipo piridinas, piridinitrilo, pirifenox, pirimetanilp, fungicidas tipo pirimidinas, piroquilón, piroxiclor, piroxifir, fungicidas de pirrol, quinacetol, quinazamida, quinconazol, fungicidas tipo quinolinas, fungicidas tipo quinonas, fungicidas tipo quinoxalinas, quinoxifeno, quintozeno, rabenzazol, salicilanilida, siltiofamo, simeconazol, azida de sodio, ortofenilfenóxido de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, polisulfuro de sodio, espiroxamina, estreptomina, fungicidas tipo estrobilurinas, fungicidas tipo sulfonanilidas, azufre, sultropeno, TCMTB, tebuconazol, teclotalamo, tecnazeno, tecoramo, tetraconazol, tiabendazol, tiadiflúor, fungicidas tipo tiazoles, ticiofeno, tifulzamida, fungicidas tipo tiocarbamatos, tioclorfenfimo, tiomersal, tiofanato, tiofanato-metilo, fungicidas tipo tiofenos, tioquinox, tiramo, tiadinilo, tioximida, tivedo, tolclofós-metilo, tolnaftato, tolilfluanida, acetato de tolilmercurio, triadimefón, triadimenol, triamifós, triarimol, triazbutilo, fungicidas tipo triazinas, fungicidas tipo triazoles, triazóxido, óxido de tributilestaño, triclamida, triciclazol, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, triticonazol, fungicidas no clasificados, ácido undecilénico, uniconazol, fungicidas tipo ureas, validamicina, fungicidas tipo valinamidas, vinclozolina, zarilamid, naftenato de cinc, zineb, ziramo, zoxamida y sus mezclas.

Un herbicida es un plaguicida utilizado para matar plantas no deseadas. Los herbicidas selectivos matan objetivos específicos mientras dejan el cultivo deseado relativamente intacto. Algunos de éstos actúan al interferir con el crecimiento de las malas hierbas y a menudo se basan en hormonas vegetales. Los herbicidas utilizados para despejar los desechos no son selectivos y matan todo el material vegetal con el que entran en contacto. Los herbicidas son ampliamente utilizados en la agricultura y en la gestión del césped del paisaje. Se aplican en programas de mitigación total de la vegetación (TVC) para el mantenimiento de carreteras y vías féreas. Cantidades más pequeñas se usan en silvicultura, sistemas de pastoreo y gestión de áreas reservadas como el hábitat silvestre.

Los herbicidas adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende: ácidos ariloxicarboxílicos, p. ej., MCPA, ariloxifenoxipropionatos, p. ej., clodinafop, oximas de ciclohexanodiona, p. ej., setoxidim, dinitroanilinas, p. ej., trifluralina, éteres de difenilo, p. ej., oxifluorfenol, hidroxibenzonitrilos, p. ej., bromoxinilo, sulfonilureas, p. ej., nicosulfurón, triazolopirimidinas, p. ej., penoxsulamo, triquetonas p. ej., mesotriones o ureas, p. ej., diurón.

Los herbicidas particularmente preferidos pueden seleccionarse de ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), atrazina, dicamba como ácido benzoico, glifosato, imazapic como imidazolinona, metolaclo como cloroacetamida, picloram, clopiralid y triclopir como ácidos piridinacarboxílicos o auxinas sintéticas.

Un insecticida es un plaguicida utilizado contra insectos en todas las formas de desarrollo, e incluye ovicidas y larvicidas utilizados contra los huevos y las larvas de los insectos. Los insecticidas se usan en la agricultura, la medicina, la industria y el hogar.

Los insecticidas adecuados pueden incluir los seleccionados de:

- Insecticidas clorados tales como, por ejemplo, Camfeclor, DDT, Hexaclorociclohexano, gamma-

Hexaclorociclohexano, Metoxiclor, Pentaclorofenol, TDE, Aldrin, Clordano, Clordecona, Dieldrin, Endosulfano, Endrin, Heptaclor, Mirex y sus mezclas;

5 ▪ Compuestos organofosforados tales como, por ejemplo, Acefato, Azinfós-metilo, Bensulida, Cloretoxifós, Clorpirifós, Clorpirifós-metilo, Diazinón, Diclorvos (DDVP), Dicrotofós, Dimetoato, Disulfotón, Etotrop, Fenamifós, Fenotritión, Fentión, Malatión, Metamidofós, Metidatión, Metil-paratión, Mevinfós, Naled, Ometoato, Oxidemetón-metilo, Paratión, Forato, Fosadona, Fosmet, Fostebupirim, Pirimifós-metilo, Profenofós, Terbufós, Tetrachlorvinfós, Tribufós, Triclorfón y sus mezclas;

▪ Carbamatos tales como, por ejemplo, Aldicarb, Carbofurano, Carbaril, Metomilo, 2-(1-metilpropil)fenil-metilcarbamato y sus mezclas;

10 ▪ Piretroides tales como, por ejemplo, Aletrina, Bifentrina, Deltametrina, Permetrina, Resmetrina, Sumitrina, Tetrametrina, Tralometrina, Transflutrina y sus mezclas;

▪ Compuestos derivados de toxinas vegetales tales como, por ejemplo, Derris (rotenona), Piretro, Nim (azadiractina), Nicotina, Cafeína y sus mezclas;

▪ Neonicotinoides tales como el imidacloprid;

15 ▪ Abamectina, p. ej., emamactina;

▪ Oxadiazinas tales como indoxacarb;

▪ Diamidas antranílicas tales como rinaxipir.

20 Los rodenticidas son una categoría de productos químicos para la mitigación de plagas destinados a matar roedores. Los rodenticidas adecuados pueden incluir anticoagulantes, fosfuros metálicos, fosfuros y calciferoles (vitaminas D) y derivados de los mismos.

25 Los acaricidas son plaguicidas que matan a los ácaros. Los acaricidas antibióticos, acaricidas tipo carbamatos, acaricidas tipo formamidas, reguladores del crecimiento de ácaros, organoclorados, permetrina y acaricidas organofosforados pertenecen todos a esta categoría. Los molusquicidas son plaguicidas utilizados para mitigar moluscos, tales como las polillas, las babosas y los caracoles. Estas sustancias incluyen metaldehído, metiocarb y sulfato de aluminio. Un nematocida es un tipo de plaguicida químico utilizado para matar nemátodos parásitos (un filo de gusano).

Antimicrobianos

En los siguientes ejemplos, se proporcionan antimicrobianos adecuados para composiciones agroquímicas según la presente invención.

30 Los desinfectantes bactericidas pueden incluir aquellos seleccionados entre cloro activo, oxígeno activo, yodo, alcoholes concentrados, sustancias fenólicas, tensioactivos catiónicos, oxidantes fuertes, metales pesados y sus sales, y ácidos y álcalis fuertes concentrados con un pH de 1 a 13.

35 Los antisépticos adecuados (es decir, agentes germicidas que pueden usarse en el cuerpo humano o animal, piel, mucosas, heridas y similares) pueden incluir preparaciones de cloro diluido, preparaciones de yodo, peróxidos, alcoholes con o sin aditivos antisépticos, ácidos orgánicos débiles, compuestos fenólicos y compuestos catiónicos activos.

Los compuestos activos preferidos son aquellos con un modo de acción sistémico o parcialmente sistémico.

40 Se da preferencia particular a los compuestos activos de las clases de los fungicidas tipo azoles (azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenarimol, fenbuconazol, fluquinconazol, flurprimidol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, ipconazol, metconazol, micoblutnilo, nuarimol, oxpoconazol, paclobutazol, penconazol, pefurazoato, procloraz, propiconazol, protioconazol, pirifenox, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, trifumizol, triforina, triticonazol, uniconazol, voriconazol, viniconazol), fungicidas tipo estrobilurina (azoxiestrobina, dimoxiestrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominosbina, orisastrobina, picoxiestrobina, piraclostrobina, trifloxiestrobina), fungicidas SDH, los insecticidas tipo cloronicotinilo (clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxamo, nitenpiramo, nitiazina, acetamiprid, nitenpiramo tiacloprid), los insecticidas tipo cetoenoles (espiroclifeno, espiromesifeno, espirotetramato), fiproles (fiprol, etiprol) y butenóidos, y también pimetrozina, fluopicolid, N-(3',4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]etil}-2-(trifluorometil)benzamida. También se da preferencia particular a los herbicidas, en particular a las sulfonilureas, las tricetonas y los cetoenoles herbicidas, y también a los agentes protectores.

50

Muy particularmente preferidos como compuestos activos son:

- Los fungicidas tebuconazol, proclonazol, N- (3', 4'-dicloro-5-fluoro-1,1'-bifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida (conocido por el documento WO 03/070705), N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinil]etil}-2-(trifluorometil)benzamida (conocido por el documento WO 04/16088), trifloxiestrobina, fluopicolid;
- 5 ▪ Los insecticidas imidacloprid, tiametoxamo, clotianidin, tiacloprid, espirotetramato, fipronilo, etiprol y
- Los herbicidas tiencazozona, sulcotriona, mesotriona, tembotriona, pirasulfotol, yodosulfurón, mesosulfurón y foramsulfurón.

El agente penetrante de la presente invención, cuando se usa en una formulación agroquímica, proporciona los efectos deseados, en particular para una buena penetración en la hoja, baja fitotoxicidad y buena deposición.

- 10 Los potenciadores de la penetración en la hoja proporcionan ayuda para extender un ingrediente agroquímico activo a través de la hoja y penetrar en la superficie de la hoja al promover el paso del ingrediente activo a través de la superficie de la hoja.

Los agentes penetrantes pueden causar efectos fitotóxicos no deseados. La fitotoxicidad puede describirse como daño a una planta y es bien sabido que los agentes penetrantes existentes pueden facilitar este daño.

- 15 Todas las características descritas en este documento pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Para que la presente invención se entienda más fácilmente, se hará referencia, a modo de ejemplo, a la siguiente descripción.

- 20 Se entenderá que todos los ensayos y propiedades físicas listadas se han determinado a presión atmosférica y temperatura ambiente (es decir, 20°C), a menos que se indique lo contrario en este documento, o que se indique lo contrario en los métodos y procedimientos de ensayo referenciados.

Síntesis de agente penetrante (P4)

- 25 Se usó una ruta de síntesis de dos etapas para formar el agente penetrante P4. Como el poliol se usó trimetilolpropano, aunque por supuesto es posible el uso de otros polioles. El trimetilolpropano se alcoxiló primero usando una reacción de condensación de trimetilolpropano con epóxidos.

El polioxi-etileno (64)-trimetilolpropano resultante se esterificó con el ácido graso oleico. Se usó una mezcla de ácidos grasos naturales derivados del aceite de colza (es decir, de alto contenido en ácido oleico).

La mezcla de ácidos grasos y el trimetilolpropano etoxilado se precalentaron durante la noche a una temperatura de 60°C. La mezcla calentada se agitó para garantizar la homogeneidad.

- 30 Luego se añadió ácido p-toluenosulfónico a la mezcla calentada bajo nitrógeno mientras se calentaba a 220°C con agitación. La reacción se controló midiendo el índice de acidez a intervalos regulares y se consideró que estaba completa cuando no se observó ningún cambio entre las mediciones (típicamente alrededor de 5 mg de KOH/g).

- 35 Se produjo trioleato de polioxi-etileno (64)-trimetilolpropano (P4). Se puede ver que otros agentes penetrantes listados en la Tabla 1 también podrían producirse mediante el mismo esquema sintético. Todos los agentes penetrantes fabricados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Agentes penetrantes sintetizados

Numero de compuesto	Mono- (M), Di- (D) Tri- (T) éster	Grado de etoxilación (moles por molécula)
P2	M	44
P3	M	54
P4	M	64
P5	M	84
P7	D	44
P8	D	54
P9	D	64
P10	D	84
P12	T	44
P13	T	54
P14	T	64

Los tiempos de reacción para formar monoésteres y diésteres fueron típicamente alrededor de 3-4 horas a 220°C, alcanzando índices de acidez de < 5 mg KOH/g en este tiempo. Los índices de hidroxilo de los mono y diésteres

estaban en línea con los valores esperados. Los triésteres requirieron 6-8 horas a 220°C para alcanzar un índice de acidez de < 8 mg KOH/g. Los índices de saponificación de todos los materiales producidos coincidieron con los valores teóricos.

5 Los compuestos sintetizados P2 a P14 se usaron luego en experimentos, como se detalla a continuación, para demostrar la actividad penetrante y otras propiedades.

Ejemplos de penetración en hojas

El siguiente método de ensayo se usó para evaluar las propiedades de penetración en las hojas de los alcoxilatos de polioles etoxilados P2 a P14 sintetizados.

Las células de Franz se configuraron con:

- 10
- Solución receptora: tampón fosfato sódico 10 mM pH 6,0 que contenía azida sódica 0,1 mM
 - Solución de donante: plaguicida no formulado que contiene 0,5 g/L de Imidacloprid (N-[1-[(6-cloro-3-piridil)metil]-4,5-dihidroimidazol-2-il]nitramida) y 2,5 g/L de agente penetrante, en ácido láctico 5 mM (previamente tamponado con KOH), conservado con azida sódica 0,5 mM, (+/- 0,25% p/v), es decir, donante 2,5 g/L).

15 Los experimentos con células de Franz se usaron para experimentos de difusión. Se prepararon cutículas aisladas de hojas de manzana (*Malus domestica* cv. "Golden Delicious") en base al método detallado en el documento US 2009/0247597. El compartimento donante se retiró para ayudar a la formación de depósitos. Los experimentos se realizaron a una temperatura controlada de 20°C y una humedad relativa controlada del 58%. Se realizó una calibración (0-100% de penetración) obteniendo la concentración de Imidacloprid en la solución receptora retirada de la celda Franz.

20 Para analizar la concentración de imidacloprid se usó HPLC-UV usando un sistema Agilent 1260 Quaternary LC. Cada agente penetrante se ensayó respecto a las propiedades de penetración en las hojas, utilizándose un total de 18 células Franz para determinar el porcentaje de penetración. Se realizó una calibración antes de analizar cada conjunto de muestras.

Formulación de concentrados en suspensión

25 Se formaron formulaciones de concentrados en suspensión que comprendían los agentes penetrantes. Se homogeneizaron los tensioactivos poliméricos (Atlox 4913 y Atlas G-5002L, ambos vendidos por Croda Europe Limited), el agua y el insecticida Imidacloprid. La base para moler se molió (mini molino Eiger-Torrance, 3.500 rpm durante 15 minutos). Después de la descarga del molino, se añadieron con agitación goma de xantano espesante, glicerol anticongelante y agente penetrante. Las formulaciones de concentrados en suspensión utilizadas se muestran en la Tabla 2.

30

Tabla 2. Composición de las formulaciones de concentrados en suspensión

Componente	Peso/g	% En peso
Imidacloprid	18,7	17,22
Atlox 4913	4,0	3,68
Atlas G-5002L	0,6	0,55
Goma de xantano	0,6	0,55
Glicerol	10,0	9,21
Agente penetrante	10,0	9,21
Agua	64,72	59,58
Total	108,62	100

La penetración de Imidacloprid a través de las cutículas de las hojas de manzana se midió después de 72 horas, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

35

Tabla 3. Absorción de resultados de imidacloprid para agentes penetrantes

Agente penetrante	% De penetración después de 72 horas *
P2	12,6
P3	15,8
P4	13,1
P7	15,2
P8	15,4
P9	17,8
P10	14,5
P12	12,4
P13	9,8
P14	10,9

* Valor medio promedio de 18 repeticiones para la penetración a través de las cutículas de hojas de manzana (T = 20°C, HR = 58%)

5 La penetración de Imidacloprid a través de las cutículas de las hojas de manzana después de 72 horas fue mejorada por todos los agentes penetrantes como se muestra en la Tabla 3. Por lo tanto, todos los agentes penetrantes ensayados mejoraron significativamente la penetración de Imidacloprid en comparación con el uso del ingrediente activo solo, que dio un valor de penetración después 72 horas de 1,7%.

Ejemplos de análisis de deposición

10 Se formó una formulación que tenía la misma composición que se muestra de la Tabla 2. Se mezclaron Atlox 4913, Atlas G-5002L, agua e Imidacloprid y se trataron en un equipo ultraturax a 10.000 rpm durante 1 minuto. Esta mezcla se molió utilizando un mini molino Eiger-Torrance a 3.500 rpm durante 15 minutos. El material molido se descargó en un vaso de precipitados tarado y se añadió la cantidad prorrateada apropiada de goma de xantano, glicerol y mezcla agente penetrante. La formulación se sometió luego a alto cizallamiento a 10.000 rpm usando un ultraturax durante 1 minuto.

15 La formulación se sometió a una dilución 1/200 con agua dura de 342 ppm de Ca²⁺ para replicar la concentración representativa de la formulación rociada en el campo. Se colocó una gota de 20 µL de cada formulación diluida en membranas individuales de cutícula adaxial aisladas de hojas de manzana (*Malus domestica* "Golden Delicious").

20 El depósito formado, después de la evaporación del agua, dentro de una formulación en gotas que contenía agente penetrante se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar el patrón de depósito en membranas de cutícula adaxial aisladas de hojas de manzana (*Malus domestica* "Golden Delicious"). Las cutículas se recubrieron con oro (para fines de conducción) utilizando un método de pulverización catódica y se obtuvieron imágenes utilizando un equipo FEI Quanta 200. El voltaje aplicado fue de 5 kV, que fue lo suficientemente bajo como para proporcionar una buena resolución sin dañar las cutículas.

25 Típicamente, cuando se usan agentes penetrantes existentes se forman cristales en forma de aguja. La longitud de estas agujas de plaguicidas puede variar desde aproximadamente 20 µm hasta 170 µm, y la anchura típica del canal de poro es de aproximadamente 30 µm.

30 El análisis microscópico de los agentes penetrantes ensayados mostró cristales que medían en el intervalo de 5-7 µm que estaban homogéneamente distribuidos (es decir, no se formó una estructura de 'anillo de café') y lo suficientemente pequeños como para tener una mejor biodisponibilidad. Por lo tanto, la mayor parte del plaguicida se observó dentro de los canales de los poros, lo que indica una mejor biodisponibilidad. Los resultados indican un aumento de la penetración de Imidacloprid usando los agentes penetrantes.

Ejemplos de análisis de fitotoxicidad

35 Se obtuvieron plantas de flor de pascua bien establecidas y sanas. Las gotas de tratamiento para todos los ensayos incluyeron el insecticida Imidacloprid (0,04% p/p, 0,4 g/L) y agente penetrante (0,10%, 1,0 g/L). El ensayo de aplicación de gotas para cada bráctea para evaluar la fitotoxicidad fue seis gotas de 10 µL aplicadas en el lado superior de la bráctea. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Fitotoxicidad para agentes penetrantes

Agente penetrante	1 día después del tratamiento	6 días después del tratamiento
P2	0	0
P3	0	0
P4	0	0
P8	0	0
P9	0	0
P10	0	0
P12	0	0
P14	0	0

5 La evaluación de la fitotoxicidad se basó en proporcionar valores con respecto a la necrosis observada, donde 0 = sin necrosis; 1 = ligera necrosis similar a una mancha en el área de la bráctea humedecida por la gota; 2 = necrosis en forma de anillo; 3 = necrosis extendida.

Los resultados de fitotoxicidad obtenidos mostraron que todos los agentes penetrantes ensayados no exhibieron ninguna fitotoxicidad.

Debe entenderse que la invención no se limita a los detalles de las realizaciones anteriores, que se describen sólo a modo de ejemplo. Son posibles muchas variaciones.

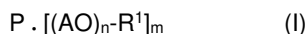
10

REIVINDICACIONES

1. Una formulación agroquímica, que comprende:

- i) Al menos un agente penetrante; y
- ii) Al menos un ingrediente agroquímico activo

5 En donde el agente penetrante es un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado que se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol, donde dicho un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado tiene la estructura general (I):



Donde:

10 P es el residuo de un poliol, dicho poliol tiene m átomos de hidrógeno activo, donde m es un número entero en el intervalo de 3 a 6;

AO es un grupo oxialquileno;

Cada n representa independientemente un número entero en el intervalo de 18 a 30;

El total de n multiplicado por m está en el intervalo de 30 a 160;

15 Cada R¹ representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈, o un grupo alcanilo representado por -C(O)R² en donde R² representa un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈; y

En donde al menos un grupo R¹ es o comprende un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈;

En donde el peso molecular del agente penetrante está en el intervalo de 2.200 a 5.500, y en donde la relación de grupos oxialquileno con respecto a los grupos hidroxilo activos (m) está en el intervalo 10-30:1.

20 2. La formulación según la reivindicación 1, en la que el poliol se selecciona de trimetilolpropano, sorbitano o sorbitol.

3. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que el grupo oxialquileno AO se selecciona de oxietileno, oxipropileno, oxibutileno u oxitetrametileno.

4. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que el hidrocarbilo de C₁ a C₂₈ se selecciona de un alquilo de C₁ a C₂₈ o un alqueno de C₁ a C₂₈.

25 5. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en donde todos los grupos R¹ presentes en cada molécula penetrante son o comprenden un hidrocarbilo C₈ a C₂₈.

30 6. La formulación según la reivindicación 5, en donde cada R¹ representa un grupo alcanilo que es un residuo de un ácido graso, y en donde el ácido graso se selecciona de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido vaccénico, ácido linoleico, ácido linoeláidico, ácido α-linolénico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúxico o ácido docosahexaenoico.

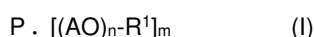
7. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que la relación de grupos oxialquileno presentes en el agente penetrante con respecto al número de grupos hidroxilo activos (m) está en el intervalo de 15-25:1.

35 8. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que el agente penetrante se selecciona de trioleato de polioxietileno (64)-trimetilolpropano, hexaoleato de polioxietileno (40)-sorbitol, hexaoleato de polioxietileno (50)-sorbitol, monooleato de polioxietileno (40)-sorbitano, monooleato de polioxietileno (50)-sorbitano o monooleato de polioxietileno (65)-sorbitano.

9. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que el agente penetrante se obtiene esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol.

40 10. La formulación según cualquier reivindicación precedente, en la que la formulación está en forma de un concentrado emulsionable (EC), concentrado en emulsión (EW), concentrado en suspensión (SC), líquido soluble (SL), como un concentrado en suspensión basado en aceites (OD), y/o suspoemulsiones (SE).

45 11. Uso de un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado como agente penetrante en una formulación agroquímica, en el que dicho alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado se puede obtener esterificando y/o eterificando directamente un alcoxilato de poliol, y donde dicho un alcoxilato de poliol esterificado y/o eterificado tiene la estructura general (I):



Donde:

P es el residuo de un poliol, teniendo dicho poliol m átomos de hidrógeno activo, donde m es un número entero en el intervalo de 3 a 6;

AO es un grupo oxialquileno;

5 Cada n representa independientemente un número entero en el intervalo de 18 a 30;

El total de n multiplicado por m está en el intervalo de 30 a 160;

Cada R¹ representa independientemente hidrógeno, un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈, un grupo alcanilo representado por -C(O)R² en donde R² representa un hidrocarbilo de C₁ a C₂₈; y

En donde al menos un grupo R¹ es o comprende un hidrocarbilo de C₈ a C₂₈;

10 En donde el peso molecular del agente penetrante está en el intervalo de 2.200 a 5.500, y en donde la relación de grupos oxialquileno con respecto a los grupos hidroxilo activos (m) está en el intervalo 10-30:1.

12. Un método para tratar la vegetación para mitigar las plagas, método comprende aplicar una formulación opcionalmente diluida según las reivindicaciones 1 a 10, ya sea a dicha vegetación o al entorno inmediato de dicha vegetación.

15