

Formulación de insecticidas que comprenden solventes de glicol éter

La invención se refiere a formulaciones de ingredientes activos insecticidas que comprenden un ingrediente activo o una combinación de ingredientes activos en forma sólida que tiene una buena estabilidad de almacenamiento a altas y bajas temperaturas y una alta penetración de ingrediente activo lo que resulta en una eficacia alta, también se refiere a un proceso de producción del mismo y al uso del mismo para la aplicación de los ingredientes activos presentes. La presente invención se refiere además a combinaciones de adyuvantes para formulaciones de ingredientes activos insecticidas que tienen un ingrediente activo o una combinación de ingredientes activos en forma sólida para mejorar la penetración de un ingrediente activo o una combinación de ingredientes activos.

Para exhibir una eficacia biológica, los ingredientes agroquímicos activos sistémicos, especialmente insecticidas sistémicos, necesitan una formulación que permita la absorción de los ingredientes activos en las plantas/los organismos objetivo. El mejor efecto puede lograrse si los ingredientes activos correspondientes se diluyen bien sea en solución acuosa para su uso y/o se encuentran ya preferiblemente en el estado disuelto en el concentrado, de modo que una alta concentración de ingrediente activo esté disponible en cualquier momento.

Este es el caso siempre que los ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos se formulen como un concentrado emulsionable (EC) o líquido soluble (SL), mientras que la disponibilidad de ingredientes activos disueltos y suspendidos se limita a través del equilibrio de disolución.

Adicionalmente, la actividad biológica puede aumentarse aún más opcionalmente al agregar adyuvantes/penetrantes adecuados.

Como se mencionó anteriormente, en formulaciones tales como concentrados en suspensión (SC) y/o concentrados en suspensión a base de aceite (OD), los ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos no están en forma disuelta sino en forma sólida, particulada, por lo cual comúnmente estos ingredientes activos típicamente no tienen una buena biodisponibilidad en las formulaciones. Es posible aquí aumentar la actividad biológica esencialmente solo mediante la adición de adyuvantes/penetrantes adecuados, pero esto, en comparación con las formulaciones EC o SL descritas anteriormente, conduce sin embargo a una actividad biológica reducida.

Se conoce que los ingredientes agroquímicos activos difieren entre sí en aspectos que incluyen sus propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, solubilidad en agua, disolventes y/o aceites, puntos

de fusión y ebullición, polaridad, masa molar, etc. Estas propiedades afectan la formulabilidad de los ingredientes activos. Muchos ingredientes agroquímicos activos conocidos, por ejemplo, tienen un alto punto de fusión y, por lo tanto, pueden soportar tensiones térmicas como las que ocurren, por ejemplo (causadas por la molienda), en la producción de concentrados en suspensión.

- 5 Por el contrario, los ingredientes activos que tienen un bajo punto de fusión son capaces de soportar estas condiciones de producción solo con dificultad y pueden producirse como suspensiones estables en almacenamiento solo en un grado muy limitado dado que se espera que el ablandamiento o la fundición del ingrediente activo sea a temperaturas más altas. Sin embargo, si el ingrediente activo deja de estar en forma cristalina, la estabilidad física y algunas veces
- 10 química del producto formulado a menudo se reduce significativamente y deja de tener una utilidad práctica,

Se conoce adicionalmente que las sustancias orgánicas tienen diferentes solubilidades en agua, y estas solubilidades en agua, de acuerdo con las características químicas, pueden depender del pH, por ejemplo, mediante la formación de sal.

- 15 Una característica de los concentrados en suspensión estables es que son tanto física como químicamente estables en almacenamiento durante un período de tiempo prolongado (12-24 meses) y en un amplio rango de temperatura (0 a 54 °C). Este amplio rango de temperatura es requerido para que, ventajosamente, sola una única formulación con los mismos ingredientes activos o combinaciones de ingredientes activos pueda ser usada en diferentes regiones
- 20 climáticas.

- La estabilidad en almacenamiento de los concentrados en suspensión se caracteriza en que, entre otras cosas, los recipientes de estos concentrados de suspensión tienen solo una separación de fases reducida, si existe, durante el período de almacenamiento. Un parámetro adicional para la estabilidad de los concentrados en suspensión es, por ejemplo, la estabilidad de la dispersión en
- 25 el concentrado, que se manifiesta en la presencia o ausencia de aglomerados en el concentrado.

El documento WO 2011/029552 describe formulaciones agroquímicas que contienen alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol (p. ej., Antarox B/848) en las que esta clase de tensioactivo se usa como emulsionante y/o penetrante para ingredientes agroquímicos activos.

- Adicionalmente, el documento WO 2003/000053 describe en particular alquilpolipropilenglicol-polietilenglicoles, por ejemplo, Atlas G5000, como dispersantes para productos de protección de
- 30 cultivos orgánicos en aceites.

El uso de sales de amonio para potenciar la acción de ingredientes agroquímicos activos se conoce en la literatura; por ejemplo, el documento WO 2011/131623 (US 2011/0281727 A1, Fischer) describe formulaciones insecticidas y/o herbicidas con base en ácidos tetrámicos basados en heterociclilo que tienen una eficacia potenciada en la presencia de sales de amonio. Además, el
5 documento WO 2007/068428 describe efectos potenciadores de la actividad de cetoenoles cíclicos sustituidos con fenilo en presencia de sales de amonio. El documento WO 2011/131623 está dirigido a una combinación de un solo ingrediente activo seleccionado de un grupo de sustancias de la fórmula [I] y una sal orgánica o inorgánica de amonio o fosfonio, y al uso del mismo en un licor de pulverización acuoso en presencia o ausencia de un penetrante adecuado.
10 Partiendo de las enseñanzas del documento WO 2011/131623, el experto no puede sacar ninguna conclusión en cuanto a las formulaciones con combinaciones de otros ingredientes activos, o a la estabilidad física y química de estas formulaciones de mezcla. Los penetrantes adecuados se describen en términos generales en los párrafos [0111] a [0171] y generalmente se reivindican en [0178], pero solo se cita el éster metílico de aceite de colza como ejemplo de un derivado de
15 aceite vegetal, y Genapol LRO como ejemplo de un sulfato de éter de alcohol aniónico.

Una formulación que tiene una buena penetración de un ingrediente activo no disuelto según la presente invención no se describe ni se sugiere en el documento WO 2011/131623.

Las formulaciones a base de aceite que contienen sales de amonio también son conocidas en la literatura. Por ejemplo, el documento WO 2008/151725 describe composiciones adyuvantes a
20 base de aceites en las que las sales de amonio se encuentran en forma dispersa. Además, el documento EP 2193712 A1 describe formulaciones agroquímicas a base de aceite en las que las sales de amonio se encuentran en forma dispersa. Sin embargo, no hay descripción de suspensiones de sales de amonio en disolventes miscibles con agua.

En resumen, sin embargo, ninguno de los documentos citados anteriormente, ya sea
25 individualmente o vistos en conjunto, indican que los alquilpolipropilenglicol-polietilenglicoles, por ejemplo, Antarox B/848, pueden usarse como dispersantes efectivos de sales inorgánicas de amonio a altas cargas en disolventes polares solubles en agua, tales como éteres de glicol, especialmente junto con ingredientes activos suspendidos.

Los concentrados solubles a base de agua de derivados del ácido tetrámico son conocidos por el
30 estado de la técnica, por ejemplo, por el documento WO 2009/115262. Debido a problemas de solubilidad, estos no son combinables con productos de protección de cultivos e ingredientes de formulación particulares. Además, estas formulaciones de SL a base de agua generalmente tienen

valores de pH altos que también conducen a la incompatibilidad con productos de protección de cultivos sensibles a bases particulares e ingredientes de formulación.

El problema abordado fue entonces el de desarrollar una formulación estable que consiste en un ingrediente activo suspendido o una combinación de un ingrediente activo suspendido, que tenga
5 buena biodisponibilidad y capacidad de penetración - del ingrediente activo suspendido o la combinación de ingredientes activos suspendidos-, y que tenga buena estabilidad en almacenamiento tanto a altas como a bajas temperaturas. Los ingredientes activos son preferiblemente insecticidas.

Este problema se resolvió mediante las formulaciones descritas a continuación que comprenden
10 un ingrediente activo o una combinación de los ingredientes activos de una sal de amonio y un éter de glicol como disolvente.

Por lo tanto, la invención proporciona composiciones insecticidas que comprenden:

- a. al menos un ingrediente activo sólido a temperatura ambiente, preferiblemente insoluble o ligeramente soluble en el disolvente elegido f),
- 15 b. al menos una sal de amonio,
- c. al menos un dispersante de la clase de los alquil propoxilato etoxilatos (p. ej., de acuerdo con la fórmula III-a o III-d),
- d. opcionalmente uno o más tensioactivos,
- e. al menos una carga insoluble en agua,
- 20 f. al menos un disolvente del grupo de los éteres de glicol, y
- g. opcionalmente otros adyuvantes.

En una modalidad preferida, el componente d) es obligatorio.

En una modalidad preferida, el componente g) es obligatorio.

En otra modalidad los componentes d) y g) son obligatorios.

25 Además, las composiciones en una modalidad preferida están libre de agua o esencialmente libres de agua.

Se ha encontrado de acuerdo con la invención que las composiciones correspondientes tienen alta estabilidad.

En la presente invención, en fórmulas, *p. ej.*, la fórmula (I), los radicales opcionalmente sustituidos, a menos que se indique lo contrario, pueden estar mono o polisustituidos, donde los
5 sustituyentes en el caso de las polisustituciones pueden ser iguales o diferentes.

Además, en los intervalos de preferencia establecidos en la presente invención, los diferentes niveles de preferencia deben entenderse de manera que puedan combinarse entre sí en permutaciones, pero en cualquier caso los niveles de preferencia idénticos y especialmente la modalidad/ nivel de preferencia más preferido en cada caso deben combinarse entre sí y, de
10 hecho, se describen como tal combinación.

Las composiciones descritas en la presente solicitud que consisten únicamente en los componentes esenciales (no en los componentes opcionales) también deben considerarse divulgadas.

La temperatura ambiente en el contexto de la presente invención significa, a menos que se indique
15 lo contrario, una temperatura de 20 °C a 25 °C.

Los componentes a-g se definen aún más en lo sucesivo.

a. Ingrediente activo sólido a temperatura ambiente

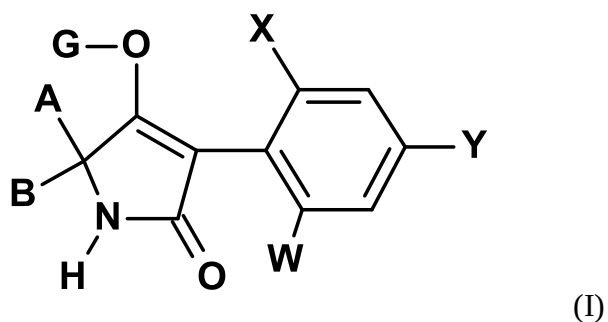
El ingrediente activo sólido a temperatura ambiente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende insecticidas, herbicidas y fungicidas. Más preferiblemente, los ingredientes activos
20 seleccionados son insolubles o sólo ligeramente solubles en el disolvente elegido f). Se da preferencia adicional a los ingredientes insecticidas activos que son sólidos a temperatura ambiente y son insolubles o sólo ligeramente solubles en el disolvente elegido f).

Los ingredientes activos ligeramente solubles o insolubles en el contexto de la presente invención son ingredientes activos que son sólidos a temperatura ambiente y tienen una solubilidad a 20 °C
25 en el disolvente elegido f) de preferiblemente no más de 5 g/l, más preferiblemente no más de 4 g/l, aún más preferiblemente no más de 2,5 g/l y de manera especialmente preferible no más de 1 g/l.

Aún más preferiblemente, los ingredientes activos se seleccionan del grupo que consiste en insecticidas diamídicos (broflanilida, clorantraniliprol, ciantraniliprol, ciclaniliprol,
30 cihalodiamida, flubendiamida, tetraclorantraniliprol y tetraniliprol), espinosinas (IRAC grupo 5),

las llamadas “mectinas” (p. ej., abamectina, benzoato de emamectina, milbemectina; IRAC grupo 6), etiprol, triflumuron, beta-ciflutrina, deltametrina y ácido tetrónico y derivados del ácido tetrámico (IRAC grupo 23, incluidos los compuestos de las fórmulas I y II especificados a continuación).

- 5 En una modalidad preferida, el componente a) en las composiciones de acuerdo con la invención es un ceto-enol basado en ácidos tetrámicos, compuestos preferiblemente de la fórmula (I)



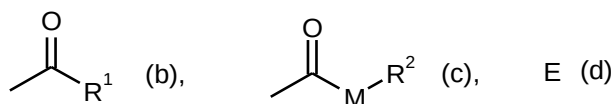
en la cual

W y Y son independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , cloro, bromo, yodo o flúor,

- 10 X es alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-C_4 , cloro, bromo o yodo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C_3-C_6 - sustituido opcionalmente por alquilo C_1-C_4 - o un grupo alquilenodioxi sustituido por alcoxi C_1-C_4 --alquilo C_1-C_2 -- que forma un cetel de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



15

en la cual

E es un ion metálico o un ion amonio,

M es oxígeno o azufre,

R^1 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

- 20 R^2 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

Se pueden utilizar con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

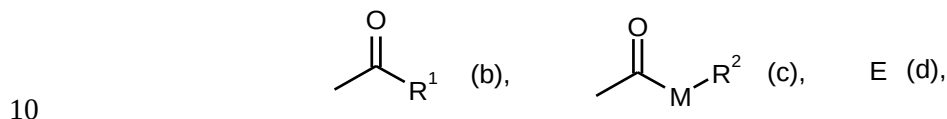
W es más preferiblemente metilo,

X es más preferiblemente cloro o metilo (más preferiblemente metilo),

5 Y es más preferiblemente cloro, bromo o metilo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son más preferiblemente cicloalquilo C₆ saturado sustituido con un grupo alquilendioxi que forma un cetel de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido.

G es más preferiblemente hidrógeno (a) o es uno de los grupos



en la cual

M es oxígeno,

E es un equivalente de ion metálico o un ion de amonio (específicamente sodio o potasio),

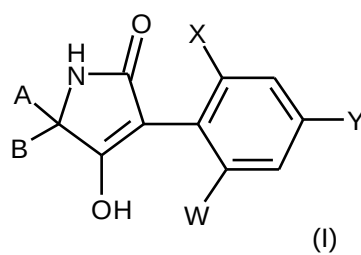
R¹ es más preferiblemente alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

15 R² es más preferiblemente alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada.

Específicamente utilizables son los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = hidrógeno (a).

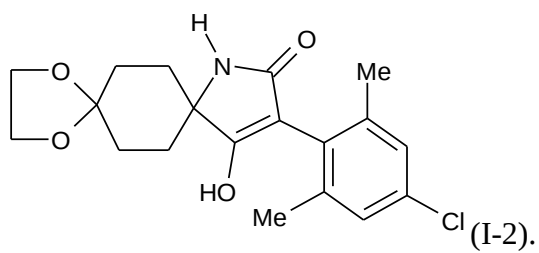
Asimismo, se pueden utilizar específicamente derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = E (d).

20 Se utilizan con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:



P. ej. No.	W	X	Y	A	B	Conocido de WO 06/089633; P. ej. No.
I-1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-2
I-2	CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-4
I-3	CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₂ -O		I-1-a-26
I-4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O		I-1-a-18
I-5	CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O		I-1-a-14
I-6	CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ - O-(CH ₂) ₃ -O		I-1-a-19

En una modalidad particularmente preferida, el componente a) es un compuesto de la fórmula



El compuesto I-2 se usa preferiblemente en la forma de su estructura polimorfa más estable termodinámicamente. Esta estructura cristalina y otros datos físicos se determinaron de la siguiente manera:

Preparación de muestras:

El compuesto I-2 ($C_{19}H_{22}ClNO_4/PM = 363,84$ g/mol) se cristalizó en metanol y se secó a temperatura ambiente para obtener la modificación A.

- 5 La modificación A de I-2 se puede caracterizar mediante difracción de rayos X en polvo basada en los diagramas de difracción correspondientes que se han registrado a 25 °C y con radiación Cu-K α 1 (1,5406 Å) (FIGURA 1).

La modificación A según la presente invención exhibe al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 7, aún más preferiblemente al menos 10, y lo más preferiblemente todas las reflexiones que se muestran en la FIGURA 1:

- 10 La modificación A según la presente invención también se caracteriza por el diagrama de difracción de rayos X que se muestra en la figura I.

Los estudios cristalográficos en monocristales de modificación A mostraron que la estructura cristalina es monoclinica. La celda unitaria tiene el grupo espacial P2₁/c.

Tabla 2: Propiedades cristalográficas de la modificación A

Parámetro	<i>Modificación A</i>
Sistema de cristal	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a en Å	11,66544(14)
b en Å	9,50603(10)
c en Å	16,66907(19)
α	90
β	110,2045(13)
γ	90
Z	4

Densidad (calculada)	1,393 g/cm ³
----------------------	-------------------------

a, b, c = longitud de los lados de la celda unitaria

α , β , γ = ángulos de la celda unitaria

Z = número de moléculas en la celda unitaria

5

Tablas 2a/b: Datos cristalográficos / reflexiones [$^{\circ}$ 2teta] de la modificación A

2a	2b
[$^{\circ}$ 2teta]	Reflexiones [$^{\circ}$ 2teta]
Modificación A	Modificación A
11,3	8,0
14,6	10,8
16,0	11,3
20,1	12,2
21,7	14,6
22,7	16,0
23,1	17,6
24,5	18,4
28,2	19,4
29,0	20,1
	21,7

2a	2b
[° 2teta]	Reflexiones [°2teta]
Modificación A	Modificación A
	22,7
	23,1
	23,8
	24,5
	25,9
	26,4
	28,2
	29,0
	29,4
	30,1
	30,6
	32,2
	36,2
	37,4
	38,2
	39,1

La forma polimorfa de la modificación A de I-1 se puede determinar mediante espectroscopia IR utilizando el espectro correspondiente que se ha registrado a 25 °C utilizando un instrumento ATR de diamante a una resolución de 4 cm⁻¹. La modificación A de la presente invención exhibe

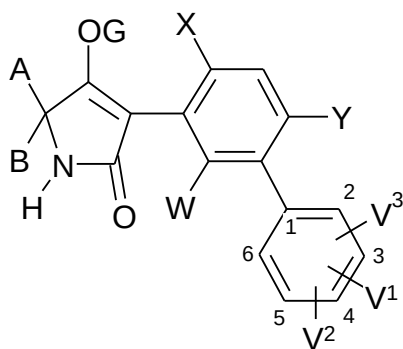
al menos 3, preferiblemente al menos 5, más preferiblemente al menos 7 y más preferiblemente todas las bandas como se muestra en la Tabla 2c.

Tabla 2c) Bandas infrarrojos [cm^{-1}]

Banda máxima [cm^{-1}]	Banda máxima [cm^{-1}]
Modificación A	
3378	1133
2969	1109
2955	1088
2943	1045
2924	1036
2876	1027
2858	1015
2326	997
1637	980
1592	965
1575	946
1564	936
1470	903
1444	869
1438	856
1428	821
1394	783
1372	769

Banda máxima [cm ⁻¹]	Banda máxima [cm ⁻¹]
Modificación A	
1344	748
1325	704
1317	691
1297	659
1272	639
1247	625
1194	573
1157	563
	553

En una modalidad alternativa, el componente a) comprende ácidos tetrámicos de la fórmula (II)



(II)

en la cual

5 W y Y son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cloro, bromo, yodo o flúor,

X es alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, cloro, bromo o yodo,

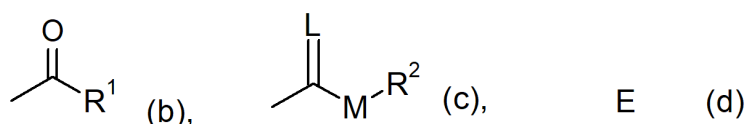
V^1 es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , alquiltio C_1-C_6 , alquilsulfinilo C_1-C_6 , alquilsulfonilo C_1-C_6 , haloalquilo C_1-C_4 , haloalcoxi C_1-C_4 , nitro o ciano,

V^2 es hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ,

V^3 es hidrógeno o halógeno,

- 5 A, B y el átomo al cual se unen son cicloalquilo C_5-C_6 saturado en el que un miembro de anillo se ha reemplazado por un oxígeno y el cual es opcionalmente monosustituido por alquilo C_1-C_8 , alcoxi C_1-C_8 o alquilo C_1-C_6 -alquilo- C_1-C_6 ,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



- 10 en la cual

E es un ion metálico o un ion amonio,

L es oxígeno o azufre y

M es oxígeno o azufre,

R^1 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

- 15 R^2 es alquilo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada,

Se pueden utilizar con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

W es más preferiblemente hidrógeno o metilo,

X es más preferiblemente cloro o metilo,

- 20 Y es más preferiblemente hidrógeno,

V^1 es más preferiblemente flúor o cloro (específicamente flúor o cloro en la posición 4),

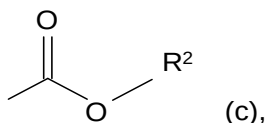
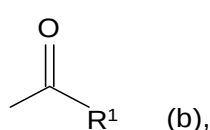
V^2 es más preferiblemente hidrógeno o flúor (específicamente flúor en la posición 3),

V^3 es más preferiblemente hidrógeno o flúor (específicamente flúor en la posición 5),

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son más preferiblemente cicloalquilo C6 saturado en el que un miembro del anillo ha sido reemplazado por oxígeno,

G es más preferiblemente hidrógeno (a) o es uno de los grupos

5



E (d),

en la cual

10 E es más preferiblemente un equivalente de ion metálico o un ion de amonio (específicamente sodio o potasio),

R^1 es más preferiblemente alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada,

R^2 es más preferiblemente alquilo C_1 - C_4 de cadena lineal o ramificada.

Específicamente utilizables son los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = hidrógeno (a).

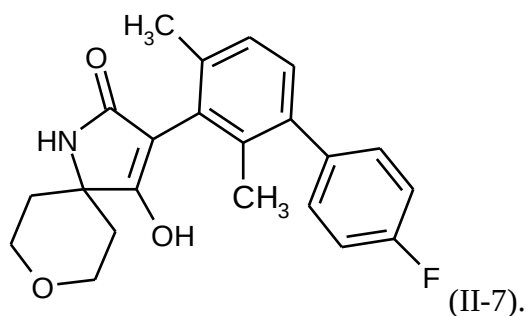
15 Asimismo, se pueden utilizar específicamente derivados del ácido tetrámico de la fórmula (I) mencionada anteriormente con G = E (d).

Se utilizan con especial preferencia los derivados del ácido tetrámico de la fórmula (II) mencionada anteriormente, en la que los radicales se definen como sigue:

P. ej. No.	A B	W	X	Y	V ¹	V ²	V ³	G	Conocido a partir del documento WO 08/067911.
II- 1	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	H	H	H	I-1-a-13

II-2	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-21
II-3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	Cl	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-30
II-4	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-1
II-5	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-3
II-6	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-28
II-7	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	H	H	H	I-1-a-4
II-8	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	H	H	I-1-a-5
II-9	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	H	4-F	3-F	5-F	H	I-1-a-25

En una modalidad alternativa particularmente preferida, a) es



5 b. Sal de amonio

La sal de amonio se selecciona preferiblemente del grupo que comprende sales de amonio inorgánicas solubles en agua.

Más preferiblemente, b) se selecciona del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, 10 carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP).

Más preferiblemente, b) es DAHP y AMS.

c. Dispersante

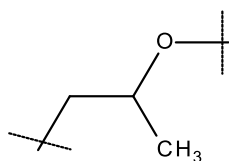
El componente c) se selecciona preferiblemente del grupo que comprende compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



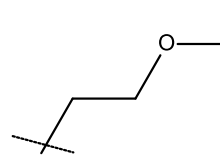
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

10 A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

15 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consta de 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO.



fórmula III-b



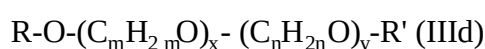
fórmula III-c

Ejemplos de “compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol” son:

Nombre comercial	Fabricante
Antarox B/848	Solvay
Antarox BL-470	Solvay
Antarox BL-480	Solvay
Atlas G 5000	Croda
Atlas G 5002	Croda
Emulsogen 3510	Clariant
Emulsogen EP 4901	Clariant
Etilan NS 500 K	Akzo Nobel
Etilan NS 500 LQ	Akzo Nobel
Etilan NS 505 K	Akzo Nobel

Lucramul AG 411	Levaco
Synergen 848	Clariant
Termul 5429	Huntsman
Tergitol XD	Dow
Toximul 8320	Stepan
Toximul 8325	Stepan
Ultraric 5000	Oxiten

y los compuestos de la fórmula general (IIId)



5 en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

10 x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

15 En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₁ a C₅ lineal un radical metilo, un radical etilo, un radical n-propilo, un radical n-butilo o un radical n-pentilo.

En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₃ a C₄ ramificado un radical isopropilo, un radical isobutilo o un radical terc-butilo.

20 En una modalidad preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo formado por un radical metilo, un radical n-butilo e hidrógeno.

En una modalidad aún más preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un radical n-butilo e hidrógeno.

25 Con respecto a la disposición de las unidades de polietileno y polipropileno,

(a) m puede asumir el valor de 2 y n el valor de 3;

(b) o m puede asumir el valor de 3 y n el valor de 2.

Se da preferencia a la configuración (b) con m = 3 y n = 2.

Se da una preferencia muy particular a los compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula (IIId) en la que

m es 3,

n es 2,

x es 5 a 80,

y es 5 a 80,

10 R es n-butilo o hidrógeno y

R' es hidrógeno.

d. Tensioactivos adecuados d) en el contexto de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en:

15 d1) tensioactivos del tipo policarboxilato, por ejemplo aquellos tales como polímeros tipo peine hidrofóbicamente modificados, por ejemplo ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, ácido polimaleico, anhídrido polimaleico, un copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico con una olefina (tal como isobutileno o diisobutileno), un copolímero de ácido acrílico y ácido itacónico, un copolímero de ácido metacrílico y ácido itacónico, un
20 copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico y estireno, un copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, un copolímero de ácido acrílico y metacrilato, un copolímero de ácido acrílico y acetato de vinilo, un copolímero de estireno y ácido metacrílico, copolímeros modificados de estireno y ácido metacrílico, un copolímero de ácido maleico o anhídrido maleico y ácido acrílico, un ácido graso N-metilo (por ejemplo, C₈-C₁₈)-sarcosinato, un ácido
25 carboxílico tal como un ácido resínico o un ácido graso (por ejemplo, C₈-C₁₈) o una sal de dicho ácido carboxílico. Los copolímeros mencionados anteriormente también pueden estar en forma de sus sales, p. ej., sales de metales alcalinos (preferiblemente Li, Na, K), sales de metales alcalinotérreos (preferiblemente Ca, Mg), amonio o varias aminas. Ejemplos de los descritos anteriormente incluyen Gerocon T/36, Gerocon TA/72, Tersperse 2700, Atlox
30 Metasperse 550 S, Gerocon Ultrasperse, Narlex D-72, Versa TL3 y Agrilan 789 Dry, y

d2) tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, p. ej., MORWET D-425 (de Akzo Nobel); OPARYL DT 120, OPARYL DT 201, OPARYL DT 530 (de Bozzetto); TERSPERSE 2020

(de Huntsman) y sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo (por ejemplo, BAYKANOL SL, de Levaco) y sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona (por ejemplo, LUCRAMUL DAC 210, de Levaco), y

5 d3) tensioactivos seleccionados del grupo de los lignosulfonatos y sus sales, preferiblemente seleccionados del grupo de los lignosulfonatos y sus sales que consiste en Borresperse NA, Borresperse 3A, Ultrazine NA, Ufoxane 3A, Vanisperse CB, Marasperse AG, MARASPERSE N 22, MARASPERSE C 21, MARASPERSE CBOS-4, WAFEX CA122 y Borresperse CA de Borregaard; KRAFTSPERSE EDF-350, KRAFTSPERSE 25M,
10 KRAFTSPERSE EDF-450, REAX 100M, REAX 83A, REAX 85A, REAX 88A, REAX 88B, REAX 907, REAX 910, POLYFON H, POLYFON O y POLYFON T de Ingevity; AGRINOL DN 19 y Agrinol C12 de Tembec, y

d4) tensioactivos seleccionados del grupo que consiste en alquilarilsulfonatos sulfatados y sus sales, p. ej., alquilarilsulfonatos y sales de los mismos tales como, por ejemplo,
15 AEROSOL OS (de Solvay); AGNIQUE ANS 3DNP-U, AGNIQUE ANS 4DNP, AGNIQUE NSC 2NP-U, NEKAL BX DRY (de BASF); MORWET B, MORWET DB, MORWET EFW, MORWET IP (de Akzo Nobel); OPARYL MT 704, OPARYL MT 800, OPARYL MT 804 (de Bozzetto); RHODACAL BX 78, SUPRAGIL WP (de Solvay); SURFOM HRB (de Oxiten), y

20 d5) tensioactivos del grupo de los fosfatos de etoxilato de di-/triestirilfenol y sus sales, DISPERSOGEN LFH, DISPERSOGEN TP 160 (de Clariant); LUCRAMUL PPS 16, LUCRAMUL PPS K 16 (de Levaco); FOSFOLAN PHB 14 (de Akzo Nobel); SOPROPHOR 3 D 33, SOPROPHOR TS 20-F, SOPROPHOR FL, SOPROPHOR FLK (de Solvay); STEPFAC TSP-PE, STEPFAC TSP PE-K (de Stepan); SURFOM 1323 SC, SURFOM 1325
25 SC (de Oxiten); TERSPERSE 2222 (de Huntsman); y del grupo de los fosfatos de etoxilato de alcohol, p. ej., EMPIPHOS 03 D (de Akzo Nobel); MULTITROPE 1214, serie Crodafos, Atphos 3226 (de Croda); FOSFOLAN PE 169 (de Akzo Nobel); RHODAFAC RS-410, RHODAFAC RS-710, RHODAFAC TD 20 F (de Solvay); SERVIXIL VPDZ 20/100 (de Elementis); STEPFAC 8180 (de Stepan); CRAFOL AP261 (de BASF); GERONOL CF/AR
30 (de Clariant).

Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos d1), d2), d3) y d4).

Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos d1), d2) y d3).

Aún más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos d1) y d2).

- 5 Más preferiblemente, los tensioactivos adecuados se seleccionan del grupo que comprende los tensioactivos d1).

- 10 Se da una preferencia muy particular a los tensioactivos del grupo d1) que comprenden sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas (por ejemplo, Geropon T/36/Solvay; Duramax D-305/Dow); y sales de sodio de copolímeros de ácido metacrílico y estireno (Tersperse 2700/ Huntsman; Atlox Metasperse 500S/Croda); especialmente sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas (por ejemplo, Geropon T/36).

Los tensioactivos adecuados como Tersperse 2700 también se describen en el documento WO 2008036865 A2.

- 15 Los tensioactivos descritos anteriormente se pueden utilizar individualmente o en combinación, prefiriéndose las combinaciones de los tensioactivos seleccionados del grupo de las sales de sodio de los copolímeros de ácido maleico y olefinas con sales de productos de condensación de formaldehídos sulfatados con alquilaromáticos y lignosulfonatos y sales de los mismos.

e. Carga insoluble en agua

Las cargas adecuadas se eligen preferiblemente del grupo que comprende

- 20 e2) silicatos sintéticos y sílices pirogénicas, tales como los silicatos de la serie Sipernat®, Aerosil® o Durosil® (Degussa), la serie CAB-O-SIL® (Cabot) o la serie Van Gel (R.T. Vanderbilt), y

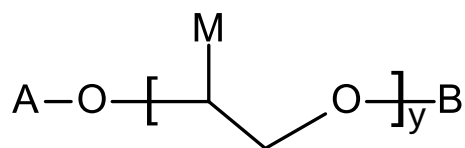
e3) cargas a base de polímeros sintéticos, tales como espesantes de la serie Thixin® o Thixatrol® (Elementis).

- 25 Más preferidas son las cargas del grupo e2.

Se da preferencia particular a las sílices pirogénicas como carga e), tales como productos Aerosil, productos Aerosil R y productos Cab-O-Sil, así como atapulgitas, solas y en mezclas.

f. Disolvente

El disolvente f) es preferiblemente seleccionado a partir de los compuestos representados en la fórmula 4,



fórmula 4

5 en donde

$$y = 1-9$$

A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

10 Aún más preferido, f) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

$$y = 1-3$$

A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

15 Aún más preferido, f) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

$$y = 1-3$$

A, B = H, o Metilo

M = H, o Metilo

20 Más preferiblemente, f) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

$$y = 1-2$$

si A = H, entonces B = Metilo, y si A = Metilo, entonces B = H

M = H, o Metilo

Ejemplos de disolvente f) son los productos de éter de glicol Dowanol de Dow, o diferentes grados de éteres de polietilenglicol (por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monoisopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monofenílico de etilenglicol, éter monobencílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter monoisopropílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monofenílico de dietilenglicol, éter monobencílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, éter monoetílico de trietilenglicol, éter monopropílico de trietilenglicol, éter monoisopropílico de trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monofenílico de trietilenglicol, éter monobencílico de trietilenglicol),

o diferentes grados de éteres de polipropilenglicol (por ejemplo, éter monometílico de propilenglicol, éter monoetílico de propilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monoisopropílico de propilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol, éter monobencílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monoetílico de dipropilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol, éter monoisopropílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monofenílico de dipropilenglicol, éter monobencílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monoetílico de tripropilenglicol, éter monopropílico de tripropilenglicol, éter monoisopropílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, éter monofenílico de tripropilenglicol, éter monobencílico de tripropilenglicol)

g. Otros adyuvantes

Las composiciones de la invención comprenden otros adyuvantes g), por ejemplo, opcionalmente sustancias del grupo de los emulsionantes, los humectantes, los inhibidores de espuma, los conservantes, los colorantes, los estabilizantes y los antioxidantes.

Los emulsionantes útiles incluyen todas las sustancias no ionógenas, aniónicas, catiónicas y zwitteriónicas habituales que tienen propiedades tensioactivas que se usan típicamente en productos agroquímicos. Estas sustancias incluyen productos de reacción de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, alquilfenoles o alquilarilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno y sus ésteres sulfúricos,

monoésteres fosfóricos y diésteres fosfóricos, así como los productos de reacción de óxido de etileno con óxido de propileno, y además sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, haluros de tetraalquilamonio, haluros de trialquilarilamonio, sulfonatos de alquilamina, alcoholes alcoxilados lineales y ramificados, saturados e insaturados, con grupo terminal y sin grupo terminal (p. ej., butoxi polietilenglicoles de propileno), y polietilenglicoles y polipropilenglicoles.

Los emulsionantes se pueden utilizar individualmente o también en mezcla. Los ejemplos preferidos incluyen productos de reacción de aceite de ricino con óxido de etileno en una relación molar de 1:20 a 1:60, productos de reacción de alcoholes C6-C20 con óxido de etileno en una relación molar de 1:5 a 1:50, productos de reacción de alcoholes C6-C20 con óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molar de 1:1:1 a 1:5:10, productos de reacción de aminas grasas con óxido de etileno en una relación molar de 1:2 a 1:25, productos de reacción de 1 mol de fenol con 2 a 3 mol de estireno y 10 a 50 mol de óxido de etileno, productos de reacción de alquilfenoles C₈-C₁₂ con óxido de etileno en una proporción molar de 1:5 a 1:30, glicósidos de alquilo, sales de alquilbencenosulfónico C₈-C₁₆, por ejemplo sales de calcio, monoetanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio.

Los humectantes útiles son todas las sustancias típicamente utilizables para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia a los líquidos solubles en agua, y los ejemplos incluyen glicerol, 1,2-propilenglicol, y dipropilenglicol.

Los inhibidores de espuma útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia a los aceites de silicona, p. ej., SAG1572 y estearato de magnesio.

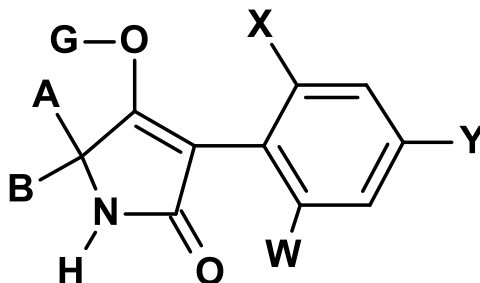
Los antioxidantes útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Se da preferencia al butilhidroxitolueno.

Los tintes útiles son todas las sustancias que se utilizan típicamente para este propósito en composiciones agroquímicas. Los ejemplos incluyen dióxido de titanio, pigmento negro, óxido de zinc y pigmentos azules, y también Rojo Permanente FGR.

Los posibles estabilizadores utilizados pueden ser, por ejemplo, ácidos o bases. Ejemplos de ácidos incluyen ácido cítrico, ácido fórmico, ácido acético o ácido bórico. Los ejemplos de bases incluyen sales de sodio de ácidos carboxílicos y aminas sustituidas con mono o polialquilo.

En una modalidad preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

a. compuestos de la fórmula (I)



5 donde los compuestos de la fórmula (I) tienen las siguientes definiciones:

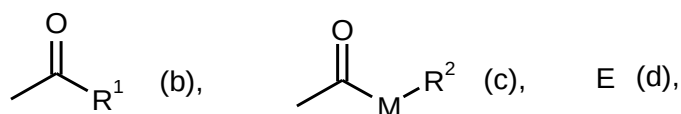
W es metilo,

X es cloro o metilo,

Y es cloro, bromo o metilo,

10 A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C₆ saturado sustituido por un grupo alquilendioxi que, junto con el átomo de carbono al que está unido, forma un cetal de 5 o 6 miembros,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



en la cual

15 M es oxígeno,

E es un ion metálico equivalente o un ion amonio,

R¹ es alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

R² es alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada,

- b. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
- c. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

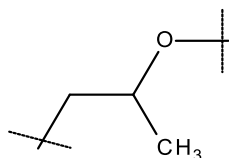


(III-a)

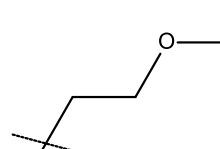
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

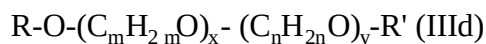


fórmula III-b



fórmula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

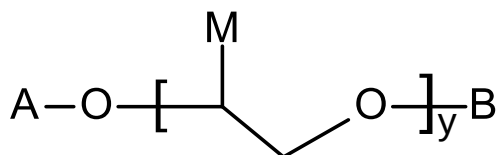
n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

- 5 d. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende tipos de policarboxilato, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona, lignosulfonatos y sales de los mismos, alquilarilsulfonatos sulfatados y sales de los mismos.
- 10 e. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende silicatos naturales modificados, minerales de silicato, silicatos sintéticos y sílices pirogénicas, atapulgitas y cargas a base de polímeros sintéticos.
- f. al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4, en donde



15

fórmula 4

y = 1-9

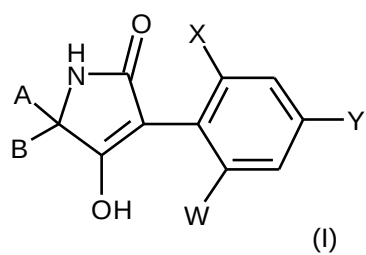
A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

- 20 g. otros adyuvantes.

En otra modalidad preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

- 25 a. el compuesto de la fórmula (I) seleccionado a partir de los siguientes compuestos:



W	X	Y	A	B
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Cl	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} \end{array}$
CH ₃	CH ₃	Br	-(CH ₂) ₂ -C-(CH ₂) ₂ -	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} \end{array}$

- b. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
- c. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

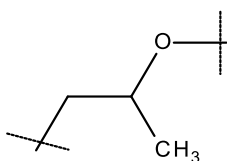
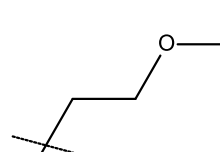


(III-a)

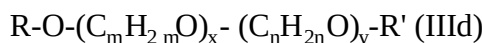
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

**fórmula III-b****fórmula III-c**

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

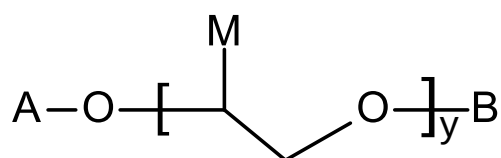
x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

- d. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende tipos de policarboxilato, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona y lignosulfonatos y sales de los mismos,

- e. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende silicatos naturales modificados, minerales de silicato, silicatos sintéticos y sílices pirogénicas, atapulgitas y cargas a base de polímeros sintéticos.
- f. al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4,
- 5 en donde



fórmula 4

$$y = 1-3$$

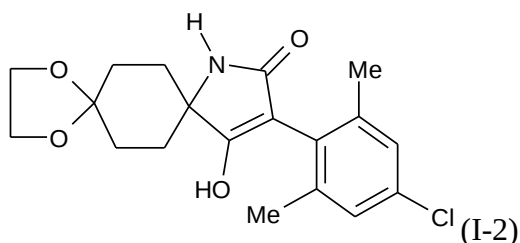
10 A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

- g. otros adyuvantes.

15 En una modalidad aún más preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

- a. compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:



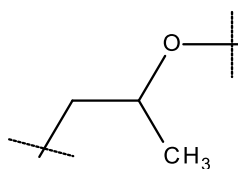
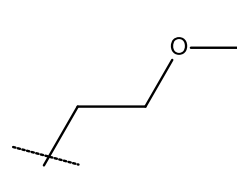
- b. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
- 20 c. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)

**(III-a)**

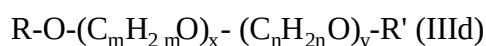
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

5 A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

10 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

**fórmula III-b****fórmula III-c**

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



15

en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

20

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

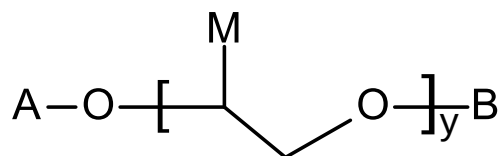
donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

25

d. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilato,

e. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices de pirólisis y atapulgitas.

- f. al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4, en donde



fórmula 4

5

$$y = 1-3$$

A, B = H, o Metilo

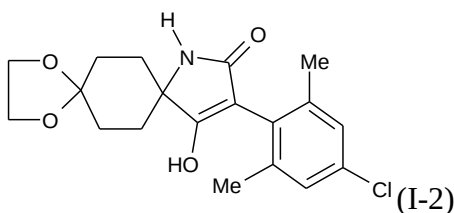
M = H, o Metilo

- g. otros adyuvantes.

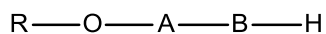
10

En una modalidad más preferida, la invención proporciona una composición insecticida que comprende:

- a. compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:



- 15 b. al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
- c. al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



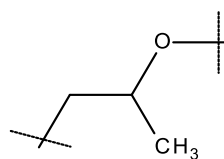
20

(III-a)

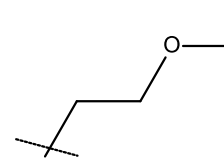
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

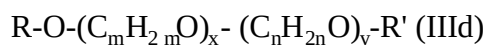


fórmula III-b



fórmula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-d)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

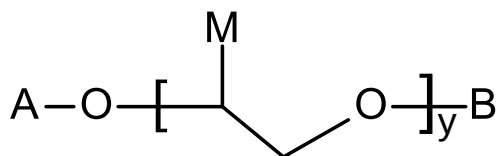
y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

d. al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilato,

e. al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices de pirólisis y atapulgitas.

f. al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

**fórmula 4**

y = 1-2

si A = H, entonces B = Metilo, y si A = Metilo, entonces B = H

5 M = H, o Metilo

g. otros adyuvantes.

El compuesto I-2 se usa preferiblemente en la forma de su estructura polimorfa más estable termodinámicamente.

10 Los porcentajes, a menos que se indique lo contrario, deben considerarse como porcentajes en peso, donde el porcentaje en peso de las composiciones suman 100.

Las proporciones de los componentes individuales que siguen se basan cada una en el peso total de la composición, donde la proporción de hasta 1 litro de la composición total está formada por el componente f) (disolvente). La proporción del componente f) es, por lo tanto, preferiblemente

15 de 1 % a 80 % en peso, más preferiblemente de 20 a 60 % en peso.

La proporción del ingrediente activo sólido (componente a) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0,5-30% en peso,

más preferiblemente 1-20% en peso, y

20 más preferiblemente de 1 a 15% en peso,

más preferiblemente de 1,5 a 5% en peso.

La proporción de la sal de amonio (componente b) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 1-40% en peso,

más preferiblemente 5-35% en peso, y

más preferiblemente 15-30% en peso.

La proporción del dispersante (componente c) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0,5-40% en peso,

5 más preferiblemente 5-35% en peso, y

más preferiblemente 10-30% en peso.

La proporción del tensioactivo (componente d) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0-10% en peso,

más preferiblemente 0,3-8% en peso, y

10 más preferiblemente 0,5-5% en peso.

La proporción de la carga (componente e) en las composiciones es

preferiblemente 0,1-10% en peso,

más preferiblemente 0,5-10% en peso, y

más preferiblemente 1-5% en peso.

15 La proporción de los otros adyuvantes (componente g) en las composiciones según la invención es

preferiblemente 0-20% en peso,

más preferiblemente de 1 a 20% en peso,

aún más preferiblemente de 2,5 a 17,5% en peso, y

20 más preferiblemente 5-15% en peso.

Una modalidad preferida de la invención son las composiciones que comprenden los componentes

a) 0,5-30% en peso

- b) 1-40% en peso
- c) 0,5-40% en peso
- d) 0-10% en peso
- e) 0,1-10% en peso
- 5 g) 0-20% en peso
- f) a un litro.

Otra modalidad preferida de la invención son las composiciones que comprenden componentes

- a) 1-20% en peso
- 10 b) 5-35% en peso
- c) 5-35% en peso
- d) 0,3-8% en peso
- e) 0,5-10% en peso
- g) 1-20% en peso
- 15 f) a un litro.

Otra modalidad aún más preferida de la invención son las composiciones que comprenden componentes

- a) 1-20% en peso
- 20 b) 5-35% en peso
- c) 5-35% en peso
- d) 0,3-8% en peso
- e) 0,5-10% en peso
- g) 2,5-17,5% en peso
- 25 f) a un litro.

Una modalidad más preferida de la invención son las composiciones que comprenden los componentes

- 30 a) 1-15% en peso
- b) 15-30% en peso
- c) 10-30% en peso
- d) 0,5-5% en peso

- e) 1-5% en peso
- g) 5-15% en peso
- f) a un litro.

5 Una modalidad aún más preferida de la invención son las composiciones que comprenden los componentes

- a) 1,5-5% en peso
- b) 15-30% en peso
- c) 10-30% en peso

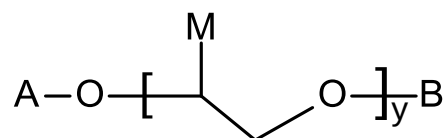
- 10 d) 0,5-5% en peso
- e) 1-5% en peso
 - g) 5-15% en peso
 - f) a un litro.

- 15 La presente invención se refiere además a combinaciones de adyuvantes para formulaciones de ingredientes activos insecticidas que tienen al menos un ingrediente activo en forma sólida para mejorar la penetración de ambos ingredientes activos, que comprende
- b. al menos una sal de amonio, y
 - c. al menos un dispersante de la clase de los etoxilatos propoxilados de alquilo.

20

En una modalidad preferida, la combinación de adyuvantes comprende además

- f. un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4, en donde



fórmula 4

- 25 y = 1-9

A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

La sal de amonio de la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente del grupo que comprende sales de amonio inorgánicas solubles en agua.

Más preferiblemente, b) se selecciona del grupo que comprende carbonato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, sulfato de amonio (AMS), hidrogenocarbonato de amonio, 5 carbonato de amonio e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP).

Más preferiblemente, b) es DAHP y AMS.

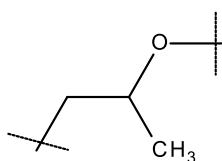
El componente c) (dispersante) de la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



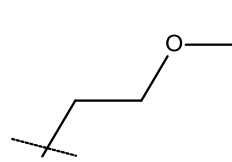
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

15 A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO-) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de 20 propilenglicol (PO-), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO.



fórmula III-b



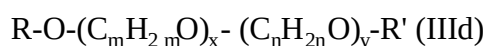
fórmula III-c

Ejemplos de “compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol” son:

Nombre comercial	Fabricante
Antarox B/848	Solvay
Antarox BL-470	Solvay
Antarox BL-480	Solvay
Atlas G 5000	Croda
Atlas G 5002	Croda

Emulsogen 3510	Clariant
Emulsogen EP 4901	Clariant
Etilan NS 500 K	Akzo Nobel
Etilan NS 500 LQ	Akzo Nobel
Etilan NS 505 K	Akzo Nobel
Lucramul AG 411	Levaco
Synergen 848	Clariant
Termul 5429	Huntsman
Tergitol XD	Dow
Toximul 8320	Stepan
Toximul 8325	Stepan
Ultraric 5000	Oxiteno

y los compuestos de la fórmula general (IIIId)



5 en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

10 x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

15 En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₁ a C₅ lineal un radical metilo, un radical etilo, un radical n-propilo, un radical n-butilo o un radical n-pentilo.

En el contexto de la presente invención, se entiende por radical alquilo C₃ o C₄ ramificado un radical isopropilo, un radical isobutilo o un radical terc-butilo.

20 En una modalidad preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo formado por un radical metilo, un radical n-butilo e hidrógeno.

En una modalidad aún más preferida, los radicales R y R' se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un radical n-butilo e hidrógeno.

Con respecto a la disposición de las unidades de polietileno y polipropileno,

- 5 (a) m puede asumir el valor de 2 y n el valor de 3;
 (b) o m el valor de 3 y n el valor de 2.

Se da preferencia a la configuración (b) con $m = 3$ y $n = 2$.

Se da una preferencia muy particular a los compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol

- 10 de la fórmula (IIId) en la que

m es 3,

n es 2,

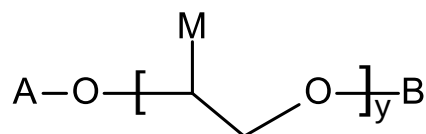
x es 5 a 80,

y es 5 a 80,

- 15 R es n-butilo o hidrógeno y

R' es hidrógeno.

El disolvente f) usado con la combinación de adyuvantes se selecciona preferiblemente de compuestos representados por la fórmula 4, en donde



20

fórmula 4

y = 1-3

A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

25

Aún más preferiblemente, f) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

y = 1-3

A, B = H, o Metilo

M = H, o Metilo

Más preferiblemente, f) se selecciona de los compuestos representados por la fórmula 4, en donde

5 y = 1-2

si A = H, entonces B = Metilo, y si A = Metilo, entonces B = H

M = H, o Metilo

10 Una modalidad preferida de la invención son combinaciones de adyuvantes que tienen una relación (basada en cada caso en la masa) de b) a c) de 3:1 a 1:3, preferiblemente de 2:1 a 1:2 y más preferiblemente de 1,3:1 a 1:1,3.

La proporción de la combinación de adyuvantes basada en el peso de la formulación general es preferiblemente

15

b) 1-40% en peso

c) 1-40% en peso,

más preferiblemente

20 b) 5-35% en peso

c) 5-35% en peso, y

aún más preferiblemente

b) 15-30% en peso

25 c) 10-30% en peso.

La tasa de aplicación de las formulaciones según la invención se puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio. Está guiado por los respectivos ingredientes activos y por el contenido de los mismos en las composiciones. El volumen de aplicación de las formulaciones
30 según la invención en soluciones de pulverización acuosa también puede variar en un rango

relativamente amplio, lo que significa que el volumen de pulverización aplicable puede variar de 10 a 500 l/ha.

Con la ayuda de las composiciones según la invención, las mezclas de ingredientes activos insecticidas se pueden aplicar de manera especialmente ventajosa sobre plantas y/o su hábitat.

- 5 Las composiciones según la invención pueden usarse para tratar todas las plantas y partes de las plantas. Se entiende que las plantas en este contexto incluyen todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como las plantas silvestres o plantas de cultivo deseadas y no deseadas (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos convencionales de mejoramiento y optimización o mediante
- 10 métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos métodos, incluidas las plantas transgénicas y los cultivares de plantas que se pueden proteger o no mediante derechos de obtentor. Se debe entender que partes de las plantas significan todas las partes y órganos de las plantas por encima y por debajo del suelo, tales como brote, hojas, flores y raíces, por ejemplo, hojas, acículas, tallos, flores, cuerpos frutíferos, frutos y semillas, y también tubérculos, raíces y
- 15 rizomas. Las partes de la planta también incluyen material recolectado y material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo, esquejes, tubérculos, rizomas, brotes y semillas.

Preferiblemente, las formulaciones según la invención se utilizan mediante aplicación por pulverización contra plagas animales de las siguientes familias de plagas:

- Se da preferencia de la familia de los pulgones lanudos (*Pemphigidae*) a: *Eriosoma spp.*,
20 *Pemphigus spp.*, en cultivos tales como, por ejemplo, cítricos, pomáceos, fruta de hueso, hortalizas de hoja, hortalizas de raíz y tubérculo y plantas ornamentales.

Se da preferencia de la familia de los piojos de la uva (*Phylloxeridae*) a: *Phylloxera spp.* en vides, frutos secos, cítricos.

- Se da preferencia de la familia de los piojos de plantas saltarinas (*Psyllidae*) a: *Psylla spp.*,
25 *Paratrioza spp.*, *Tenalaphara spp.*, *Diaphorina spp.*, *Trioza spp.*, en cultivos como, por ejemplo, pomáceas, frutas de hueso, cítricos, hortalizas, patatas, en cultivos tropicales.

- Se da preferencia de la familia de las escamas blandas (*Coccidae*) a: *Ceroplastes spp.*, *Drosicha spp.*, *Pulvinaria spp.*, *Protopulminaria spp.*, *Saissetia spp.*, *Coccus spp.*, en cultivos perennes como, por ejemplo, cítricos, pomáceas, frutas de hueso, aceitunas, vides, café, té, cultivos
- 30 tropicales, plantas ornamentales, hortalizas.

Se da preferencia de la familia de las escamas acorazadas (*Diaspididae*) a: *Quadraspidotus spp.*, *Aonidiella spp.*, *Lepidosaphes spp.*, *Aspidiotus spp.*, *Aspis spp.*, *Diaspis spp.*, *Parlatoria spp.*, *Pseudaulacaspis spp.*, *Unaspis spp.*, *Pinnaspis spp.*, *Selenaspis spp.*, por ejemplo, cítricos, pomáceas, frutas de hueso, almendras, pistachos, nueces, aceitunas, té, plantas ornamentales, vides, cultivos tropicales.

Se da preferencia de la familia de las escamas (*Ortheziidae*) a: *Orthezia spp.* en cítricos, pomáceas, frutos de hueso.

Se da preferencia de la familia de las cochinillas (*Pseudococcidae*) a: *Pericerga*, *Pseudococcus spp.*, *Planococcus spp.*, *Dysmicoccus spp.*, en cultivos como, por ejemplo, cítricos, frutas de hueso y pomáceas, té, vides, hortalizas, plantas ornamentales y cultivos tropicales.

Además, se da preferencia de la familia de las moscas blancas (*Aleyrodidae*) a: *Bemisia tabaci*, *Bemisia argentifolii*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aleurothrixus floccosus*, *Aleurodes spp.*, *Dialeurodes spp.*, *Parabemisia myricae* en cultivos como, por ejemplo, hortalizas, melones, patatas, tabaco, frutos rojos, cítricos, plantas ornamentales, algodón, soja y cultivos tropicales.

Además, de la familia de los pulgones (*Aphidae*) se da preferencia a:

Myzus spp. en tabaco, frutas de hueso, frutos rojos, hortalizas de frutas, hortalizas de hoja, hortalizas de raíz y tubérculos, melones, patatas, plantas ornamentales, especias,

Acyrtosiphon onobrychis en hortalizas,

Aphis spp. en tabaco, cítricos, pomáceas, frutas de hueso, melones, fresas, frutos rojos, hortalizas de frutas, hortalizas de hoja, hortalizas de tubérculos, tallo y raíz, plantas ornamentales, patatas, calabazas, especias,

Rhodobium porosum en fresas,

Nasonovia ribisnigri en hortalizas de hoja,

Macrosiphum spp. en plantas ornamentales, patatas, hortalizas de hoja y hortalizas de frutas, fresas,

Phorodon humuli en lúpulo,

Brevicoryne brassicae en hortalizas de hoja,

Toxoptera spp. en cítricos, frutas de hueso, almendras, frutos secos, especias,

Aulacorthum spp. en cítricos, patatas, hortalizas de frutas y hortalizas de hoja,

Anuraphis cardui en hortalizas,

Brachycaudus helycrisii en girasoles,

- 5 *Acyrtosiphon onobrychis* en hortalizas.

Asimismo, se da preferencia de la familia de los tripsidos (*Thripidae*) a: *Anaphothrips spp.*, *Baliothrips spp.*, *Caliothrips spp.*, *Frankliniella spp.*, *Heliothrips spp.*, *Hercinothrips spp.*, *Rhipiphorothrips spp.*, *Scirtothrips spp.*, *Kakothrips spp.*, *Selenothrips spp.* y *Thrips spp.*, en cultivos tales como, por ejemplo, frutas, algodón, vides, té, nueces, cultivos tropicales, plantas ornamentales, coníferas, tabaco, especias, hortalizas, frutos rojos, melones, cítricos y patatas.

10

Además, las familias de las moscas minadoras (*Agromyzidae*) y moscas del gusano de la raíz (*Anthomyiidae*) prefieren: *Agromyza spp.*, *Amauromyza spp.*, *Atherigona spp.*, *Chlorops spp.*, *Liriomyza spp.*, *Oscinella spp.*, *Pegomyia spp.* en cultivos como, por ejemplo, hortalizas, melones, patatas, frutos secos, plantas ornamentales.

15

De las familias de hemípteros (*Cicadellidae*) y fulgoromorfos (*Delphacidae*) se da preferencia a: *Circulifer spp.*, *Dalbus spp.*, *Empoasca spp.*, *Erythroneura spp.*, *Homalodisca spp.*, *Iodioscopus spp.*, *Laodelphax spp.*, *Nephotettix spp.*, *Nilaparvata spp.*, *Oncometopia spp.*, *Sogatella spp.*, en cultivos como, ejemplo, cítricos, frutas, vides, patatas, hortalizas, plantas ornamentales, coníferas, melones, frutos rojos, té, frutos secos, arroz y cultivos tropicales.

20

De la familia de las polillas minadoras (*Gracillariidae*) se da preferencia a:

Caloptilia spp., *Gracillaria spp.*, *Lithocolletis spp.*, *Leucoptera spp.*, *Phtorimaea spp.*, *Phyllocnistis spp.* en cultivos como pomáceas, frutas de hueso, vides, nueces, cítricos, coníferas, patatas, café.

De la familia de los mosquitos cecidómido (*Cecidomyiidae*) se da preferencia a:

25

Contarinia spp., *Dasineura spp.*, *Diplosis spp.*, *Prodiplosis spp.*, *Thecodiplosis spp.*, *Sitodiplosis spp.*, *Haplodiplosis spp.* en cultivos como cítricos, pomáceas, frutas de hueso, hortalizas, patatas, especias, frutos rojos, coníferas, lúpulo.

Asimismo, de la familia de las moscas de la fruta (*Tephritidae*) se da preferencia a:

Anastrepha spp., *Ceratitis spp.*, *Dacus spp.*, *Rhagoletis spp.* en cultivos como hortalizas, frutos rojos, melones, pomáceas y frutos de hueso, plantas ornamentales, patatas, vides, cultivos tropicales, cítricos, aceitunas.

Además, se da preferencia a los ácaros de las familias de las arañas rojas (*Tetranychidae*) y los
5 ácaros de las agallas (*Eriophyidae*):

Tetranychus spp., *Panonychus spp.*, *Aculops spp.* en cultivos como hortalizas, patatas, plantas ornamentales, cítricos, vides, coníferas.

El tratamiento inventivo de las plantas y partes de las plantas con las composiciones según la invención se efectúa directamente o al permitir que las composiciones actúen sobre su entorno,
10 ambiente o espacio de almacenamiento mediante los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo, por empapado, inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, pintura y, en el caso del material de propagación, en particular en el caso de semillas, también mediante la aplicación de uno o más recubrimientos.

Preferiblemente, la planta a tratar se selecciona del grupo que consiste en algodón, soja, tabaco,
15 hortalizas, especias, plantas ornamentales, coníferas, plantas cítricas, frutas, cultivos tropicales, nueces y vides.

Preferiblemente, la composición según la invención actúa contra plagas de las familias de los pulgones lanudos, piojos de la uva, piojos de las plantas saltarinas, escamas blandas, escamas acorazadas, escamas, cochinillas, moscas blancas, pulgones, trípodos, hemípteros, fulgoromorfos,
20 moscas minadoras, mosquitos cecidómidos, moscas de la fruta, polillas minadoras, arañas rojas, ácaros de las agallas.

También se ha encontrado que las composiciones según la invención pueden producirse mediante un proceso que tiene las etapas de:

1) mezclar los ingredientes (a) a (g) con homogeneización posterior y trituración de perlas. El
25 equipo relevante para la homogeneización y trituración de perlas se conoce por los expertos en la técnica.

Este proceso también forma parte del objetivo de la invención.

Finalmente, se ha encontrado que las composiciones según la invención son muy adecuadas para la aplicación de los principios agroquímicos activos presentes a las plantas y/o su hábitat. Este

proceso también forma parte del objetivo de la invención. Los ejemplos que siguen ilustran el objetivo de la invención sin limitarlo.

Materiales utilizados en los ejemplos:

Nombre comercial	CAS No.	Fabricante/Proveedor	Nombre Químico
Geropon T/36	37199-81-8	Solvay	Sal sódica de polímero de anhídrido maleico 2,4,4-trimetilpenteno
Morwet D-425	68425-94-5	Akzo Nobel	Sulfonato de formaldehído de naftaleno condensado, sal de sodio
Soprophor 3D33	90093-37-1	Solvay	2,4,6-Tris(1-feniletíl)fenol polioxietileno-(16EO)-fosfato
Soprophor FLK	99734-09-5	Solvay	Sal de potasio de 2,4,6-tris(1-feniletíl)fenol fosfato-polioxietileno-(16EO)
Rhodacal 60 BE	26264-06-2	Solvay	60% de dodecílbenzenosulfonato de calcio en 2-etilhexanol
Borresperse NA	8061-51-6	Borregard	Ácido lignosulfónico, sal de sodio
Emulsogen EL 400	61791-12-6	Clariant	Aceite de recino, etoxilado
SAG 1572	63148-62-9	Momentive	Dimetilsiloxano y silicona
Antarox B/848	9038-95-3	Solvay	Etoxilato de propoxilato de alquilo MW 2600, 48% EO
Lucramul HOT 5902	64366-70-7	Levaco	2-Etilhexanol propileno-etileno glicol éter
Atlas G5002L	n/a	Croda	Oxirano, metil-, polímero con oxirano, monobutil éter
Aerosil 380	112945-52-5	Evonik	Sílice pirogénica amorfa/Dióxido de silicio, obtenido de manera química
Aerosil R812S	68909-20-6	Evonik	Sílice pirogénica amorfa parcialmente hidrofobizada
Aerosil R805	92797-60-9	Evonik	Silano, trimetoxioctilo-, producto de hidrólisis con dióxido de silicio
Aerosil R972	68611-44-9	Evonik	Silano, diclorodimetil-, productos de reacción con sílice
Aerosil R106	68583-49-3	Evonik	Ciclotetrasiloxan, Octametil-, Reaktionsprodukte mit Siliciumdioxid
Aerosil R202	67762-90-7	Evonik	Productos de reacción de dimetil siloxanos y siliconas con sílice
Hidrogenofosfato de diamonio (DAHP)	7783-28-0	varios	(NH ₄) ₂ HPO ₄
Sulfato de amonio (AMS)	7783-20-2	varios	(NH ₄) ₂ SO ₄

Nombre comercial	CAS No.	Fabricante/Proveedor	Nombre Químico
Glicerol	56-81-5	varios	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$
1,2-Propilenglicol	57-55-6 (racemato) 4254-15-3 (S.-enantiómero)	varios	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OH})$
Dipropilenglicol	4254-14-2 (R.-enantiómero) 25265-71-8 (mezcla de isómeros)	varios	$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$

Pruebas y métodos utilizados en los ejemplos

La evaluación de las características de la formulación se realiza de manera análoga a la norma DIN 10964 “Análisis sensorial - Prueba descriptiva simple”. Para este fin, las muestras a examinar se examinan visualmente y, si es necesario, por medio de agitación e inclinación, para determinar la forma, el estado de la materia y el color y otras peculiaridades (especialmente, por ejemplo, grumos, apelmazamiento, formación de sedimentos, espesamiento posterior, marmoleado del sedimento, etc.).

La viscosidad rotacional se mide de acuerdo con CIPAC MT 192. Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren viscosidades de rango medio para permitir el vaciado y la limpieza convenientes de las botellas.

La reología se midió utilizando un reómetro Bohlin Gemini. La medición de G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) y ángulo de fase se miden a diferentes frecuencias (entre 0,01-5 Hz) a temperatura ambiente utilizando una rutina de barrido de frecuencia con control de tensión o deformación por éter. Las cifras reportadas se tomaron a 0,5 Hz / 20 °C. Generalmente, las personas familiarizadas con la técnica aceptan que los ángulos de fase pequeños y las cifras grandes para G' ($>G''$) indican una alta probabilidad de formulaciones estables, mientras que los ángulos de fase grandes y las cifras pequeñas para G' ($<G''$) indican una alta probabilidad para formulaciones menos estables.

El tamaño de partícula se determina por difracción láser según CIPAC MT 187 Malvern Mastersizer, medio: propilenglicol) o usando un microscopio óptico (40 aumentos). Se espera que las formulaciones estables y convenientes contengan partículas pequeñas para garantizar tanto una buena estabilidad de almacenamiento en concentrado como una buena estabilidad de suspensión en dilución acuosa.

La aglomeración se determina bien sea mediante el uso de un microscopio óptico (40 aumentos). Se espera que las formulaciones estables y convenientes contengan no aglomerados para garantizar tanto una buena estabilidad de almacenamiento en concentrado como una buena estabilidad de suspensión en dilución acuosa.

La estabilidad de la suspensión se evalúa siguiendo un método simplificado según CIPAC MT 180 y se mide en una dilución acuosa al 2% en agua CIPAC C o CIPAC D y se determina después de 1 hora de reposo. Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren poca o

ninguna formación de sedimentos en el fondo del recipiente de prueba para asegurar una aplicación homogénea de la solución de rociado.

Las pruebas de estabilidad en almacenamiento se realizan durante un número determinado de semanas (w) a diferentes temperaturas, como 0 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 54 °C o ciclos de congelación y descongelación (= TW; cambio de temperatura constante de -15 °C a +30 °C y viceversa en una semana).

La redispersabilidad de las muestras se determina cualitativamente agitando las muestras con la evaluación posterior de la base del recipiente de muestras.

La separación de fases directamente después del almacenamiento se notifica como fracción de sedimento y se calcula a partir del cociente H1 [nivel de la capa de interfaz entre la fase de sedimento y el sobrenadante] dividido por H0 [altura total de llenado de la muestra] o, como en el presente caso, como fracción de sobrenadante:

$$\text{Fracción de sedimento} = (H1/H0) * 100 [\%] \text{ o}$$

$$\text{Fracción de sobrenadante} = 100 - \text{contenido de sedimento} [\%]$$

Se espera que las formulaciones estables y convenientes muestren poca o ninguna separación de fases durante el almacenamiento a temperaturas elevadas durante un período de tiempo prolongado y se vuelvan a homogeneizar fácilmente. La marcada separación de fases después de un corto tiempo de almacenamiento indica una estabilidad de almacenamiento limitada y una tendencia significativa a la formación de sedimentos que se dispersan con dificultad, si es que se dispersan, durante el almacenamiento.

25 **Ejemplo I**

Todos los constituyentes de la formulación según los experimentos descritos en la Tabla Ia-c se combinan en una botella con tapón de rosca de 25 ml PE, y se agregaron 10 g de perlas de vidrio (tamaño 1-1,25 mm). La botella se cierra, se sujeta en un aparato agitador (Retsch MM301) y se trata a 30 Hz durante 40 minutos; en el transcurso de esto, las muestras se calientan. Una vez transcurrido el tiempo, las muestras se enfrían a temperatura ambiente y se evalúa la consistencia de la formulación. Posteriormente, por medio de un microscopio (microscopio de luz transmitida Zeiss, aumento de 40 veces), se determina el tamaño de partícula mediante dispersión láser y se evalúan las propiedades de la dispersión. Un tamaño de partícula muy pequeño indica una buena triturabilidad, mientras que la presencia de aglomerados es un signo de malas características de dispersión.

Tabla 1 (cifras en % por peso)

Ejemplo No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14
I-2	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
SAG 1572	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
DAHP [% p/p]	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00			
AMS [% p/p]												20,00	20,00	20,00
Geropon T36	1,00	5,00								1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Morwet D-425			5,00							1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Soprophor 3D33				5,00										
Soprophor FLK					5,00									
Rhodacal 60 BE						5,00								
Borresperse NA							5,00							
Emulsogen EL 400								5,00						
Antarox B/848	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00			20,00		
Atlas G5002L										20,00			20,00	
Lucramul HOT 5902											20,00			20,00
Éter Monometílico de Dipropilenglicol (Dowanol DPM)	56,90	52,90	52,90	52,90	52,90	52,90	52,90	52,90	57,90	55,90	55,90	55,90	55,90	55,90
Concentrado	fluido	fluido	fluido	fluido	fluido	altame nte viscoso	fluido	fluido	altam ente visco so	fluido	fluido	fluido	fluido	fluido
Tamaño de partícula [d90/50, µm]	3,9/1, 5	3,0/1, 5	5,6/2, 3	51/2,6	10/3,7	no posible	6,8/2,2	425/14	no posib le	314/4, 7	3,8/1,7	2,2/1,1	3,3/1,6	2,4/1,0
Aglomerados [si/no]	si	no	si	si	si	si	no	si	si	no	alguno s	no	no	no

Evaluación de los experimentos:

Las formulaciones basadas en I-2, sal de amonio y Dowanol DPM con diferentes cantidades de tensioactivos (experimento 1-1, 1-2) muestran una triturabilidad básica de las sales de amonio respectivas y de I-2 bajo las condiciones experimentales especificadas, pero se observa aglomeración significativa de los cristales de sal en el concentrado en el microscopio, a menos que el tensioactivo suficiente ($>1\%$) este presente en la formulación, lo que significa que las partículas individuales se dispersan de forma muy inadecuada, si es que se dispersan, en la fase líquida. Solamente ciertos tensioactivos son capaces de dispersar adecuadamente la sal de amonio y I-2 (p. ej., 1-2, 1-7), y los etoxilatos de propoxilato de alquilo no son capaces de hacerlo por sí solos, como puede verse por la naturaleza altamente viscosa de la muestra molida únicamente con Antarox B/848 (1-9), así como la presencia de los aglomerados.

Más eficaz y sorprendente es la combinación de dos tensioactivos diferentes en pequeñas cantidades (experimentos 1-10 a 1-14). Esta combinación (Geropon T-36 y Morwet D-425) es particularmente sorprendente porque el 1,00 % de cada tensioactivo es más eficaz para moler y estabilizar DAHP o AMS que el 5,00 % de cada uno de los tensioactivos solos.

Ejemplo II

Con el fin de probar espesantes y portadores adecuados en presencia de auxiliares de dispersión adecuados, todos los componentes de la formulación, como se especifica en la Tabla 2, en la Tabla 3 y en la Tabla 4, se combinan y trituran mediante uno de los métodos mencionados a continuación:

- 1) Los componentes de la formulación se homogeneizan con un molino coloidal, y, posteriormente, se muelen en un molino de perlas (o de bolas) (Dispermat SL50, 80 % de perlas(bolas) de 2 mm, 4000 rpm, molienda con circulación durante 40 min). Una vez transcurrido el tiempo, las muestras se enfrían a temperatura ambiente y se evalúan las propiedades reológicas de la formulación.
- 2) Los componentes de la formulación se mezclan en una botella, que luego se cierra, se sujeta en un aparato agitador (Retsch MM301) y se tratan a 30 Hz durante 40 minutos; en el transcurso de esto, las muestras se calientan. Una vez transcurrido el tiempo, las

muestras se enfrían a temperatura ambiente y se evalúan las propiedades reológicas de la formulación.

5 Las propiedades reológicas de la formulación se evaluaron con un reómetro Gemini (Bohlin Instruments). La medición de G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) y el ángulo de fase se miden a diferentes frecuencias (entre 0,01 y 5 Hz) a temperatura ambiente utilizando una rutina de barrido de frecuencia con control de deformación o tensión. La evaluación de la viscosidad se realiza a temperatura ambiente según el método CIPAC MT192; “Viscosidad de Líquidos por Viscosimetría Rotacional”.

Tabla 2 (cifras en % por peso)

Ejemplo No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
I-2	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
SAG 1572	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
DAHP	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Geropon T36	1,00	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Morwet D-425	1,00	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Antarox B/848	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Aerosil 380	4,00					
Aerosil R812S		4,00				
Aerosil R805			4,00			
Aerosil R972				4,00		
Aerosil R106					4,00	
Aerosil R 202						4,00
Glicol de propileno	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Éter Monometílico de Dipropilenglicol (Dowanol DPM)	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%
Viscosidad dinámica @ a tasa de corte 24/s, 108/s (mPas) a temperatura ambiente	1552/573	665/398	2622/921	1104/365	955/304	Sin posibilidad de moler debido a viscosidad muy alta
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	182	440	133	39	11	
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	288	238	234	48	18	
Ángulo de fase @ a 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente	58	28	60	51	60	

Evaluación de los experimentos en la Tabla 2:

Las formulaciones que usan Aerosil R812 S (Ejemplo No. 2-2) son las únicas con un ángulo de fase bajo, lo que demuestra que estas formulaciones tienen un carácter elástico mucho mayor y, por lo tanto, se espera que sean más estables con respecto a la estabilidad de la sedimentación.

- 5 Además, la estabilidad de sedimentación del ejemplo 2-2 viene sin la alta viscosidad observada para los otros ejemplos, que tienen viscosidades dinámicas mucho más altas que el ejemplo 2-2 a la baja tasa de cizallamiento 1/24.

Tabla 3 (cifras en % por peso)

Ejemplo No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11
I-2	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
SAG 1572	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
DAHP	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Geropon T36	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Morwet D-425	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Antarox B/848	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Aerosil R812S	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Glicol de propileno	5,00			15,00	15,00			15,00		15,00	15,00
Dipropilenglicol		10,00									
Glicerina			10,00								
Éter Monometílico de Dipropilenglicol (Dowanol DPM)	al 100%	al 100%	al 100%								
1-metoxi-2-propanol (Dowanol PM)				al 100%							
Éter Monometílico de Dietilenglicol (Metil Carbitol)					al 100%						
PEG 400						al 100%					al 100%
Éter Monometílico de							al 100%	al 100%			

Ejemplo No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	3-11
tripropilenglicol (Dowanol TPM)											
Éter monopropílico de dipropilenglicol (Dowanol DPNP)									al 100%	al 100%	
Viscosidad dinámica @ tasa de cizallamiento 24/s, 108/s (mPas) a temperatura ambiente	382/246	634/347	1314 (@20/s)/537(@100/s)	440/24 8	932(@20/s)/396(@100 /s)	4087/130 4	128/12 5	288/23 1	95/90	244/18 7	114/73
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	75	50	405	174	258	7121	0,06	9	0,5	14	94
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	32	25	96	60	83	12820	0,49	7	0,7	9	39
Ángulo de fase @ a 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente	23	26	13	19	18	61	82	39	52	34	23

Evaluación de los experimentos en la Tabla 3:

Todas las formulaciones que usan monometil éter de dipropilenglicol (Ejemplos 3-1, 3-2, 3-3) muestran muy buenas propiedades reológicas, a saber, alta elasticidad (bajo ángulo de fase $<30^\circ$) y propiedades de adelgazamiento por cizallamiento. Las formulaciones que contienen propilenglicol (Ejemplo 3-1) o dipropilenglicol (Ejemplo 3-2) también tienen una viscosidad relativamente baja a bajas tasas de cizallamiento (<700 mPas a 24/s). Otros portadores tales como 1-metoxi-2-propanol (Exp. 3-4) o éter monometílico de dietilenglicol (Exp. 3-5) dan también formulaciones con bajos ángulos de fase y en el caso de Exp. 3-4 viscosidades relativamente bajas a tasas de cizallamiento bajas. PEG 400 no produce formulaciones procesables debido a una viscosidad muy alta (Expt. 3-6), pero esto se puede mejorar mediante la adición de algo de propilenglicol (Expt. 3-11), por lo que la formulación se vuelve mucho más elástica (ángulo de fase 23° a 0,5 Hz) y mucho más tratable en términos de viscosidad (114 mPas a 24 Hz). Ni el éter monometílico de tripropilenglicol (Expt. 3-7) ni el éter monopropílico de dipropilenglicol (Expt. 3-9) inducen suficiente elasticidad en la formulación como para esperar un producto estable frente a la sedimentación. Esto se puede ver en el ángulo de fase muy alto ($>45^\circ$) de las formulaciones, lo que indica un comportamiento predominantemente viscoso. Aun así, ambas formulaciones se pueden convertir en predominantemente elásticas (ángulo de fase $<45^\circ$) mediante la adición de propilenglicol: Expts. 3,8 & 3,10, ángulos de fase @0,5Hz 39° & 34° respectivamente.

20 **Tabla 4** (cifras en % por peso)

Ejemplo No.	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
I-2	1,20	4,80	9,60	2,40	2,40
SAG 1572	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
DAHP	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Geropon T36	1,00	0,81	0,81	2,50	0,50
Morwet D-425	1,00	0,81	0,81	2,50	0,50
Antarox B/848	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Aerosil R812S	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Glicol de propileno	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Éter Monometílico de Dipropilenglicol (Dowanol DPM)	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%
Viscosidad dinámica @ tasa de cizallamiento 24/s, 120/s (mPas) a temperatura ambiente	1267/500	2112/770	2415/1015	1002/55	631/334

G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	13858	1044	1681	177	249
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente	5218	111	16	249	73
Ángulo de fase @ a 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente	21	6	0,5	55	16

Evaluación de los experimentos en la Tabla 4:

Las formulaciones según la invención se pueden fabricar con diferentes cantidades de ingrediente activo sin perder sus propiedades reológicas satisfactorias. De hecho, todos los ejemplos de formulación 4-1, 4-2, 4-3 conservan propiedades reológicas elásticas (ángulo de fase <30°) mientras muestran un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento. Además, no es necesario el uso de altas cantidades de tensioactivos para controlar el comportamiento reológico de las formulaciones, como se puede ver en las propiedades del ejemplo de formulación 4-4, que muestra un ángulo de fase alto (>45°) debido a la alta concentración de los dispersantes Gerocon T-36 y Morwet D-425. Como puede verse en el ejemplo de formulación 4-5, las concentraciones de tensioactivos en el rango del 0,5 % son compatibles con una alta elasticidad de la formulación (ángulo de fase 16°) y un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento.

Ejemplo III

Con el propósito de probar la estabilidad a largo plazo de las formulaciones más adecuadas, se combinan espesantes adecuados en presencia de auxiliares de dispersión adecuados como se especifica en la Tabla 5 y se muelen mediante uno de los métodos mencionados a continuación:

- 1) Los componentes de la formulación se homogeneizan con un molino coloidal y, posteriormente, se muelen en un molino de perlas (Dispermat SL50, 80 % de perlas de 2 mm, 4000 rpm, molienda con circulación durante 40 min). Una vez transcurrido el tiempo, las muestras se enfrían a temperatura ambiente y se evalúan las propiedades reológicas de la formulación.
- 2) Los componentes de la formulación se mezclan en una botella, que luego se cierra, se sujeta en un aparato agitador (Retsch MM301) y se tratan a 30 Hz durante 40 minutos; en el transcurso de esto, las muestras se calientan. Una vez transcurrido el tiempo, las

muestras se enfrían a temperatura ambiente y se evalúan las propiedades reológicas de la formulación.

Posteriormente, se realiza una prueba de almacenamiento a temperatura elevada y luego se realiza
5 una evaluación cualitativa/cuantitativa de apariencia, separación de fases, propiedades reológicas y estabilidad de la dispersión después del almacenamiento (por ejemplo, viscosidad), concentración de ingrediente activo.

La evaluación de la apariencia se realiza de manera análoga a DIN 10964 “Análisis sensorial -
10 Prueba descriptiva simple”. Para este fin, las muestras a examinar se examinan visualmente y, si es necesario, por medio de agitación e inclinación, para determinar la forma, el estado de la materia y el color y otras peculiaridades (especialmente, por ejemplo, grumos, apelmazamiento, formación de sedimentos, espesamiento posterior, marmoleado del sedimento, etc.).

15 La separación de fases directamente después del almacenamiento se informa como contenido de sedimento y se calcula a partir del cociente $H1$ [nivel de la capa de interfaz entre la fase de sedimento y el sobrenadante] dividido por $H0$ [altura total de llenado de la muestra], o como se hace aquí por el contenido de sobrenadante:

$$\begin{aligned} 20 \quad \text{Contenido de sedimentos} &= (H1/H0) * 100 [\%] \text{ o} \\ \text{Contenido de sobrenadante} &= 100 - \text{contenido de sedimento} [\%] \end{aligned}$$

Las propiedades reológicas de la formulación se evaluaron con un reómetro Gemini (Bohlin Instruments). La medición de G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) y ángulo de fase se
25 miden a diferentes frecuencias (entre 0,01-5 Hz) a temperatura ambiente utilizando una rutina de barrido de frecuencia con control de tensión o deformación por éter. La evaluación de la viscosidad se realiza a temperatura ambiente según el método CIPAC MT192; “Viscosidad de Líquidos por Viscosimetría Rotacional”.

La estabilidad de la dispersión en dilución acuosa al 2% se determina analizando la cantidad de
30 residuo depositado después de un tiempo determinado según el Método CIPAC MT 180 “Estabilidad de la dispersión de suspo-emulsiones”

-64-

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
I-2	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
Geropon T36	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Morwet D-425	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Antarox B/848	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
DAHP	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
SAG 1572	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Bentone 34	-	-	4,00	-	-
Bentone 38	-	-	-	4,00	-
Bentone LT	-	-	-	-	4,00
Aerosil R812S	4,00	4,00	-	-	-
Glicol de propileno	15,00	10,00	15,00	15,00	15,00
Éter Monometílico de Dipropilenglicol (Dowanol DPM)	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%	al 100%
Apariencia de concentrado					
Apariencia de concentrado	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida
Apariencia del Concentrado después de 2 semanas a 54 °C	-	-	Sólido, fluye después de agitar	Sólido, fluye después de agitar	Dispersión marrón claro fluida
Apariencia del Concentrado después de 4 semanas a	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida	Sólido, fluye después de agitar	Dispersión fluida muy espesa	Dispersión marrón claro fluida

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
temperatura ambiente					
Apariencia del Concentrado después de 4 semanas a 54 °C	Dispersión marrón claro fluida	Dispersión marrón claro fluida	-	-	-
Sinéresis/Separación de fases					
Sobrenadante después de 4W al 54 [%]	97 %	98%	-	-	-
Caracterización del sedimento tras almacenamiento a 54 °C durante 4W	Marrón claro	Marrón claro	-	-	-
Rehomogeneización después del almacenamiento a 54°C durante 4W	Bueno	Bueno	-	-	-
Sobrenadante tras 4W de almacenamiento a temperatura ambiente [%]	97 %	98%	-	-	-
Caracterización del sedimento tras almacenamiento a temperatura ambiente durante 4 w	Marrón claro	Marrón claro	-	-	-

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
Rehomogeneización después del almacenamiento a temperatura ambiente durante 4 w	Bueno	Bueno	-	-	-
Propiedades reológicas					
Viscosidad dinámica @ 24 1/s muestra fresca [mPa.s] a temperatura ambiente	1600	1508	890	1210	406
Viscosidad dinámica @ 108 1/s muestra fresca [mPa.s] a temperatura ambiente	597	585	437 (@121 1/s)	531 (@121 1/s)	309 (@121 1/s)
Viscosidad dinámica @ 24 1/s después de un almacenamiento de 2 W a 54 °C [mPa.s] a temperatura ambiente	-	-	1572	2321	-
Viscosidad dinámica @ 108 1/s después de un almacenamiento de 2 W a 54 °C [mPa.s] a	-	-	689 (@121 1/s)	919 (@121 1/s)	-

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
temperatura ambiente					
Viscosidad dinámica @ 24 1/s después de un almacenamiento de 4 W a 54 °C [mPa.s] a temperatura ambiente	363	293	-	-	-
Viscosidad dinámica @ 108 1/s después de un almacenamiento de 4 W a 54 °C [mPa.s] a temperatura ambiente	276	214	-	-	-
Viscosidad dinámica @ 24 1/s después de 4W de almacenamiento a temperatura ambiente [mPa.s] a temperatura ambiente	505	450	2326	3682	1693
Viscosidad dinámica @ 108 1/s después de 4W de almacenamiento a temperatura ambiente [mPa.s] a	323	293	934 (@121 1/s)	1334 (@121 1/s)	679 (@121 1/s)

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
temperatura ambiente					
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente, muestra fresca	30	6355	223	178	2,2
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente, muestra fresca	468	7387	68	49	3,2
Ángulo de fase @ 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente, muestra fresca	86	49	17	15	55
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente después de 2W de almacenamiento @ 54°C	-	-	940	1117	843
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente después de 2W de almacenamiento @ 54°C	-	-	83	94	21

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
Ángulo de fase @ 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente después de 4 semanas de almacenamiento @ 54°C	-	-	5	5	1
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente después de 4W de almacenamiento @ 54°C	15	6	-	-	-
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente después de 4W de almacenamiento @ 54°C	15	8	-	-	-
Ángulo de Fase @ 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente después de 4 semanas de almacenamiento @ 54°C	46	53	-	-	-
G' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura	155	76	1040	1460	801

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
ambiente después de 4 semanas de almacenamiento @ temperatura ambiente, muestra fresca					
G'' @ 0,5 Hz (Pa) a temperatura ambiente después de 4 semanas de almacenamiento @ temperatura ambiente, muestra fresca	63	50	79	277	27
Ángulo de Fase @ 0,5 Hz (°) a temperatura ambiente después de 4 semanas de almacenamiento a temperatura ambiente	22	33	4	11	2
Estabilidad de Dispersión (Formulación al 2%, Agua CIPAC C, temperatura ambiente)					
Estabilidad de dispersión después de 1h muestra fresca [ml]	0,05	0,05	7	3	1
Estabilidad de dispersión después	-	-	7	9	3

Tabla 5 (cifras en % por peso) Ejemplo No.	5-1	5-2	5-3 (ejemplo comparativo)	5-4 (ejemplo comparativo)	5-5 (ejemplo comparativo)
de 1h después de 2 semanas de almacenamiento @ 54°C [ml]					
Estabilidad de dispersión después de 1h después de 4 semanas de almacenamiento @ 54°C [ml]	0	0,05	-	-	-
Estabilidad de dispersión después de 1h después de 4 semanas de almacenamiento @ temperatura ambiente [ml]	0,1	0,1	8	5	2

Evaluación de los experimentos en la Tabla 5:

Usando cargas como Aerosil R812S y diferentes combinaciones de éter monometílico de propilenglicol/dipropilenglicol, es posible producir formulaciones estables con diferentes viscosidades (Recetas 5-1, 5-2). De hecho, ambas recetas son estables durante el almacenamiento y muestran una muy buena estabilidad de sedimentación. Después del almacenamiento de las formulaciones después de 4 semanas a temperatura ambiente o a 54°C, la separación de fases observada en ambos ejemplos 5-1 y 5-2 es muy pequeña.

Ambos ejemplos 5-1 y 5-2 desarrollan durante el almacenamiento a temperatura ambiente un comportamiento reológico considerablemente más elástico. Esto es visible ya que el ángulo de fase inicialmente alto se vuelve, después de 4 semanas a temperatura ambiente, sustancialmente más pequeño ($<35^\circ$). Un mayor comportamiento reológico elástico se traduce en una mayor estabilidad de la sedimentación. Particularmente beneficioso es que el ejemplo 5-1 se comporta de forma más elástica (y por tanto más estable) que el ejemplo 5-2 sin un aumento proporcional de la viscosidad.

Otro factor para determinar la estabilidad de la formulación es la estabilidad de dispersión de la formulación en dilución acuosa. Ambos ejemplos 5-1, 5-2 son dispersables en agua, y después del almacenamiento a temperatura ambiente o a 54°C en algunos casos la separación de fases de la formulación diluida es relativamente pequeña ($\leq 0,1$ ml).

El uso de cargas distintas del Aerosil R812S a base de sílice conduce a formulaciones con desventajas significativas. Esto se ejemplifica con los ejemplos comparativos 5-3, 5-4, 5-5 que hacen uso respectivamente de las cargas a base de organoarcilla Bentone 34, Bentone 38, Bentone LT. El uso de estas cargas de organoarcillas da como resultado en el caso de 5-3 y 5-4 en formulaciones con viscosidades muy altas, que aumentan durante el almacenamiento. El aumento de la viscosidad finalmente da como resultado que los ejemplos comparativos 5-3 y 5-4 se vuelvan sólidos en algún momento durante el almacenamiento, y solo puedan fluir después de una agitación vigorosa.

Además, el comportamiento de estabilidad de la dispersión de los ejemplos comparativos 5-3, 5-4, 5-5 es significativamente peor que el de los ejemplos según la invención 5-1 y 5-2. En efecto, 1 hora después de la dispersión en agua, los ejemplos comparativos han producido una gran

cantidad de sedimento, mientras que los ejemplos según la invención apenas han sedimentado material insoluble. Esta es una ventaja para los ejemplos según la invención porque, por ejemplo, los residuos insolubles producidos por los ejemplos comparativos, p. ej., pueden obstruir el equipo de aplicación o afectar negativamente la biodisponibilidad del ingrediente activo.

5

En conclusión, las cargas de sílice (ejemplos según la invención) y las cargas de organoarcillas (ejemplo comparativo) tienen propiedades técnicas diferentes, y los ejemplos según la invención tienen ventajas significativas en viscosidad y manejo, así como en la usabilidad de la formulación tras la dispersión en agua. Además, el uso de sílices pirogénicas conduce a formulaciones estables (separación de fases muy limitada durante el almacenamiento) sin la gran viscosidad medida para algunos de los ejemplos comparativos. Por lo tanto, el uso de cargas de sílice en los ejemplos según la invención de la Tabla 5 es una mejora con respecto a los ejemplos comparativos basados en cargas de organoarcilla de la Tabla 5.

10

Reivindicaciones

1. Composición que comprende:

a) al menos un ingrediente activo sólido a temperatura ambiente,

5 b) al menos una sal de amonio,

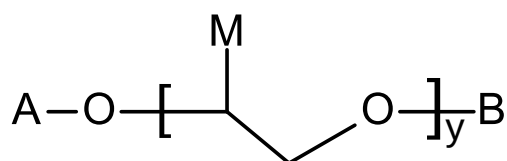
c) al menos un dispersante de la clase de los etoxilatos propoxilados de alquilo,

d) opcionalmente uno o más tensioactivos,

e) al menos una carga insoluble en agua,

f) al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula

10 4, en donde



fórmula 4

y = 1-9

A, B = H, o alquilo lineal

15 M = H, o alquilo

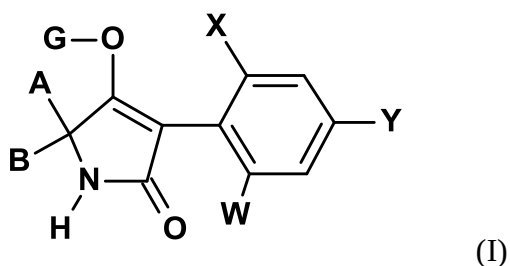
y

g) otros adyuvantes,

en donde el ingrediente activo a) es insoluble o solo ligeramente soluble en el disolvente
elegido f), y en donde e) se selecciona del grupo que consiste en silicatos naturales

20 modificados, minerales de silicato, silicatos sintéticos y sílices pirógenas, atapulgitas y
rellenos a base de polímeros sintéticos

2. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizada porque el componente d) es obligatorio.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque a) se selecciona del grupo de ingredientes insecticidas activos que tienen una solubilidad en el disolvente elegido f) de no más de 5 g/l, más preferiblemente no más de 4 g/l, aún más preferiblemente no más de 2,5 g/l y de manera especialmente preferible no más de 1 g/l.
4. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) se selecciona del grupo que comprende los insecticidas diamida, espinosinas (IRAC Grupo 5), mectinas (IRAC Grupo 6), etiprol, triflumurón, beta-ciflutrina, deltametrina y ácido tetrónico o derivados del ácido tetrámico (IRAC Grupo 23, incluidos los compuestos de las fórmulas I y II especificados a continuación.
5. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) se selecciona del grupo de los derivados del ácido tetrónico o del ácido tetrámico (IRAC Grupo 23), incluidos los compuestos de la fórmula I y II especificados a continuación.
6. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque a) es un derivado del ácido tetrámico de la fórmula (I)



en la cual

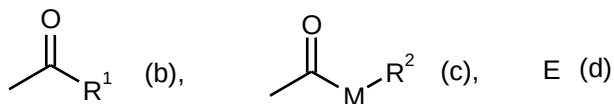
W e Y son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₄, cloro, bromo, yodo o flúor,

X es alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, cloro, bromo o yodo,

A, B y el átomo de carbono al que están unidos son cicloalquilo C₃-C₆ sustituido con un grupo alquilendioxi opcionalmente sustituido con alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄-alquilo

C₁-C₂ que forma un cetral de 5 o 6 miembros junto con el átomo de carbono al que está unido,

G es hidrógeno (a) o es uno de los grupos



5 en la cual

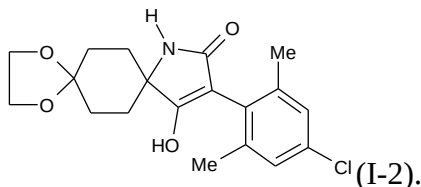
E es un ion metálico o un ion amonio,

M es oxígeno o azufre,

R₁ es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada,

R₂ es alquilo C₁-C₆ de cadena lineal o ramificada.

- 10 7. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el componente a) es un compuesto de la fórmula (I-2)



8. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque
b) se selecciona del grupo que consiste en carbonato amónico, hidrogenosulfato amónico,
15 sulfato amónico (AMS), hidrogenocarbonato amónico, carbonato amónico e
hidrogenofosfato diamónico (DAHP).
9. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque
c) se selecciona del grupo que comprende el compuesto alquilpolipropilenglicol-
polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



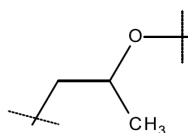
20

(III-a)

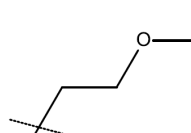
donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

5 A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

10 B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

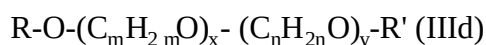


Formula III-b



Formula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



15 en la cual

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

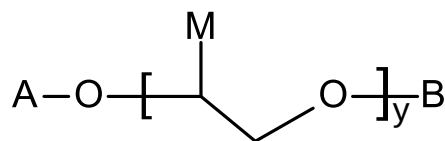
n es 2 o 3;

20 x es 5 a 150; y

y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3.

10. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque d) es un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en tipos de policarboxilato, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con alquilaromáticos, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con éter de ditolilo, sales de productos de condensación de formaldehído sulfatado con ciclohexanona y lignosulfonatos y sales de los mismos.
- 10 11. La composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque f) se selecciona entre un disolvente representado por la fórmula 4, en donde



fórmula 4

y = 1-3

15 A, B = H, o alquilo lineal

M = H, o alquilo

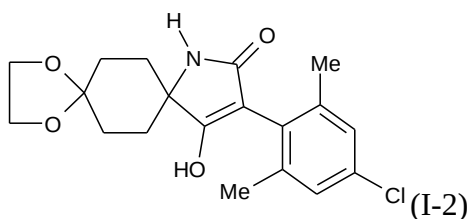
12. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los componentes están presentes como sigue:
- 20 a) 0,5-30% en peso
b) 1-40% en peso
c) 0,5-40% en peso
d) 0-10% en peso
e) 0,1-10% en peso
- 25 g) 0-20% en peso

f) a un litro.

13. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los componentes están presentes como sigue:

- 5 a) 1-20% en peso
 b) 5-35% en peso
 c) 5-35% en peso
 d) 0,3-8% en peso
 e) 0,5-10% en peso
 10 g) 1-20% en peso
 f) a un litro.

14. La composición según una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende
 a) compuesto que tiene la fórmula (I-2) que tiene la siguiente estructura:



- b) al menos una sal de amonio seleccionada del grupo que comprende sulfato de amonio (AMS) e hidrogenofosfato de diamonio (DAHP),
 c) al menos un dispersante seleccionado del grupo que comprende un compuesto de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (III-a)



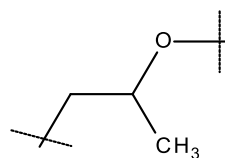
(III-a)

donde R es un fragmento C₁-C₄, preferiblemente un fragmento C₃-C₄, más preferiblemente un fragmento C₄,

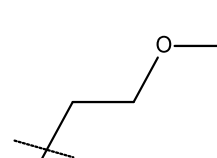
A es un fragmento de polipropilenglicol que consta de 10 a 40 unidades de óxido de propileno (PO) (fórmula III-b), preferiblemente de 15 a 35 unidades PO, más preferiblemente de 20 a 30 unidades PO,

25

B es un fragmento de polietilenglicol-polipropilenglicol copolimerizado aleatoriamente que consta de 10-50 unidades de óxido de etileno (EO) (fórmula III-c) junto con 0-10 unidades de propilenglicol (PO), preferiblemente que consta de 20-40 unidades EO junto con 0-8 unidades PO, más preferiblemente que consisten en 30-40 unidades EO junto con 0-5 unidades PO,

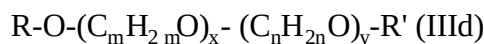


fórmula III-b



fórmula III-c

y compuestos de alquilpolipropilenglicol-polietilenglicol de la fórmula general (IIIId)



en el que los radicales e índices individuales tienen las siguientes definiciones:

R y R' son independientemente hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₅ lineal o un radical alquilo C₃ o C₄ ramificado;

m es 2 o 3;

n es 2 o 3;

x es 5 a 150; y

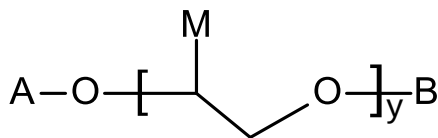
y es 5 a 150,

donde un radical n o m tiene el significado de 2 y el otro radical n o m tiene el significado de 3,

d) al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que comprende los tipos de policarboxilato,

e) al menos una carga seleccionada del grupo que comprende sílices pirogénicas y atapulgitas,

f) al menos un disolvente seleccionado a partir de compuestos representados por la fórmula 4, en donde

**fórmula 4**

y = 1-2

5 si A = H, entonces B = Metilo, y si A = Metilo, entonces B = H

M = H, o Metilo

g) otros adyuvantes.

15. El uso de una composición según una o más de las reivindicaciones 1 a 14 para combatir
10 insectos.

Formulación de insecticidas que comprenden solventes de glicol éter

Resumen

La invención se refiere a formulaciones de ingredientes activos insecticidas que comprenden al menos un ingrediente activo o una combinación de ingredientes activos en forma sólida que tienen buena estabilidad en almacenamiento a altas y bajas temperaturas y alta penetración del ingrediente activo, a un proceso para su producción y al uso de los mismos para la aplicación de los ingredientes activos presentes.

FIGURA 1:

Fig. 1: Patrón de difracción de rayos X de I-2 (Mod. A)

