

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 433**

51 Int. Cl.:

**A01N 37/42** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01P 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.05.2021 PCT/EP2021/063557**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2021 WO21239591**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.05.2021 E 21727470 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024 EP 4156931**

54 Título: **Nuevas composiciones de microemulsión de trinexapac-etil**

30 Prioridad:

**28.05.2020 EP 20177038**

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

**30.12.2024**

73 Titular/es:

**SYNGENTA CROP PROTECTION AG (100.00%)  
Rosentalstrasse 67  
4058 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**SOLANKI, RINA y  
BROQUET, JEAN-CHARLES**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 993 433 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

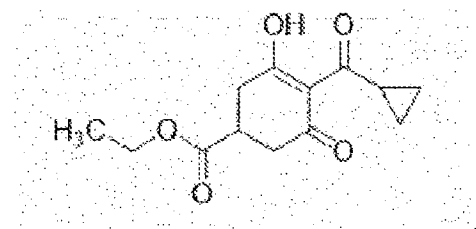
Nuevas composiciones de microemulsión de trinexapac-etil

**5 Campo Técnico**

La presente invención se refiere a una nueva composición de microemulsión de trinexapac-etil. Composiciones de este tipo son útiles en agricultura para regular el crecimiento de las plantas.

**10 Antecedentes**

Trinexapac-etil tiene la siguiente fórmula química:



15 Trinexapac-etil es un regulador y retardante sistémico del crecimiento de las plantas, que es absorbido por el follaje, translocado acropetal y basipetalmente en el floema y el xilema a los brotes en crecimiento. Trinexapac-etil reduce el crecimiento del tallo mediante la inhibición del alargamiento de los entrenudos. Trinexapac-etil se aplica particularmente en cereales tales como el trigo y la cebada.

20 El documento CN 105 454 271 describe una composición herbicida que contiene triflusalurón-metil y trinexapac-etil para el tratamiento de campos de caña de azúcar.

25 El documento WO 98/00009 describe una composición plaguicida de copolímero de bloques de etoxilato/propoxilato de butanol, un etoxilato de alcohol ramificado y tensioactivos de etoxilato de triestirenofenol.

El documento WO 2011/063948 describe un método para regular plantas dicotiledóneas con trinexapac-etil y prohexadiona-calcio.

30 Trinexapac-etil se formula preferiblemente como una formulación de microemulsión (ME). Las microemulsiones se diluyen habitualmente con un gran exceso de agua, es decir, se prepara una denominada mezcla en tanque, antes de ser aplicadas por el agricultor en el campo. Sin embargo, muchas microemulsiones tienen a menudo inconvenientes técnicos cuando se diluyen en tanques, tales como la formación de sedimentos o la formación de gotitas de petróleo más grandes mediante la coalescencia. Por lo tanto, existe una necesidad continua de proporcionar formulaciones de microemulsiones mejoradas que exhiban una mejor estabilidad física. Además, la estabilidad química de trinexapac-etil, es decir, la denominada vida útil, en las formulaciones a menudo no es la deseada. El objetivo de esta invención es proporcionar una microemulsión de trinexapac-etil sin estos inconvenientes.

**Descripción de las realizaciones**

40 Por lo tanto, en un primer aspecto de la invención, como realización 1, se proporciona una composición de microemulsión que comprende

- 45 (i) trinexapac-etil, y  
(ii) un copolímero de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno),

50 en donde el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques está en el intervalo de 1450 a 3000 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como parte de la molécula completa del copolímero de bloques está en el intervalo de 20 y 50 %.

55 Una de las propiedades cruciales de una formulación tal como la composición de acuerdo con la realización 1 es su estabilidad a largo plazo. Las temperaturas durante el transporte de dichas formulaciones pueden variar drásticamente, p. ej. de -20 °C a 50 °C. Cualquier forma de inestabilidad dentro de la formulación puede tener un impacto serio en el ingrediente activo presente en la formulación y en las aplicaciones y los tratamientos posibles. Se ha encontrado que, sorprendentemente, solo combinaciones de trinexapac-etil con tensioactivos muy específicos pueden formar una microemulsión de trinexapac-etil física y químicamente estable con propiedades de dilución en agua aceptables.

La estabilidad de microemulsiones concentradas tras la dilución con agua es de particular importancia, ya que concentrados de este tipo se diluyen primero con una cantidad de agua muchas veces mayor antes de su uso. Se ha encontrado, sorprendentemente, que las microemulsiones de acuerdo con la realización 1 conservan sus propiedades como microemulsiones incluso tras dilución con una cantidad de agua muchas veces mayor, lo que no es el caso de las microemulsiones con otros tipos de tensioactivos

Como realización 2, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con la realización 1, en donde el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques está en el intervalo de 1700 a 2800 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como parte de toda la molécula de copolímero de bloques está en el intervalo de 30 y 45 %.

Como realización 3, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con la realización 1 o 2, en donde el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula del copolímero de bloques está en el intervalo de 2000 a 2800 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como parte de toda la molécula de copolímero de bloques está en el intervalo de 35 y 45 %.

Como realización 4, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde la concentración del copolímero de bloque de poli(óxido de etileno-óxido de polipropileno)-poli(óxido de etileno) en la composición de microemulsión está entre 50 y 125 gramos/litro.

Como realización 5, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en donde la concentración del copolímero de bloque de poli(óxido de etileno-óxido de polipropileno)-poli(óxido de etileno) está entre 75 y 100 gramos/litro.

Como realización 6, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde la concentración de trinexapac-etil está entre 200 y 400 gramos/litro.

Como realización 7, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en donde la concentración de trinexapac-etil está entre 225 y 300 gramos/litro.

Como realización 8, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde la composición comprende, además, tensioactivos seleccionados de alcoxilatos de aceite de ricino.

En particular, como realización 9, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde la composición comprende, además, 400 a 600 gramos/litro de un disolvente miscible en agua.

En particular, como realización 10, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en donde el disolvente miscible en agua se selecciona de un alcohol amílico o una mezcla del mismo. Tal como se utiliza en esta memoria, un "alcohol amílico" es cualquiera de los 8 alcoholes con la fórmula C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O. Un producto adecuado se vende con el nombre comercial PENTANOL 45®.

Los copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno pueden ser copolímeros de dos y tres bloques, tales como copolímeros de bloques ABA o BAB o copolímeros de bloques BA. Ejemplos incluyen la serie GENAPOL® PF (CLARIANT), la serie PLURONIC® (BASF), la serie SYNPERONIC® PE (CRODA) o la serie TOXIMUL® (STEPAN). El grupo de copolímeros de bloques de óxido de etileno/óxido de propileno para uso en las composiciones de microemulsión de la realización 1 son copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) con un peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) en el el intervalo de 1450 a 3000 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de óxido de polietileno como parte de la molécula de copolímero de bloque completa está en el intervalo de 20 y 50 %. Copolímeros de bloques preferidos son copolímeros de tres bloques con ABA. Ejemplos adecuados para uso en una microemulsión de acuerdo con la realización 1 incluyen, pero no se limitan a los productos vendidos bajo los nombres comerciales Pluronic® PE6200, Pluronic® PE6400, Pluronic® P84 y Pluronic® PE9400.

Una persona experta es consciente que los copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) Pluronic® se caracterizan por el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques y el porcentaje del bloque de poli(óxido de etileno) de todo el copolímero en la denominada "rejilla de Pluronic" (P. Bahadur y G. Riess, *Tenside Surf. Det.*, 28, 1991, 173). La rejilla de Pluronic varía de 950 a 4000 gramos/mol de peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) y de 10 a 80 % de porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno). Como se mencionó arriba, se ha encontrado, sorprendentemente, que solo una selección muy pequeña de copolímeros de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) puede proporcionar una formulación de microemulsión física y químicamente estable de trinexapac-etil.

5 Como realización 11, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, que comprende, además, un sulfonato de alquilbenceno. En particular, como realización 12, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con la realización 11, en donde el alquilbencenosulfonato es un dodecilbencenosulfonato, más particularmente un dodecilbencenosulfonato de calcio. Como realización 13, la composición de microemulsión comprende de 5 a 15 gramos/litro de alquilbencenosulfonato. Un producto adecuado se vende con el nombre comercial PHENYLSULFONATE 2842®.

10 Como realización 14, se proporciona una composición de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que comprende, además, una emulsión antiespumante, en particular una emulsión antiespumante de silicio. Como realización 15, la composición de microemulsión comprende de 5 a 15 gramos/litro de emulsión antiespumante. Un producto adecuado se vende bajo el nombre comercial SAG 1572®.

15 Las composiciones de microemulsión de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 15 son útiles para regular el crecimiento de plantas, que comprende aplicar a una planta una composición de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 15. En particular, las composiciones de microemulsión de la invención son adecuadas en la regulación del crecimiento de las plantas de cereales, en particular del trigo y la cebada.

**Parte Experimental**

20 Comparación de diferentes tipos de tensioactivos como emulsionantes en microemulsiones de trinexapac-etil:

(i) La composición de las formulaciones testadas:

Componente	gramo / litro
Trinexapac-etil	250
Emulsionante E1*	80
Producto de condensación de aceite de ricino y óxido de etileno.	10
Sal cálcica del ácido dodecil-bencenosulfónico lineal	10
Antiespumante	0,1
Agua	75
Mezcla de isómeros de pentanol	Hasta 1 litro
TOTAL	1 litro

\*Se testó la idoneidad técnica de una amplia variación de tensioactivos (véase el punto (ii)).

25 (ii) Resultados de las pruebas de las formulaciones de acuerdo con (i), en que E1 se refiere al emulsionante E1 en (i):

Número	Química emulsionante del emulsionante E1 [nombre comercial]	Miscibilidad de emulsionante en formulación	Aspecto de ME**	Aspecto de dilución al 1% tras 24 horas a 30 °C
1	copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (40% PEO, 3250 gramos/mol PPO) [Pluronic PE10400®]	Si	Amarillo, transparente - ligeramente turbio	Sedimento turbio, beige amarillento
2	copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (20% PEO, 1750 gramos/mol PPO)	Si	Amarillo transparente - ligeramente turbio	opaco

Número	Química emulsionante del emulsionante E1 [nombre comercial]	Miscibilidad de emulsionante en formulación	Aspecto de MF**	Aspecto de dilución 1% tras 24 horas a 30 °C
	[Pluronic PE6200®]			
3	copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (50% PEO, 2250 gramos/mol PPO) [Pluronic P85®]	Sí	Ligeramente turbio	Opaco, sedimento beige traza
4	etoxilato de alcohol, C12-C15 [Allox 4894®]	Sí	Ámbar, nebuloso	Opaco, sedimento beige
5	trioleato de polioxietileno (20) sorbitán [Tween 85®]	Sí	Ámbar, nebuloso	Sedimento amarillo
6	solución copolímero de injerto acrílico en agua/ propilenglicol [Tersperse 2500®]	Sí	Opaco, emulsión beige	Sedimento amarillo
7	copolímero de bloques de poli(óxido de alquileno) [Atlas G5000D®]	Sí	Ámbar, ligeramente turbio	Gran cantidad de aceite + sedimento amarillo
8	copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (50% PEO, 3250 gramos/mol PPO) [Pluronic PE10500®]	Sí	Ámbar, ligeramente turbio	Emulsión turbia con sedimento beige
9	copolímero de tribloques de óxido de etileno - óxido de propileno, inverso (25% PEO) [Pluronic RPE2525®]	Sí	Ligeramente turbio	Aceite amarillo en el fondo
10	copolímero de bloques de óxido de propileno / óxido de etileno (40% PEO, 1750 gramos/mol PPO) [Pluronic PE6400®]	Sí	Ligeramente turbio	Emulsión opaca
11	copolímero de bloques de óxido de propileno / óxido de etileno (20% PEO, 2750 gramos/mol PPO) [Pluronic PE6400®]	Sí	Ligeramente turbio	Traza sedimento amarillo
12	condensado de bloques de polioxietileno - polioxi-propileno en etilendiamina. [Tetronic 1107®]	Sí	Amarillo, transparente - ligeramente turbio	Sedimento beige

Número	Química emulsionante del emulsionante E1 [nombre comercial]	Miscibilidad de emulsionante en formulación	Aspecto de ME**	Aspecto de dilución 1% tras 24 horas a 30 °C
13	condensado de bloque de polioxietileno - polioxipropileno en etilendiamina. [Tetronic 904®]	Sí	Amarillo, transparente - ligeramente turbio; aspecto de sedimento blanco	Emulsión opaca
14	condensado de bloque de polioxietileno - polioxipropileno en etilendiamina. [Tetronic 1301®]	Sí	Amarillo, transparente - ligeramente turbio; aspecto de sedimento blanco	NT
15	condensado de bloque de polioxietileno - polioxipropileno en etilendiamina. [Tetronic 1304®]	Sí	Solución nebulosa amarillo/ámbar; aspecto de sedimento blanco	NT
16	condensado de bloque de polioxietileno - polioxipropileno en etilendiamina. [Tetronic 794®]	Sí	Solución nebulosa amarillo/ámbar; aspecto de sedimento blanco	NT
17	copolímero de bloque de óxido de propileno / óxido de etileno (30% PEO, 1200 gramos/mol PPO) [Pluronic L43®]	Sí	Con agua precipitado formado	Sedimento
18	copolímero de bloque de óxido de propileno / óxido de etileno (40% PEO, 2250 gramos/mol PPO) [Pluronic F84®]	Sí	Solución transparente amarillo/ámbar	Emulsión opaca
19	Alcohol iso-tridecílico poliglicol éter (8 EO) [Genapol X-080®]	No	Ligeramente turbio - inmiscible en ME	Sedimento beige
20	Alcohol iso-tridecílico poliglicol éter (6 EO) [Genapol X-060®]	Sí	Amarillo, transparente - ligeramente turbio	Sedimento amarillo

Número	Química emulsionante del emulsionante E1 [nombre Comercial]	Miscibilidad de emulsionante en formulación	Aspecto de ME <sup>xx</sup>	Aspecto de dilución 1% tras 24 horas a 30 °C
21	Alcohol oleílico poliglicol éter (10 EO) [Genapol O-100®]	No	Transparente con gotitas de agua inmiscibles	N/a
22	Alcohol oleílico polietilenglicol éter (8 EO) [Genapol O-080®]	No	Nebuloso, inmiscible en ME	N/a
23	Alcohol isotridecílico poliglicol éter (5 EO) [Genapol X-050®]	No	Nebuloso, inmiscible en ME	N/a
24	Etoxilato de alcohol graso saturado C12/C18 (10 EO) [Genapol C-100®]	Sí	Amarillo, transparente	Aceite + sedimento en SHV D
25	copolímero de bloque de óxido de propileno / óxido de etileno (40% PEO, 2750 gramos/mol PPO) [Pluronic PE9400®]	Sí	Solución ámbar, transparente	Solución opalescente con traza de crema

NT = no testado

N/a = no aplicable

Las formulaciones sombreadas representan químicas de emulsionantes dentro del alcance de la invención.

5 Se puede ver que, sorprendentemente, solo tipos muy específicos de emulsionantes son adecuados para proporcionar composiciones de microemulsiones que sean técnicamente adecuadas para aplicaciones de la vida real. En particular, algunos emulsionantes resultaron ser inmiscibles con las microemulsiones. Por ejemplo, de la serie GENAPOL®, solo Genapol C-100® era miscible (formulación 24). Sin embargo, Genapol C-100® exhibió sedimentación al diluirlo con agua. También resultaron inaceptables los emulsionantes de la serie TETRONIC®.

10

(iii) Estabilidad química del ingrediente activo trinexapac-etil:

15 La estabilidad química de trinexapac-etil en composiciones de microemulsión que tienen diferentes emulsionantes E1 se testó durante 12 semanas a temperaturas de -18 y 40 °C. Se utilizaron los siguientes emulsionantes E1 en formulaciones de acuerdo con (i) (excepto que no se utilizó antiespumante para algunas de ellas) para la estabilidad química:

20 a) Copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (20 % PEO, 1750 gramos/mol PPO) [Pluronic PE6200®];

b) Copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (40 % PEO, 1750 gramos/mol PPO) [Synperonic PE/L64®];

25 c) Copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (40 % PEO, 2250 gramos/mol PPO) [Pluronic P84®]

d) Copolímero de bloques de óxido de propileno/óxido de etileno (40 % PEO, 2750 gramos/mol PPO) [Pluronic PE9400®]

Formulación	Porcentaje de pérdida de trinexapac-etil después de 12 semanas a 40 °C frente a -18 °C
de acuerdo con (i) (excepto que no se utilizó antiespumante) con emulsionante a)	7,6 %
de acuerdo con (i) (excepto que no se utilizó antiespumante) con emulsionante b)	7,1 %

## ES 2 993 433 T3

Formulación	Porcentaje de pérdida de trinexapac-etil después de 12 semanas a 40 °C frente a -18 °C
de acuerdo con (i) (excepto que no se utilizó antiespumante) con emulsionante c)	4,0 %
de acuerdo con (i) con emulsionante c)	4,6 %
de acuerdo con (i) con emulsionante d)	4,8 %

Solo las formulaciones con emulsionante c) y d) exhibieron un perfil de estabilidad química aceptable. Esto significa que solo las formulaciones que utilizan emulsionantes c) y d) proporcionan una vida útil aceptable para una formulación comercial.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de microemulsión que comprende  
(i) trinexapac-etil, y  
5 (ii) un copolímero de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno),  
en donde el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques  
está en el intervalo de 1450 a 3000 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como  
parte de la molécula completa del copolímero de bloques está en el intervalo de 20 y 50 %.
- 10 2. La composición de microemulsión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  
el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques está en  
el intervalo de 1700 a 2800 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como parte de la  
molécula completa del copolímero de bloques está en el intervalo de 30 y 45 %.
- 15 3. La composición de microemulsión de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  
el peso molecular promedio del bloque de poli(óxido de propileno) de la molécula de copolímero de bloques está en  
el intervalo de 2000 a 2800 gramos/mol, y el porcentaje en peso del bloque de poli(óxido de etileno) como parte de la  
molécula completa del copolímero de bloques está en el intervalo de 35 y 45 %.
- 20 4. La composición de microemulsión de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde  
la concentración del copolímero de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) en  
la composición de la emulsión está entre 50 y 125 gramos/litro.
- 25 5. La composición de microemulsión de acuerdo con la reivindicación 4, en donde  
la concentración del copolímero de bloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) en  
la composición está entre 75 y 100 gramos/litro.
- 30 6. La composición de microemulsión de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde  
la concentración de trinexapac-etil está entre 200 y 400 gramos/litro.
- 35 7. La composición de microemulsión de acuerdo con la reivindicación 6, en donde  
la concentración de trinexapac-etil está entre 225 y 300 gramos/litro.
8. La composición de microemulsión de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la composición  
comprende, además, tensioactivos seleccionados de alcoxilatos de aceite de ricino.
- 40 9. La composición de microemulsión de acuerdo una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la composición  
comprende, además, 400 a 600 gramos/litro de un disolvente miscible en agua.
- 45 10. La composición de microemulsión de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el disolvente miscible en agua se  
selecciona de un alcohol amílico o una mezcla de los mismos.
11. Un método para regular el crecimiento de plantas, que comprende aplicar a una planta una composición de acuerdo  
con una cualquiera de las realizaciones 1 a 10.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la planta se selecciona de cereales.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la planta es trigo o cebada.