



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 550**

51 Int. Cl.:  
**A01N 43/653** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06775968 .8**

96 Fecha de presentación : **04.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1921918**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.05.2008**

54 Título: **Formulaciones líquidas concentradas de fungicidas de triazol.**

30 Prioridad: **05.09.2005 EP 05388072**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.07.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.07.2009**

73 Titular/es: **Cheminova A/S**  
**P.O. Box 9**  
**7620 Lemvig, DK**

72 Inventor/es: **Pedersen, Morten**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 323 550 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**

Formulaciones líquidas concentradas de fungicidas de triazol.

5 La presente invención se refiere a formulaciones líquidas concentradas que comprenden fungicidas de triazol en una cantidad que varía de 10-220 g/l y al uso de tales formulaciones en forma diluida para el control de hongos perniciosos.

**Antecedentes**

10 Los fungicidas de triazol, que exhiben su actividad antifúngica al inhibir la biosíntesis de ergosterol fúngico, son productos químicos agrícolas económicamente importantes ya que se usan ampliamente en cultivos tales como trigo, cebada, soja y frutos de plantación y tienen propiedades protectoras, curativas y erradicadoras. Aunque las composiciones concentradas que comprenden fungicidas de triazol como ingrediente activo se prefieren más como artículos  
15 disponibles comercialmente, el consumidor final usa, como norma, composiciones diluidas. Un problema encontrado cuando se diluyen composiciones concentradas que comprenden fungicidas de triazol antes de la aplicación, por ejemplo, dilución con agua en depósitos de pulverización para aplicación de líquidos acuosos de pulverización, es la cristalización del ingrediente activo. Los filtros y/o las toberas del equipo de pulverización se bloquean más o menos fácilmente como resultado del ingrediente activo que se cristaliza durante la aplicación. La cristalización se incrementa a lo largo del tiempo, significando que la aplicación del líquido de pulverización debe tener lugar inmediatamente o en unas pocas horas después de la dilución de las composiciones concentradas. Sin embargo, esto no siempre se realiza fácilmente como se observa desde un punto de vista práctico. Existen numerosas sugerencias en cuanto a cómo solucionar este problema de la cristalización. A modo de ejemplo, en la patente de Estados Unidos n° US 5.206.225 se sugiere usar ciertas dimetilamidas de ácidos alquilcarboxílicos como inhibidores de la cristalización en soluciones de pulverización; en la patente de EE. UU. n° 5.476.845 se sugieren ciertos ésteres fosfóricos como inhibidores de la cristalización; en los documentos US 5.328.693 y US 5.369.118 se sugieren ciertas alquil(de cadena larga)-lactamas como inhibidores de la cristalización; el documento US 5.053.421 sugiere un di-estiril-fenil-tri-glicol-éter como inhibidor de la cristalización; en el documento WO 03/075657 se sugieren ésteres de lactato como inhibidores de la cristalización; el documento WO 95/13702 sugiere el uso de ciertos ésteres de ácido fosfínico como inhibidores de la cristalización; en el documento WO 93/15605 se sugieren ciertos compuestos bencénicos que están sustituidos con grupos hidroxilo y alquilo como inhibidores de la cristalización; el documento WO 95/15686 menciona el uso de ciertos ésteres de ácido carbámico como inhibidores de la cristalización; el documento WO 95/15687 muestra el uso de ciertos derivados de urea como inhibidores de la cristalización; en el documento WO 95/15688 se sugieren derivados de azolilo como inhibidores de la cristalización; el documento WO 95/15689 sugiere ciertas imidas cíclicas útiles como inhibidores de la cristalización; en el documento WO 95/15590 se usan ciertas amidas de ácido fenilcarboxílico como inhibidores de la cristalización; el documento WO 95/19708 muestra el uso de N-acil-lactamas como inhibidores de la cristalización; en el documento WO 95/21525 se sugieren bis-dimetilamidas de ácido dicarboxílico como inhibidores de la cristalización y el documento WO 03/007716 sugiere incorporar poli(alcohol vinílico) en formulaciones líquidas como un inhibidor de la cristalización.

40 Sin embargo, las soluciones sugeridas anteriormente para la cuestión de la cristalización incorporan materiales que son costosos y/o no son atractivos desde un punto de vista medioambiental.

45 En la solicitud de patente europea n° EP 933025-A1 se describen formulaciones de concentrado emulsionable (EC, por sus siglas en inglés) que comprenden un plaguicida, un sistema disolvente que comprende ésteres de aceites de plantas y un codisolvente aprótico polar miscible con agua y un sistema emulsionante que comprende una mezcla de tensioactivos tanto aniónicos como no iónicos. Sin embargo, emplear un sistema que incorpora un fungicida de triazol no evita la cristalización del triazol cuando la formulación resultante se diluye antes de la aplicación.

50 En la solicitud internacional n° WO 91/08665-A1, se describen formulaciones de concentrado emulsionable que comprenden un plaguicida, un sistema disolvente que comprende una mezcla de un primer componente, preferiblemente N-metilpirrolidona, y un segundo componente, preferiblemente seleccionado entre alquil(C6-C14)-pirrolidonas, y opcionalmente un diluyente.

55 A pesar del avance descrito en la técnica anterior, todavía existe una necesidad de una formulación concentrada líquida de fungicida de triazol mejorada que dé lugar a un bajo grado de formación de cristales en las soluciones diluidas listas para usar, formulaciones que son estables y preferiblemente ecológicas.

**Descripción de la invención**

60 En un aspecto la invención se refiere a formulaciones líquidas concentradas de fungicida de triazol que comprenden uno o más fungicidas de triazol en una cantidad que varía de 10-220 g/l, uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas, uno o más codisolventes apróticos polares miscibles con agua, uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes y un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos.

65 Las nuevas formulaciones de acuerdo con la invención tienen una alta estabilidad y no dan lugar a precipitación de cristales después de la dilución en un grado significativo. Esto tiene el beneficio de que se evita en gran parte el bloqueo

## ES 2 323 550 T3

de los filtros y/o las toberas en el equipo de pulverización, dando como resultado menos interrupciones inesperadas de las operaciones de aplicación del fungicida. Además, la mayor estabilidad de las formulaciones diluidas da al usuario una mayor libertad para preparar mayores cantidades de la formulación diluida sin encontrar el problema de las precipitaciones en la formulación diluida. Adicionalmente, la formulación diluida preparada puede dejarse reposar durante un período más largo sin problemas debidos a la cristalización, lo que proporciona más flexibilidad para el usuario.

Sin querer limitarse por ninguna teoría, se cree que la estabilidad beneficiosa de las formulaciones de acuerdo con la invención es la combinación particular de uno o más codisolventes apróticos miscibles con agua y uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes; donde, en particular, se cree que el codisolvente inmiscible con agua evita la cristalización durante la dilución con agua.

Las formulaciones concentradas son estables al almacenamiento. En comparación con formulaciones más concentradas similares, las formulaciones de acuerdo con la invención muestran un efecto fungicida y propiedades de ausencia de cristalización mejorados.

Sorprendentemente, las nuevas formulaciones de acuerdo con la invención tienen una actividad fungicida superior que las formulaciones de la técnica anterior cuando se aplican en forma diluida a la misma concentración de ingrediente activo.

En un aspecto de la presente invención, se proporcionan formulaciones líquidas concentradas que comprenden:

- a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas de triazol en una cantidad que varía de 10-220 g/l
- b) uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas
- c) uno o más codisolventes apróticos polares miscibles con agua
- d) uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes
- e) un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos
- f) opcionalmente, adyuvantes adicionales.

En esta realización, se proporcionan formulaciones líquidas concentradas de fungicidas de triazol, que son ecológicas y no dan como resultado cristalización después de la dilución y que tienen una actividad fungicida sorprendentemente alta.

En otra realización preferida de la presente invención, se proporcionan formulaciones líquidas concentradas que comprenden:

- a) 50-215 g/l, en particular 80-210 g/l, de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas de triazol
- b) 100-600 g/l, en particular 150-450 g/l, de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas
- c) 50-400 g/l, en particular 100-300 g/l, de codisolventes apróticos polares miscibles con agua
- d) 50-300 g/l, en particular 100-250 g/l, de uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes
- e) 10-200 g/l, en particular 50-150 g/l, de un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos
- f) 0-300 g/l de adyuvantes adicionales.

Ejemplos de fungicidas de triazol disponibles comercialmente adecuados como ingrediente activo (a) incluyen bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, prothioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol, en donde el flutriafol y el tebuconazol se prefieren particularmente.

Los ésteres de aceites de plantas (b) son preferiblemente ésteres alquílicos de ácidos grasos de aceites de plantas, por ejemplo obtenibles a partir de ácidos grasos de cadena media mediante esterificación con alcanoles, e incluyen ésteres alquílicos ( $C_1-C_{20}$ ) de ácidos grasos ( $C_5-C_{22}$ ). Ácidos grasos preferidos de estos aceites de plantas tienen 5 a 20, en particular 6 a 18 átomos de carbono. Tales ácidos grasos son habitualmente mezclas de ácidos con diversas longitudes de cadena. Preferiblemente, se usan ésteres metílicos de aceites de plantas, y más preferiblemente mezclas de aceites de plantas metilados en las que el componente principal (es decir, más de 50%) tiene una longitud de la

## ES 2 323 550 T3

cadena carbonada entre 7-16, más preferiblemente 8-14. Ejemplos de ésteres metílicos de aceites de plantas son éster metílico Stepan C-25 o éster metílico Stepan C-40, ambos disponibles de Stepan, o Witconol 2301, Witconol 2307, Witconol 2308, Witconol 2309, todos disponibles de Witco Corporation, o Edenor ME C6-C10, Edenor ME C12 98/100, ambos disponibles de Cognis, así como la serie de productos Agnique ME disponibles de Cognis, tales como  
5 Agnique ME 890-G.

Los codisolventes apróticos polares miscibles con agua (c) se seleccionan preferiblemente entre N-metilpirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), 2-propanol, tetrahidrofurano, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, ciclohexanona, tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, N-ciclohexil-2-pirrolidona, tetrametilurea, siendo los más preferidos la  
10 NMP, el DMSO y la gamma-butirolactona.

Es esencial incorporar en la formulación el codisolvente o los codisolventes inmiscibles con agua para prevenir la cristalización del fungicida de triazol cuando la formulación se diluye. Los codisolventes inmiscibles con agua son hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, combinaciones de hidrocarburos aromáticos tales como Solvesso 100  
15 disponible de Exxon) y alcoholes. Se prefieren en particular los hidrocarburos aromáticos. El hecho de que diferentes disolventes puedan funcionar como codisolvente (d) puede indicar que el codisolvente (d) funciona a través de diversos mecanismos fisicoquímicos y químicos tales como, por ejemplo, el incremento de la solubilidad del fungicida de triazol, la inhibición de cristales de fungicida de triazol y/o el cambio del coeficiente de reparto en aceite/agua del fungicida de triazol.  
20

La capacidad de un disolvente para disolver una sustancia dada, por ejemplo un fungicida de triazol, puede evaluarse convenientemente mediante consideración de parámetros de acuerdo con el llamado "sistema de Hansen", que se describe en "Hansen Solubility Parameters - A Users Handbook", publicado por CRC Press (2000). De acuerdo con el sistema de Hansen, un disolvente o una mezcla de disolventes puede describirse mediante tres parámetros de  
25 solubilidad  $\delta d$  (parámetro de dispersión),  $\delta p$  (parámetro de polaridad) y  $\delta h$  (parámetro de unión de hidrógeno). Se ha encontrado que diferentes disolventes con respecto a los parámetros de solubilidad de Hansen y las estructuras moleculares son particularmente útiles como codisolvente inmiscible con agua (d) junto con ésteres de aceites de plantas, es decir, disolvente (b). Se prefieren codisolventes inmiscibles con agua o mezclas de tales disolventes que tienen parámetros de solubilidad de Hansen en los siguientes intervalos:  $\delta d$  14,3-17,9 MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta p$  0,4-10,0 MPa<sup>1/2</sup> y  $\delta h$  1,0-  
30 13,7 MPa<sup>1/2</sup>, y más preferiblemente  $\delta d$  14,4-17,7 MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta p$  2,0-8,0 MPa<sup>1/2</sup> y  $\delta h$  7,0-13,6 MPa<sup>1/2</sup>.

Entre los codisolventes inmiscibles con agua especialmente preferidos están alcoholes C5-C10, más preferiblemente alcoholes C5-C9, aún más preferiblemente alcoholes C6-C9 y en particular alcoholes C8. Ejemplos de tales alcoholes incluyen pentanol, hexanol, 2-etilbutanol, heptanol, 2-etilhexanol, octanol y 2-octanol. El octanol se prefiere  
35 especialmente.

En el sistema emulsionante (e), el tensioactivo o los tensioactivos pueden elegirse entre tales agentes superficialmente activos pertenecientes a la clase de tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos de iones híbridos, tensioactivos polímeros y sus mezclas. En una realización preferida, el sistema emulsionante comprende al menos un tensioactivo aniónico. En otra realización preferida, los tensioactivos se eligen entre  
40 tensioactivos aniónicos y no iónicos y sus mezclas. En una realización más preferida, el sistema emulsionante comprende solamente uno o más tensioactivos aniónicos, e incluso más preferiblemente dos o más tensioactivos aniónicos.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos (e) adecuados incluyen sales alcalinas, alcalinotérricas o amónicas de los ácidos grasos, tales como estearato potásico, alquilsulfatos, alquil-éter-sulfatos, alquilsulfonatos o iso-alquilsulfonatos, alquilbencenosulfonatos tales como dodecibencenosulfonato sódico o dodecibencenosulfonato cálcico, alquilnaftaleno-sulfonatos, alquil-metil-éster-sulfonatos, acilglutamatos, alquilsulfosuccinatos, sarcosinatos tales como lauroilsarcosinato sódico, tauratos, o fenoles sustituidos con estirilo etoxilados y fosforilados, por ejemplo triestirilfenil-éter-fosfato añadido con polioxi-etileno. Se prefieren el dodecibencenosulfonato sódico y cálcico, por ejemplo, Phenylsulfonat CA disponible de Clariant, y triestirilfenil-éter-fosfato añadido con polioxi-etileno, por ejemplo, éster de ácido fosfórico de 2,4,6-tri-(1-feniletil)-fenol-poliglicol-éter disponible de Clariant bajo el nombre comercial Dispersogen LFH.  
50

Ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen sales de amonio cuaternario que contienen, como sustituyentes, al menos un radical alquilo que tiene 8 a 22 átomos de C y, como sustituyentes adicionales, radicales alquilo inferior no halogenados o halogenados, bencilo o hidroxialquilo inferior. Las sales están preferiblemente en la forma de haluros o alquilsulfatos.  
55

Ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen grasas y aceites animales o vegetales alcoxilados tales como etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de grasa de sebo, ésteres de glicerol tales como monoestearato de glicerol, alcoxilatos de alcohol graso y alcoxilatos de oxoalcohol, alcoxilatos de ácido graso tales como etoxilatos de ácido oleico, alcoxilatos de alquilfenol tales como etoxilatos de isononilfenol, alcoxilatos de amina graso, alcoxilatos de ácido graso, tensioactivos sacáricos tales como ésteres de ácido graso de sorbitán (monooleato de sorbitán, triestearato de sorbitán), ésteres de ácido graso de polioxi-etilensorbitán, alquilpoliglicósidos, fenoles sustituidos con estirilo etoxilados, N-alquilgluconamidas, alquilmetilsulfóxidos, óxidos de alquildimetilfosfina tales como óxido de tetradecildimetilfosfina.  
60  
65

## ES 2 323 550 T3

Ejemplos de tensioactivos de iones híbridos incluyen alquilbetaínas, alquilamidobetaínas, aminopropionatos, aminoglicinatos, imidazolinio-betaínas y sulfobetaínas. Ejemplos de tensioactivos polímeros incluyen polímeros di-, tri- o multi-bloques del tipo (AB)<sub>x</sub>, ABA y BAB, tales como poli(óxido de etileno)-bloque-poli(óxido de propileno), poliestireno-bloque-poli(óxido de etileno), polímeros tipo peine AB tales como polimetacrilato-peine-poli(óxido de etileno) o poliacrilato-peine-poli(óxido de etileno).

Además, adyuvantes opcionales (f) que pueden incluirse en la formulación concentrada son agua, ajustadores del pH, espesantes, agentes anticongelantes, conservantes, agentes antiespumantes y desespumantes, agentes de extensión, aumentadores de la pegajosidad, protectores de radiación UV, estabilizantes y uno o más fungicidas adicionales. Tales adyuvantes se conocen generalmente dentro de la técnica de la formulación química y, aunque un ingrediente específico se clasifique dentro de una categoría, puede servir para el propósito de cualquiera de las otras.

Los ajustadores del pH incluyen tanto ácidos como bases de tipo orgánico o inorgánico. Ajustadores del pH adecuados incluyen ácidos orgánicos y compuestos de metal alcalino. Los ácidos orgánicos incluyen aquellos tales como ácido cítrico, málico, adípico, cinámico, fumárico, láctico, maleico, succínico y tartárico y las sales mono-, di- o tri-básicas de estos ácidos son sales de ácidos orgánicos adecuadas. Sales adecuadas de estos ácidos son las sales solubles o fundibles e incluyen aquellas sales en las uno o más protones ácidos se reemplazan por un catión tal como sodio, potasio, calcio, magnesio y amonio. Compuestos de metal alcalino incluyen hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido sódico e hidróxido potásico, carbonatos de metales alcalinos tales como carbonato sódico y carbonato potásico, hidrogenocarbonatos de metales alcalinos tales como hidrogenocarbonato sódico y fosfatos de metales alcalinos tales como fosfato sódico.

Espesantes y agentes pelculígenos incluyen almidones, gomas, caseína y gelatina, polivinilpirrolidonas, polietileno y polipropileno-glicoles, poliacrilatos, poliacrilamidas, polietilenoiminas, poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo) y metil-, hidroxietil- e hidroxipropil-celulosas y sus derivados. Ejemplos del agente anticongelante incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y similares.

Conservantes típicos incluyen parahidroxibenzoato de metilo y propilo, 2-bromo-2-nitro-propano-1,3-diol, benzoato sódico, formaldehído, glutaraldehído, O-fenilfenol, bencisotiazolinonas, 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona, pentaclorofenol, alcohol 2,4-diclorobencílico y ácido sórbico y sus derivados.

Agentes antiespumantes y desespumantes preferidos son compuestos basados en silicona, por ejemplo polialquilsiloxanos.

Ejemplos de estabilizantes incluyen ftalato o ftalatos tales como ftalato de dietilhexilo, ftalato de etilhexilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisononilo y ftalato de dioctilo. Se prefieren el ftalato de dimetilo, el ftalato de dietilo y el ftalato de diisononilo, y especialmente el ftalato de dietilo.

Los fungicidas adicionales opcionales pueden incluirse ventajosamente, por ejemplo, para ampliar el espectro de acción o para evitar el aumento de la resistencia. Ejemplos adecuados de tales fungicidas adicionales son, por ejemplo, 2-aminobutano; sulfato de 8-hidroxiquinolina; 2-fenilfenol (OPP), aldimorf, ampropifos, anilazina, azoxistrobina, benalaxil, benodanil, benomil, binapacril, bifenilo, blasticidina-S, bupirimato, butiobato, polisulfuro cálcico, captafol, captán, carbendazim, carboxina, carpropamid, quinometionato, cloroneb, cloropicrina, clorotalonil, clozolinato, cufranab, ciazofamid, cimoxanil, ciprodinil, ciprofuram, diclorofeno, diclociet, diclofluanida, diclomezina, diclorán, dietofencarb, diflumentorim, dimetirimol, dimetomorf, dinocap, difenilamina, dipiritiona, ditalimfos, ditianona, dodina, draxolón, edifenfos, enestroburina, etaboxam, etirimol, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenfuram, fenhexamida, fenitropán, fenciclonil, fenpropidina, fenpropimorf, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonil, flumorf, fluoromida, fluoxastrobina, flusulfamida, flutolanil, folpet, fosetil-aluminio, ftalida, fuberidazol, furalaxil, furmeciclox, guazatina, hexaclorobenceno, imazalil, iminoctadina, iprobenfos (IBP), iprodiona, iprovalicarb, isoprotiolano, kasugamicina, preparaciones de cobre tales como: hidróxido de cobre, nafenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla de Burdeos, mancozeb, maneb, mepanipirim, kresoxim-metilo, mepronil, metalaxil, metasulfocarb, metfuroxam, metiram, metominostrobina, metrafenona, metsulfovax, miclobutanil, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, nuarimol, ofurace, oxadixil, oxamocarb, oxicarboxina, pefurazoato, penciclorón, fosdifeno, picoxistrobina, pimaricina, piperalina, polioxina, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, propineb, piraclostrobina, pirazofos, pirifenox, pirime-tanil, piroquilón, quinoxifeno, quintozeno (PCNB), siltiofam, espiroxamina, azufre y preparaciones de azufre, teclot-talam, tecnazeno, tiabendazol, ticofeno, tifluzamida, tiofanato-metilo, tiram, tolclorofos-metilo, tolilfluanid, triazóxido, triclamida, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triforina, validamicina, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida y sus combinaciones.

Las formulaciones líquidas concentradas de acuerdo con la invención se preparan de manera convencional, al mezclar todos los ingredientes, preferiblemente bajo agitación, y se preparan opcionalmente bajo temperaturas elevadas para facilitar la formación de una composición homogénea.

Común para todos los ingredientes usados de acuerdo con la invención es que se seleccionan para no provocar efectos secundarios no deseables cuando se usan en la protección de plantas o semillas.

## ES 2 323 550 T3

Además, la invención se refiere a un método para el control de hongos que comprende aplicar una formulación como la descrita en la presente memoria en forma diluida a o cerca de una planta o la semilla infestada con hongos o susceptible de infestarse con hongos. Estas formulaciones pueden diluirse hasta concentraciones de entre 0,0001 y 4% de ingrediente activo (i.a.) en peso de solución total, por ejemplo al disolver la formulación en agua. En general, las concentraciones de i.a. están entre 0,001 y 3% en peso, preferiblemente 0,005 a 2% en peso de solución acuosa de pulverización.

Las dosis habitualmente aplicadas están en el intervalo de aproximadamente 0,01 a 10 kg de i.a./hectárea. Métodos de aplicación incluyen tratamiento de pulverización, tratamiento de las semillas o tratamiento del suelo. Se ha encontrado sorprendentemente que las formulaciones de acuerdo con la invención muestran un efecto fungicida mejorado en comparación con formulaciones más concentradas similares (es decir, más de 220 g/l de fungicida de triazol) cuando se aplican en forma diluida pero con los mismos grados de dosificación.

Por otra parte, la invención se refiere a un método para prevenir la cristalización de fungicidas de triazol cuando se aplican en una solución acuosa de pulverización, comprendiendo dicho método disolver una formulación como la descrita en la presente memoria en agua para formar dicha solución de pulverización, es decir, se previene la cristalización de los fungicidas de triazol al incluir en la solución acuosa de pulverización una composición que comprende los elementos (b), (c), (d), (e) y opcionalmente (f), según se describe en la presente memoria. La concentración del fungicida o los fungicidas de triazol en la solución acuosa de pulverización es como se describe anteriormente.

Además, la invención se refiere al uso de una formulación concentrada líquida como la descrita en la presente memoria como un fungicida.

Las formulaciones tienen, con propósitos prácticos de aplicación de campo, una acción curativa, preventiva y sistémica muy ventajosa para proteger plantas cultivadas (convencionales o modificadas genéticamente). Las formulaciones son eficaces especialmente contra los hongos fitopatógenos pertenecientes a las siguientes clases: ascomicetos (por ejemplo, *Erysiphe*, *Venturia*, *Pyrenophora*); basidiomicetos, por ejemplo royas (por ejemplo especies de *Puccinia*) y añublos (especies de *Tilletia* y especies de *Ustilago*); Deuteromycotina, (por ejemplo *Helminthosporium*, *Fusarium*, *Septoria* y *Cercospora*). Entre otros, se controlan los siguientes patógenos importantes: *Tilletia caries*, *Drechslera teres*, *Fusarium nivale*, *Fusarium culmorum*, *Erysiphe graminis*, *Erysiphe cichoracearum*, *Sphaerotheca fuliginea*, *Podospheera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Puccinia graminis*, *Rhizoctonia solani*, *Ustilago tritici*, *Ustilago maydis*, *Helminthosporium gramineum*, *Helminthosporium oryzae*, *Venturia inaequalis*, *Septoria nodorum*, *Septoria triticii*, *Puccinia recondite*, *Puccinia hordei*, *Botrytis cinerea*, *Cercospora arachidicola*, *Pseudocercospora herpotrichoides*, *Pyrenophora teres*, *Pyricularia oryzae*, *Hemileia vastatrix*, *Alternaria solani*, *Sclerotium rolfsii*, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomiae*.

Las formulaciones líquidas concentradas de acuerdo con la invención son estables durante al menos 24 meses a 25°C y al menos 3 meses cuando se almacenan a 40°C. Además, las formulaciones en forma diluida, es decir, el líquido de formulación, permanecen libres de deposición de cristales como mínimo durante varias horas después de la dilución.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos se mencionan los siguientes ingredientes con referencia a sus nombres comerciales:

- 45 Agnique ME890-G, éster metílico de aceites de plantas disponible de Cognis.
- Witconol 2309, éster metílico de aceites de plantas disponible de Witco Corporation.
- Solvesso 100, combinación de hidrocarburos aromáticos, disponible de Exxon.
- 50 Edenor ME C6-C10, éster metílico de aceites de plantas disponible de Cognis.
- Edenor ME C12 98/100, éster metílico de aceites de plantas disponible de Cognis.
- 55 Dispersogen LFH, éster de ácido fosfórico disponible de Clariant.
- Phenylsulfonat CA, dodecilbencenosulfonato sódico, disponible de Clariant.

### Ejemplo 1

60 Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la tabla posteriormente. Se llevan a cabo agitación y calentamiento hasta un máximo de 50°C para disolver el tebuconazol. Se añaden los emulsionantes, Dispersogen LFH y Phenylsulfonat CA. La agitación y el calentamiento hasta un máximo de 50°C se continúan hasta que la formulación es homogénea. Cuando todavía está caliente, es decir 40-50°C, la formulación se filtra a través de adyuvante de filtración Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. 65 Al mezclar con agua, se preparan líquidos de pulverización a partir del producto así obtenido.

## ES 2 323 550 T3

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
5 a) Tebuconazol	213,7	204,5
10 c) N-metil-2-pirrolidona	157,9	151,1
15 b) Agnique ME890-G	349,6	334,6
20 d) Octanol	178,8	171,1
25 e) Dispersogen LFH	40,00	38,3
30 e) Phenylsulfonat CA	60,00	57,4

### Ejemplo 2

(Comparativo)

Tebuconazol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la tabla posteriormente. Se llevan a cabo agitación y calentamiento hasta un máximo de 50°C para disolver el tebuconazol. Se añaden los emulsionantes, Dispersogen LFH y Phenylsulfonat CA. La agitación y el calentamiento hasta un máximo de 50°C se continúan hasta que la formulación es homogénea. Cuando todavía está caliente, es decir 40-50°C, la formulación se filtra a través de adyuvante de filtración Celatom. El producto es un líquido homogéneo y transparente. Al mezclar con agua, se preparan líquidos de pulverización a partir del producto así obtenido.

INGREDIENTES	g/1000 g	g/litro
45 a) Tebuconazol	260,6	253,3
50 c) N-metil-2-pirrolidona	154,5	150,1
55 b) Agnique ME 890-G	317,9	309,0
60 d) Octanol	167,0	162,3
65 e) Dispersogen LFH	50,00	48,6
70 e) Phenylsulfonat CA	50,00	48,6

## ES 2 323 550 T3

### Ejemplo 3

(Comparativo)

5 Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 2, se prepara una formulación con los ingredientes tabulados posteriormente:

	<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/litro</b>
10	a) Tebuconazol	228,0
15	c) N-metil-2-pirrolidona	155,8
20	b) Agnique ME 890-G	320,3
	d) Octanol	168,3
25	e) Dispersogen LFH	50,9
30	e) Phenylsulfonat CA	50,9

### Ejemplo 4

Se prepararon formulaciones de tebuconazol de acuerdo con los ejemplos 1, 2 y 3. Las formulaciones producidas se probaron en un depósito de pulverización según se describe posteriormente.

#### *Cristalización en el depósito de pulverización*

##### *Procedimiento*

40 1 litro de formulación de tebuconazol preparada de acuerdo con el ejemplo 2 o 1,25 litros de formulación de tebuconazol de acuerdo con el ejemplo 1 o 1,125 litros de formulación de tebuconazol de acuerdo con el ejemplo 3 se mezclaron con 100 litros de agua (20 ó 500 ppm) en un depósito de pulverización. Después de 5 min. de mezcla, se añadieron 50 litros de agua adicionales y la mezcla se continuó durante 5 min. adicionales. El líquido de pulverización se sembró con 10 mg de cristales de tebuconazol.

- 45 I. Se tomó una muestra de 1 litro del líquido de pulverización y se tamizó a través de un tamiz de 75  $\mu\text{m}$ , y el residuo del tamiz (cristales) se secó y se pesó.
- 50 II. 100 litros de líquido de pulverización se bombearon a través de un filtro y una tobera (roja, n° 14) y de nuevo al depósito de pulverización. La velocidad de pulverización era aproximadamente 1000 ml por min. El residuo (cristales) del filtro y la tobera se aisló, se secó y se pesó.
- 55 III. Se tomó una muestra de 1 litro del líquido de pulverización y se tamizó a través de un tamiz de 75  $\mu\text{m}$  y el residuo del tamiz (cristales) se secó y se pesó.
- IV. El líquido de pulverización del depósito se dejó sin agitar hasta el día siguiente.
- 60 V. Al día siguiente, después de una mezcla de unos pocos min., se tomó una muestra de 1 litro y se tamizó a través de un tamiz de 75  $\mu\text{m}$  y el residuo del tamiz (cristales) se secó y se pesó.
- 65 VI. 100 litros de líquido de pulverización se bombearon a través de un filtro y una tobera (roja, n° 14) y de nuevo al depósito de pulverización. La velocidad de pulverización era aproximadamente 1000 ml por min. El residuo (cristales) del filtro y la tobera se aisló, se secó y se pesó.
- VII. El filtro y la tobera (roja, n° 14) se reemplazaron por un filtro y una tobera (amarilla, n° 12) más estrechas. 100 litros de líquido de pulverización se bombearon a través del filtro y la tobera (amarilla, n° 12) y de nuevo al depósito de pulverización. El residuo (cristales) del filtro y la tobera se aisló, se secó y se pesó.

## ES 2 323 550 T3

Los resultados de la prueba se tabulan posteriormente.

Procedimiento de pulverización y tamizado, véase el texto anterior	Formulación de acuerdo con el ejemplo 1		Formulación de acuerdo con el ejemplo 2		Formulación de acuerdo con el ejemplo 3
Tipo de agua (ppm)	20	500	20	500	500
I. 1 l de muestra - residuo del tamiz	0,3 mg	0,3 mg	0,0 mg	1,5 mg	1,4 mg
II. 100 l de líquido de pulverización tobera roja n° 14 - residuo del tamiz	3,0 mg	2,5 mg	5,0 mg	4,7 mg	11,6 mg
III. 1 l de muestra - residuo del tamiz	0,7 mg	0,3 mg	3,7 mg	2,0 mg	1,5 mg
V. muestra de 1 l (día siguiente) - residuo del tamiz	0,4 mg	0,3 mg	2,8 mg	3,2 mg	2,2 mg
VI. 100 l de líquido de pulverización tobera roja n° 14 - residuo del tamiz	2,3 mg	2,3 mg	5,4 mg	3,8 mg	21,0 mg
VII. 100 l de muestra de pulverización tobera amarilla n° 12 - residuo del tamiz	1,7 mg	2,3 mg	7,0 mg	17,4 mg	59,0 mg

## ES 2 323 550 T3

De acuerdo con los resultados de la prueba, la formulación de tebuconazol de acuerdo con el ejemplo 1 era superior a las formulaciones preparadas de acuerdo con los ejemplos 2 y 3 con respecto a la prevención de la cristalización del tebuconazol en el depósito de pulverización. La superioridad de la formulación de acuerdo con el ejemplo 1 era especialmente pronunciada cuando se aplicaban en la prueba un filtro y una tobera, es decir, tobera nº 12, estrechos.

### Ejemplo 5

La eficacia de una formulación de tebuconazol producida de acuerdo con el ejemplo 1 y una formulación comercial de EC de 200 g/l de tebuconazol, es decir, Folicur 200 g/l disponible de Bayer CropSciences, se probó sobre habas de soja contra roya asiática, *Phakopsora pachyrhizi*.

Los resultados se tabulan posteriormente.

Formulación	Dosis g de tebuconazol/ha	% de Eficacia media sobre 4 parcelas
Formulación producida de acuerdo con el ejemplo 1	80	92,62
	100	93,73
EC Folicur 200 g/l	80	81,55
	100	84,87

De acuerdo con los resultados anteriores, la formulación de EC de tebuconazol, producida como se describe en el ejemplo 1, era más eficaz que la formulación de Folicur 200 g/l contra roya asiática sobre habas de soja. La superioridad de la formulación producida de acuerdo con el ejemplo 1 cuando se comparaba con el EC de Folicur 200 g/l es sorprendente debido a que una formulación producida como se describe en el ejemplo 2 estaba en varias pruebas de campo solo a la par con la formulación de EC de Folicur 250 g/l.

### Ejemplo 6

La eficacia de las formulaciones preparadas de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 se comparó contra roya parda sobre trigo. Se realizaron experimentos en invernadero tanto curativos como protectores. Dos series de resultados de prueba se tabulan posteriormente.

Formulación	ED <sub>50</sub> Curativa (Intervalo de Confianza 95%) g de tebuconazol por ha.	ED <sub>50</sub> Protectora (Intervalo de Confianza 95%) g de tebuconazol por ha.
Formulación de acuerdo con el ejemplo 1	3,2 (2,1-4,9)	5,8 (5,0-6,7)
Formulación de acuerdo con el ejemplo 2	3,8 (2,6-5,9)	19,4 (15,7-23,9)

## ES 2 323 550 T3

5	Formulación	ED <sub>50</sub> Curativa (Intervalo de Confianza 95%) g de tebuconazol por ha.	ED <sub>50</sub> Protectora (Intervalo de Confianza 95%) g de tebuconazol por ha.
10	Formulación de acuerdo con el ejemplo 1	1,8 (1,2-2,6)	6,1 (4,9-7,5)
15	Formulación de acuerdo con el ejemplo 2	4,5 (2,6-5,9)	14,9 (12,8-17,4)
20			

De acuerdo con los resultados anteriores, la formulación de tebuconazol preparada como se describe en el ejemplo 1 es más eficaz que la formulación con una concentración inicial superior de tebuconazol preparada de acuerdo con el ejemplo 2.

### Ejemplo 7

Flutriafol, N-metil-2-pirrolidona y Agnique ME890-G y octanol se mezclan en el orden especificado en la tabla posteriormente. Se llevan a cabo agitación y calentamiento hasta un máximo de 50°C para disolver el flutriafol. Se añaden Dispersogen LFH y Phenylsulfonat CA. La agitación y el calentamiento hasta un máximo de 50°C se continúan hasta que la formulación es homogénea. Cuando todavía está caliente, es decir 40-50°C, la formulación se filtra a través de adyuvante de filtración Celatom. El producto líquido es homogéneo y transparente. Al mezclar con agua, se preparan líquidos de pulverización a partir del producto así obtenido.

40	<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/1000 g</b>	<b>g/litro</b>
45	a) Flutriafol	110,1	105,4
50	c) N-metil-2-pirrolidona	172,6	165,2
55	b) Agnique ME 890-G	412,1	394,3
60	d) Octanol	206,0	197,1
65	e) Dispersogen LFH	39,68	37,97
	e) Phenylsulfonat CA	59,52	56,96

## ES 2 323 550 T3

### Ejemplo 8

Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepara una formulación con los ingredientes tabulados posteriormente:

	<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/1000 g</b>
5		
10	a) Tebuconazol	214,8
	c) N-metil-2-pirrolidona	202,7
15		
	b) Witconol 2309	208,3
20		
	d) Solvesso 100	208,3
25		
	e) Dispersogen LFH	40,00
	e) Phenylsulfonat CA	60,00
30		
	f) DL-lactato	65,9

35 El producto líquido es homogéneo y transparente. Al mezclar con agua, se preparan líquidos de pulverización a partir del producto así obtenido.

### Ejemplo 9

40 Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepara una formulación con los ingredientes tabulados posteriormente:

	<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/1000 g</b>	<b>g/litro</b>
45			
	a) Tebuconazol	224,9	218,6
50			
	c) N-metil-2-pirrolidona	152,7	148,4
55			
	b) Agnique ME 890-G	335,8	326,4
	d) n-Hexanol	186,6	181,4
60			
	e) Dispersogen LFH	50,00	48,6
65			
	e) Phenylsulfonat CA	50,00	48,6

## ES 2 323 550 T3

El producto líquido es homogéneo y transparente. Al mezclar con agua, se preparan líquidos de pulverización a partir del producto así obtenido.

### 5 Ejemplo 10

Para estudiar la posible cristalización del fungicida de triazol después de diluir las formulaciones de acuerdo con los ejemplos 7-9 hasta la concentración de pulverización, se realizaron experimentos en depósito de pulverización a una escala de 100-150 litros en el laboratorio. La dureza del agua usada para diluir los productos hasta la concentración de pulverización se variaba. En algunos de los experimentos, se realizó la siembra de la dilución de pulverización con cristales de fungicida de triazol al principio del experimento, pero no se observaba que esto provocara la cristalización.

El grado hasta el que las partículas y los cristales de fungicida de triazol bloqueaban los filtros y las toberas del depósito de pulverización se usó en la evaluación de las formulaciones. Usando un equipo de pulverización montado con toberas número 12 y 14 con filtros adjuntos, respectivamente, no se observaba bloqueo de los filtros y las aberturas de salida del equipo de pulverización ni siquiera 24 horas después de la dilución del depósito de pulverización.

Además del bloqueo de los filtros y las toberas, se usaron pruebas con tamices húmedos y microscopía de los líquidos de pulverización para evaluar el comportamiento de las formulaciones.

En las pruebas en depósito de pulverización, las formulaciones eran típicamente al menos tan buenas como las formulaciones preparadas de acuerdo con el ejemplo 1 y con resultados de prueba similares a los presentados en el ejemplo 4 para la misma formulación.

### Ejemplo 11

(Comparativo)

Se preparó una formulación como se esboza en el ejemplo 1, pero sin un codisolvente inmisible con agua, con los ingredientes especificados en la tabla posterior.

<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/1000 g</b>	<b>g/litro</b>
a) Tebuconazol	217,4	210,0
c) N-metil-2-pirrolidona	157,4	152,1
b) Agnique ME 890-G	523,7	505,9
e) Dispersogen LFH	42,51	41,07
e) Phenylsulfonat CA	59,30	57,29

La composición daba un grado inaceptable de cristalización de tebuconazol después de la dilución hasta la concentración de pulverización. Los cristales daban lugar a bloqueo de los filtros y las toberas en el equipo de pulverización.

## ES 2 323 550 T3

Ejemplo 12

(Comparativo)

5 Se preparó una formulación como se esboza en el ejemplo 1, pero sin un éster de un aceite de planta, con los ingredientes especificados en la tabla posterior.

	<b>INGREDIENTES</b>	<b>g/1000 g</b>	<b>g/litro</b>
10			
	a) Tebuconazol	218,0	210,0
15			
	c) N-metil-2-pirrolidona	157,8	152,0
20			
	d) Octanol	525,4	506,1
25			
	e) Dispersogen LFH	39,32	37,87
30			
	e) Phenylsulfonat CA	59,39	57,20

35 La composición daba un grado inaceptable de cristalización de tebuconazol después de la dilución hasta la concentración de pulverización. Los cristales daban lugar a bloqueo de los filtros y las toberas en el equipo de pulverización.

40

45

50

55

60

65

# ES 2 323 550 T3

## REIVINDICACIONES

1. Una formulación líquida concentrada que comprende

- a) uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas de triazol en una cantidad que varía de 10-220 g/l,
- b) uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas,
- c) uno o más codisolventes apróticos polares miscibles con agua,
- d) uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes,
- e) un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos, y
- f) opcionalmente, adyuvantes adicionales.

2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende

- a) 50-215 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas de triazol,
- b) 100-600 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas,
- c) 50-400 g/l de uno o más codisolventes apróticos polares miscibles con agua,
- d) 50-300 g/l de uno o más codisolventes inmiscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes,
- e) 10-200 g/l de un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos, y
- f) 0-300 g/l de adyuvantes adicionales.

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende

- a) 80-210 g/l de uno o más ingredientes activos seleccionados entre fungicidas de triazol,
- b) 150-450 g/l de uno o más disolventes seleccionados entre ésteres de aceites de plantas,
- c) 100-300 g/l de uno o más codisolventes apróticos polares miscibles con agua seleccionados entre hidrocarburos aromáticos y alcoholes,
- d) 100-250 g/l de uno o más codisolventes inmiscibles con agua,
- e) 50-150 g/l de un sistema emulsionante que comprende uno o más tensioactivos, y
- f) 0-300 g/l de adyuvantes adicionales.

4. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente b) se selecciona entre ésteres alquílicos de ácidos grasos de aceites de plantas.

5. La formulación de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el componente b) se selecciona entre ésteres metílicos de ácidos grasos de aceites de plantas.

6. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente c) se selecciona entre N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, 2-propanol, tetrahidrofurano, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, ciclohexanona, tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, N-ciclohexil-2-pirrolidona y tetrametilurea.

7. La formulación de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el componente d) se selecciona entre hidrocarburos aromáticos.

8. La formulación de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de disolventes que tienen parámetros de solubilidad de Hansen en los intervalos  $\delta d$  14,3-17,9 MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta p$  0,4-10,0 MPa<sup>1/2</sup> y  $\delta h$  1,0-13,7 MPa<sup>1/2</sup>.

9. La formulación de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el componente d) se selecciona entre disolventes o una mezcla de disolventes que tienen parámetros de solubilidad de Hansen en los intervalos  $\delta d$  14,4-17,7 MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta p$  2,0-8,0 MPa<sup>1/2</sup> y  $\delta h$  7,0-13,6 MPa<sup>1/2</sup>.

## ES 2 323 550 T3

10. La formulación de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el componente d) se selecciona entre alcoholes C5-C10.

5 11. La formulación de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el componente d) se selecciona entre alcoholes C5-C9.

12. La formulación de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el componente d) se selecciona entre alcoholes C6-C9.

10 13. La formulación de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el componente d) es octanol.

14. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos de iones híbridos, tensioactivos polímeros y sus mezclas.

15 15. La formulación de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y sus mezclas.

20 16. La formulación de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el componente e) se selecciona entre tensioactivos aniónicos.

25 17. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que el fungicida de triazol se selecciona entre bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, diniconazol, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, miclobutanil, penconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol.

18. La formulación de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el fungicida de triazol se selecciona entre flutriafol y tebuconazol.

30 19. La formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, disuelta en agua.

20. Un método para el control de hongos que comprende aplicar una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en forma diluida, a o cerca de una planta o la semilla infestada con hongos o susceptible de ser infestada por hongos.

35 21. El uso de una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 como un fungicida.

40 22. Un método para prevenir la cristalización de fungicidas de triazol cuando se aplican en una solución acuosa de pulverización, comprendiendo dicho método disolver una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 en agua para formar dicha solución de pulverización.

23. El método de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la concentración de fungicida de triazol en la solución acuosa de pulverización está entre 0,0001 y 4% en peso de solución de pulverización total.

45 24. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que la concentración de fungicida de triazol está entre 0,001 y 3% en peso de solución acuosa de pulverización.

50 25. El método de acuerdo con la reivindicación 24, en el que la concentración de fungicida de triazol está entre 0,005 y 2% en peso de solución acuosa de pulverización.

55

60

65