

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 820**

51 Int. Cl.:  
**A01N 37/50** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01N 47/04** (2006.01)  
**A01N 25/14** (2006.01)  
**B01J 2/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06791754 .2**  
96 Fecha de presentación: **31.08.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1926371**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **Formulaciones sólidas de mezclas de fungicidas**

30 Prioridad:  
**09.09.2005 DE 102005042879**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.06.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER CROPSCIENCE AG  
ALFRED-NOBEL-STRASSE 50  
40789 MONHEIM, DE**

72 Inventor/es:  
**WOLF, Hilmar**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 383 820 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 sólidas de mezclas de fungicidas

- 5 La invención se refiere a formulaciones sólidas (en particular gránulos dispersables en agua) de mezclas de trifloxistrobina (TFS) con tebuconazol o tolifluanida (Euparen M), a un procedimiento para su preparación y a su uso para la aplicación de los principios activos contenidos en las mismas.
- 10 El documento EP-A-0831698 divulga mezclas de TFS con tebuconazol, pero sólo se divulgan formulaciones WG (gránulos dispersables en agua) con un contenido de principio activo del 15 % en peso. La preparación de mezclas muy concentradas se divulga sólo en forma de polvo o como concentrado para suspensión.
- 15 La preparación de formulaciones WG muy concentradas con los coadyuvantes de formulación mencionados en el estado de la técnica da como resultado formulaciones que tienen propiedades no deseadas. De este modo, el bajo punto de fusión de la mezcla de principios activos da como resultado la aparición de grandes cantidades de residuos del cribado en húmedo, que en la aplicación posterior del licor de pulverización provoca obturaciones en las boquillas de pulverización. Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que las formulaciones presentes, muy concentradas, presentan características particularmente ventajosas. De este modo, en su preparación aparecen sólo cantidades muy reducidas de residuos del cribado en húmedo, se pueden extrudir bien y poseen una estabilidad en suspensión particularmente alta.
- Un objeto de la invención son, por lo tanto, composiciones, es decir, formulaciones sólidas fungicidas en forma de gránulos dispersables en agua, que contienen:
- trifloxistrobina (componente I)
  - 20 - al menos otro principio activo seleccionado entre tebuconazol y tolifluanida (componente II)
  - al menos un dispersante que contiene el producto de condensación de ditoliléter sulfonado y formaldehído.
- En las composiciones según la invención están presentes los componentes I y II en relaciones en peso de 1 : 30 a 12 : 1, preferentemente de 1 : 20 a 5 : 1, de modo particularmente preferente de 1 : 15 a 1 : 1. Si la composición según la invención contiene tebuconazol y tolifluanida, se consideran ambos en conjunto como componente II.
- 25 Los componentes I y II conjuntamente se denominan en adelante principio activo.
- Una forma de realización preferente de la invención son composiciones que contienen
- el 50 - 75 %, preferentemente el 60 - 75 %, de modo particularmente preferente el 65 - 75 % de principio activo
  - el 5 - 20 %, preferentemente el 10 - 20 %, de modo particularmente preferente el 10 -15 % del dispersante Baykanol® SL.
- 30 Los datos de porcentajes, si no se indica lo contrario, se entiende que son porcentajes en peso.
- Una forma de realización destacada de la invención son composiciones de este tipo en las que se usa Baykanol® SL como dispersante.
- Otra forma de realización destacada de la invención son composiciones de este tipo en las que se usa Baykanol® SL como dispersante y tebuconazol como componente II.
- 35 Otra forma de realización destacada de la invención son composiciones de este tipo en las que se usa Baykanol® SL como dispersante y tolifluanida como componente II.
- Se ha hallado además que las composiciones según la invención pueden prepararse humedeciendo una mezcla en polvo constituida por los principios activos y los coadyuvantes de formulación, granulando a continuación mediante extrusión a presión reducida y secando después los gránulos humedecidos. Los aparatos correspondientes para la humectación, la extrusión y el secado son conocidos por el experto. En la preparación debe tenerse en cuenta, particularmente, que las temperaturas a las que se expone el producto se mantengan en todas las etapas del procedimiento por debajo de 60 °C, particularmente por debajo de 50 °C.
- 40 Este procedimiento es también un objeto de la invención.
- Finalmente, se ha hallado que las composiciones según la invención son muy adecuadas para la aplicación de los principios activos agroquímicos contenidos en las mismas a plantas y/o a su hábitat. Este procedimiento es también un objeto de la invención.
- 45 Las composiciones según la invención contienen, dado el caso, otros coadyuvantes de formulación, por ejemplo, dado el caso, sustancias de los grupos de los emulsionantes, de los tensioactivos aniónicos o no iónicos, de los

agentes antiespumantes, de los conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de los materiales de carga inertes.

5 Como tensioactivos o coadyuvantes de dispersión no iónicos se consideran todas las sustancias de este tipo que se pueden usar habitualmente en agentes agroquímicos. Pueden mencionarse preferentemente copolímeros de bloque de óxido de polietileno-óxido de polipropileno, polietilenglicoléteres de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, además de poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polimerizado mixto de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona y copolimerizado de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además de etoxilato de alquilo y etoxilato de alquilarilo, que dado el caso pueden estar fosfatados y dado el caso neutralizados con bases, pudiendo mencionarse, por ejemplo, 10 etoxilato de sorbitol, así como derivados de polioxialquilenamina.

Como tensioactivos aniónicos se consideran todas las sustancias de este tipo que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. Preferentemente, son sales de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

15 Otro grupo preferente de tensioactivos o coadyuvantes de dispersión aniónicos son sales de ácidos poliestirenosulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído y sales de ácido ligninsulfónico.

20 Como sustancias antiespumantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Son preferentes aceites de silicona y estearato de magnesio. Como conservantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos de este tipo. Como ejemplos se pueden mencionar Preventol® (empresa Bayer AG) y Proxel®.

Como antioxidantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Es preferente el butilhidroxitolueno.

25 Como colorantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Como ejemplos se pueden mencionar dióxido de titanio, hollín de color, óxido de cinc y pigmentos azules, así como rojo permanente FGR.

30 Como cargas inertes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. En particular son partículas inorgánicas tales como carbonatos, silicatos y óxidos, así como sustancias orgánicas tales como condensados urea-formaldehído. Como ejemplos se pueden mencionar caolín, rutilo, dióxido de silicio, los denominados ácidos silícicos muy dispersos, geles de sílice, así como silicatos naturales y sintéticos, además de talco.

La cantidad de aplicación de las formulaciones según la invención puede variar dentro de un intervalo amplio. Depende de los principios activos correspondientes y de sus cantidades en las formulaciones.

35 Con ayuda de las composiciones según la invención pueden aplicarse las mezclas de principios activos fungicidas de un modo particularmente ventajoso a las plantas y/o a su hábitat.

40 Con las composiciones según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de obtentor. Por partes de plantas se entiende todas las partes y órganos de las plantas subterráneos y aéreos, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas, pertenecen también los 45 productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

50 A este respecto se destaca el efecto particularmente ventajoso de los agentes según la invención con respecto a su uso en plantas de cereales, tales como, por ejemplo trigo, avena, cebada, espelta, triticale y centeno, pero también en maíz, mijo, arroz, caña de azúcar, soja, girasol, patatas, algodón, colza, canola, tabaco, remolacha azucarera, remolacha forrajera, espárragos, lúpulo, así como plantas frutales (que comprenden frutos de pepitas tales como, por ejemplo, manzanas o peras, frutos de hueso tales como, por ejemplo, melocotones, nectarinas, cerezas, ciruelas y albaricoques, cítricos tales como, por ejemplo, naranjas, pomelos, limas, limones, naranjas enanas, mandarinas y mandarinas satsuma, frutos secos tales como, por ejemplo, pistachos, almendras, nuez y nuez de Pecán, frutos tropicales tales como, por ejemplo, mango, papaya, piña, dátiles y plátanos, y uvas) y hortalizas (que comprenden hortalizas de hoja tales como, por ejemplo, endivias, valeriana, hinojo, lechuga y lechuga rizada, 55 acelga, espinaca y achicoria, hortalizas del género Brassica tales como, por ejemplo, coliflor, brócoli, col china, col verde (col de invierno o col rizada), colirrábano, col de Bruselas, col lombarda, repollo y col de Saboya, hortalizas de fruto tales como, por ejemplo, berenjenas, pepinos, pimientos, calabaza, tomates, calabacines y maíz dulce,

hortalizas de raíz tales como, por ejemplo, apio-nabo, nabos, zanahorias, zanahorias amarillas, rábano, rábano largo, remolacha roja, salsifís negros y apio, legumbres tales como, por ejemplo, guisantes y alubias, así como hortalizas de bulbo tales como, por ejemplo, puerro y cebolla).

5 El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y partes de plantas con las composiciones según la invención se realiza directamente o por acción sobre sus alrededores, hábitat o espacio de almacenamiento según los procedimientos de tratamiento habituales, por ejemplo por inmersión, pulverización, evaporación, nebulización, dispersión, embadurnado y en el caso de material de reproducción, especialmente en el caso de semillas, también mediante recubrimiento con una o más capas.

10 Las combinaciones según la presente invención poseen propiedades fungicidas muy buenas y pueden usarse para combatir hongos fitopatógenos tales como plasmodioforomicetos, oomicetos, quitridiomicetos, zigomicetos, ascomicetos, basidiomicetos, deuteromicetis, etc.

Como ejemplos, pero no limitantes, se pueden mencionar algunos organismos patógenos de enfermedades fúngicas incluidos en los conceptos generales enumerados anteriormente:

enfermedades provocadas por organismos patógenos de mildiú como por ejemplo

15 especies de *Blumeria* tales como, por ejemplo, *Blumeria graminis*;

especies de *Podosphaera* tales como, por ejemplo, *Podosphaera leucotricha*;

especies de *Sphaerothecales* tales como, por ejemplo, *Sphaerotheca fuliginea*;

especies de *Uncinula* tales como, por ejemplo, *Uncinula necator*;

enfermedades provocadas por organismos patógenos de roya como por ejemplo

20 especies de *Gymnosporangium*, como por ejemplo *Gymnosporangium sabinae*

especies de *Hemileia* tales como, por ejemplo, *Hemileia vastatrix*;

especies de *Phakopsora* tales como, por ejemplo, *Phakopsora pachyrhizi* y *Phakopsora meibomia*;

especies de *Puccinia* tales como, por ejemplo, *Puccinia recondita* o *Puccinia triticina*;

especies de *Uromyces* tales como, por ejemplo, *Uromyces appendiculatus*;

25 enfermedades provocadas por organismos patógenos del grupo de los oomicetos tales como, por ejemplo,

especies de *Bremia* tales como, por ejemplo, *lactucae*;

especies de *Peronospora* tales como, por ejemplo, *Peronospora pisi* o *P. brassicae*;

especies de *Phytophthora* tales como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;

especies de *Plasmopara* tales como, por ejemplo, *Plasmopara viticola*;

30 especies de *Pseudoperonospora* tales como, por ejemplo, *Pseudoperonospora humuli* o *Pseudoperonospora cubensis*

especies de *Pythium* tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;

enfermedades que causan manchas en las hojas o las marchitan provocadas por, por ejemplo,

especies de *Alternaria* tales como, por ejemplo, *Alternaria solani*;

35 especies de *Cercospora* tales como, por ejemplo, *Cercospora beticola*;

especies de *Cladosporium* tales como, por ejemplo, *Cladosporium cucumerinum*;

especies de *Cochliobolus* tales como, por ejemplo, *Cochliobolus sativus*

(forma de conidios: *Drechslera*, Sin: *Helminthosporium*);

especies de *Colletotrichum* tales como, por ejemplo, *Colletotrichum lindemuthianum*;

40 especies de *Cyloconium* tales como, por ejemplo, *Cyloconium oleaginum*;

especies de *Diaporthe* tales como, por ejemplo, *Diaporthe citri*;

- especies de *Elsinoe* tales como, por ejemplo, *Elsinoe fawcettii*;
- especies de *Gloeosporium* tales como, por ejemplo, *Gloeosporium laeticolor*;
- especies de *Glomerella* tales como, por ejemplo, *Glomerella cingulata*;
- especies de *Guignardia* tales como, por ejemplo, *Guignardia bidwelli*;
- 5 especies de *Leptosphaeria* tales como, por ejemplo, *Leptosphaeria maculans*;
- especies de *Magnaporthe* tales como, por ejemplo, *Magnaporthe grisea*;
- especies de *Mycosphaerella* tales como, por ejemplo, *Mycosphaerella graminicola*;
- especies de *Phaeosphaeria* tales como, por ejemplo, *Phaeosphaeria nodorum*;
- especies de *Pyrenophora* tales como, por ejemplo, *Pyrenophora teres*;
- 10 especies de *Ramularia* tales como, por ejemplo, *Ramularia collo-cygni*;
- especies de *Rhynchosporium* tales como, por ejemplo, *Rhynchosporium secalis*;
- especies de *Septoria* tales como, por ejemplo, *Septoria apii*;
- especies de *Typhula* tales como, por ejemplo, *Typhula incarnata*;
- especies de *Venturia* tales como, por ejemplo, *Venturia inaequalis*;
- 15 enfermedades de la raíz y del tallo provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Corticium* tales como, por ejemplo, *Corticium graminearum*;
- especies de *Fusarium* tales como, por ejemplo, *Fusarium oxysporum*;
- especies de *Gaeumannomyces* tales como, por ejemplo, *Gaeumannomyces graminis*;
- especies de *Rhizoctonia* tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*;
- 20 especies de *Tapesia* tales como, por ejemplo, *Tapesia acuformis*;
- especies de *Thielaviopsis* tales como, por ejemplo, *Thielaviopsis basicola*;
- enfermedades de espigas y panojas (incluyendo mazorcas de maíz), provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Alternaria* tales como, por ejemplo, *Alternaria* spp.;
- especies de *Aspergillus* tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*;
- 25 especies de *Cladosporium* tales como, por ejemplo, *Cladosporium cladosporioides*;
- especies de *Claviceps* tales como, por ejemplo, *Claviceps purpurea*;
- especies de *Fusarium* tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- especies de *Gibberella* tales como, por ejemplo, *Gibberella zeae*;
- especies de *Monographella* tales como, por ejemplo, *Monographella nivalis*;
- 30 enfermedades provocadas por ustilaginales tales como, por ejemplo,
- especies de *Sphacelotheca* tales como, por ejemplo, *Sphacelotheca reiliana*;
- especies de *Tilletia* tales como, por ejemplo, *Tilletia caries*;
- especies de *Urocystis* tales como, por ejemplo, *Urocystis occulta*;
- especies de *Ustilago* tales como, por ejemplo, *Ustilago nuda*;
- 35 putrefacción de la fruta provocada por, por ejemplo,
- especies de *Aspergillus* tales como, por ejemplo, *Aspergillus flavus*;
- especies de *Botrytis* tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;

- especies de *Penicillium* tales como, por ejemplo, *Penicillium expansum*
- especies de *Sclerotinia* tales como, por ejemplo, *Sclerotinia sclerotiorum*;
- especies de *Verticillium* tales como, por ejemplo, *Verticillium alboatrum*;
- 5 enfermedades que pudren y marchitan semillas y elementos relacionados con el suelo, así como enfermedades de la plántula, provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Fusarium* tales como, por ejemplo, *Fusarium culmorum*;
- especies de *Phytophthora* tales como, por ejemplo, *Phytophthora infestans*;
- especies de *Pythium* tales como, por ejemplo, *Pythium ultimum*;
- especies de *Rhizoctonia* tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*;
- 10 especies de *Sclerotium* tales como, por ejemplo, *Sclerotium rolfsii*;
- cáncer de las plantas, agallas y excrecencias nudosas provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Nectria* tales como, por ejemplo, *Nectria galligena*;
- enfermedades que causan marchitamiento provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Monilinia* tales como, por ejemplo, *Monilinia laxa*;
- 15 deformaciones en hojas, flores y frutos provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Taphrina* tales como, por ejemplo, *Taphrina deformans*;
- enfermedades degenerativas de plantas leñosas provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Esca* tales como, por ejemplo, *Phaemoniella clamydospora*;
- enfermedades de flores y semillas provocadas por, por ejemplo,
- 20 especies de *Botrytis* tales como, por ejemplo, *Botrytis cinerea*;
- enfermedades de tubérculos provocadas por, por ejemplo,
- especies de *Rhizoctonia* tales como, por ejemplo, *Rhizoctonia solani*;
- enfermedades provocadas por organismos patógenos bacterianos tales como, por ejemplo,
- especies de *Xanthomonas* tales como, por ejemplo, *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;
- 25 especies de *Pseudomonas* tales como, por ejemplo, *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;
- especies de *Erwinia* tales como, por ejemplo, *Erwinia amylovora*;
- Pueden combatirse preferentemente las siguientes enfermedades de la soja: enfermedades fúngicas en hojas, tallos, vainas y semillas provocadas, por ejemplo, por
- 30 mancha foliar por *Alternaria* (*Alternaria* sp. *atrans tenuissima*), antracnosis (*Colletotrichum gloeosporoides dematium* var. *truncatum*), mancha marrón (*Septoria glycines*), mancha foliar y tizón por *Cercospora* (*Cercospora kikuchii*), tizón foliar por *Choanephora* (*Choanephora infundibulifera trispora* (sin.)), mancha foliar por *Dactuliophora* (*Dactuliophora glycines*), mildiu veloso (*Peronospora manshurica*), tizón por *Drechslera* (*Drechslera glycini*), mancha púrpura foliar (*Cercospora sojina*), mancha foliar por *Leptosphaerulina* (*Leptosphaerulina trifolii*), mancha foliar por *Phillosticta* (*Phillosticta sojaecola*), mildiu pulverulento (*Microsphaera diffusa*), mancha foliar por *Pyrenochaeta* (*Pyrenochaeta glycines*), tizón aéreo, foliar y radicular por *Rhizoctonia* (*Rhizoctonia solani*), roya (*Phakopsora pachyrhizi*), sarna (*Sphaceloma glycines*), tizón foliar por *Stemphiloium* (*Stemphiloium botryosum*), mancha anillada (*Corynespora cassiicola*).
- 35 enfermedades fúngicas en raíces y la base del tallo provocadas, por ejemplo, por
- 40 podredumbre radicular negra (*Calonectria crotalariae*), podredumbre carbonosa (*Macrophomina phaseolina*), tizón o marchitado por *Fusarium*, podredumbre radicular, y de las vainas y del cuello (*Fusarium oxysporum*, *Fusarium orthoceras*, *Fusarium semitectum*, *Fusarium equiseti*), podredumbre radicular por *Mycoleptodiscus* (*Mycoleptodiscus terrestris*), neocosmospora (*Neocosmospora vasinfecta*), tizón de la vaina y del tallo (*Diaporthe phaseolorum*), cancro del tallo (*Diaporthe phaseolorum* var. *caulivora*), podredumbre por *Phytophthora* (*Phytophthora megasperma*), podredumbre marrón del tallo (*Phialophora gregata*), podredumbre por *Pythium*

(Pythium aphanidermatum, Pythium irregulare, Pythium debaryanum, Pythium myriotilum, Pythium ultimum), podredumbre radicular por rhizoctonia, podredumbre blanda del tallo y caída de plántulas (Rhizoctonia solani), podredumbre blanda del tallo por sclerotinia (Sclerotinia sclerotiorum), tizón meridional por sclerotinia (Sclerotinia rolfsii), podredumbre radicular por thielaviopsis (Thielaviopsis basicola).

## 5 Ejemplos

En una serie de ensayos se extrudieron muestras con la composición general siguiente

25 % en peso de trifloxistrobina

50 % en peso de tebuconazol

15 % en peso de dispersante

10 10 % en peso de caolín

en una extrusora de laboratorio del tipo Fuji Paudal DG-1 y después se analizaron comparativamente.

### Preparación:

15 En la primera etapa de la preparación se prepara una mezcla en polvo de la composición anterior mezclando los componentes de partida y moliéndolos posteriormente mediante chorro de aire en un molino de chorro de aire de 8 pulgadas (20,3 cm). Después, el polvo se humedece homogéneamente añadiendo agua en porciones y mezclando intensamente en una batidora de cocina Braun. En ensayos previos se determinó para cada mezcla en polvo la cantidad de agua que habría que añadir para lograr, en cada caso, la mejor extrusión posible. Dependiendo del dispersante usado, la cantidad de agua añadida fue de entre el 13 y el 24 % en peso con relación a la cantidad de polvo. El polvo humedecido se extruda a continuación usando la extrusora de laboratorio y los gránulos humedecidos se secan en un secador de lecho fluidizado a 60 °C de entrada de aire y aproximadamente 35 °C de salida de aire, siendo la temperatura máxima del producto de 40 °C. El tiempo de secado varía entre 2 y 12 minutos. El contenido de agua residual de las muestras se encuentra entre el 0,3 y el 1,7 % y se determina por la pérdida de peso con una balanza termoanalítica del tipo Mettler LP 16 a 70 °C.

### Análisis:

25 Cribado en húmedo: Los residuos se analizaron en un tamiz de anchura de malla de 150 µm. Los residuos, en el cribado en húmedo, tienen en la preparación de formulaciones WG mediante extrusión de principios activos de bajo punto de fusión una importancia particular, debido a que en el proceso de extrusión pueden generarse por compactación y carga de temperatura porciones de producto que en el uso pretendido en agua no se dispersan de nuevo en las partículas primarias y provocan la obturación de los filtros en aparatos habituales en la práctica agrícola. Como consecuencia de ello puede ser necesario interrumpir la pulverización y limpiar los filtros de forma costosa. El ensayo de cribado en húmedo es un ensayo de laboratorio que sirve para evaluar las porciones no dispersas en la formulación. Preferentemente, el residuo de cribado debe ser en este ensayo inferior al 0,05 % y de modo particularmente preferente inferior al 0,02 %.

35 En un vaso de precipitados de 2 l con agitación se disponen 1000 ml de agua del grifo y se introducen, con agitación a 500 revoluciones por minuto, 50 g de la formulación WG. Se agita 150 segundos y la suspensión se dispone sobre un tamiz con un ancho de malla de 150 µm, se enjuagan los restos del vaso de precipitados con algo de agua de grifo y se lava con un chorro de agua (manguera de goma con un diámetro interno de aproximadamente 10 mm; caudal de agua de grifo: aproximadamente 4-5 l/min). A este respecto, el material fino se lleva mediante enjuague a través del tamiz. Después de algunos minutos (como máximo diez) de tiempo de enjuague se deja gotear el tamiz y el residuo se transfiere del tamiz usando agua desmineralizada a una cápsula de evaporación ya pesada y se seca a 70 °C hasta peso constante. Después de enfriar se pesa y se determina la proporción del residuo en porcentaje con respecto a 50 g de formulación usados.

45 Evaluación de la extrusionabilidad: La evaluación de la extrusionabilidad de una mezcla se basa en la observación en la preparación de la muestra. En la valoración se tienen en cuenta, por ejemplo, la fluidez del polvo humedecido, la formación de madejas, la degradación de madejas, el calentamiento, etc. En una escala creciente de resultados, la valoración debe ser "buena" o al menos "satisfactoria". "Mediocre" significa que la granulación se realiza sólo insuficientemente y "mala" significa que la mezcla de la extrusora de laboratorio no puede extrudirse.

50 Estabilidad en suspensión: La estabilidad en suspensión es una medida de la capacidad para formar una suspensión de los componentes insolubles de la formulación en el licor de pulverización. Una buena estabilidad en suspensión garantiza la distribución homogénea del producto y, con ello, la dosificación uniforme en la aplicación del mismo. La estabilidad en suspensión debe ser, en general,  $\geq 75$  %. En una probeta graduada de 250 ml se prepara una suspensión al 1 % de la formulación añadiendo al agua la cantidad calculada del granulado, dejando en reposo 4 minutos y, después de cerrar la probeta con un tapón de goma, haciendo girar 180° 30 veces en el periodo de un minuto. Se retira el tapón de goma y se deja la suspensión en reposo a temperatura ambiente exactamente 30 minutos. Después se retiran los 9/10 superiores de la suspensión mediante succión y la décima

parte inferior se transfiere con agua destilada a una cápsula de evaporación ya pesada. El contenido de la cápsula se seca a 70 °C hasta peso constante y, de este modo, se determina el depósito. La proporción de la suspensión (estabilidad en suspensión) se calcula con la fórmula:

$$\text{Proporción de la suspensión} = (100 - \text{depósito}) \times 1,11$$

- 5 Los datos de porcentajes de las tablas siguientes, si no se indica lo contrario, se entiende que son porcentajes en peso.

**Tabla 1**

Ejemplo Nº	Dispersante	Agua añadida (%)	Evaluación de la extrusionabilidad	Residuo del cribado en húmedo en un tamiz de 150 µm (%)
1	Baykanol® SL	19	buena	0,010
2*	Borresperse® NA	21	buena	0,565
3*	Tersperse® 2425	18	buena	0,365
4*	Galoryl® DT 530	14	mediocre	0,239
5*	Kraftperse® DD-5	19	buena-suficiente	0,072
6*	Kraftperse® DD-8	18	mediocre	0,069
7*	Kraftperse® DW-S	13	buena-suficiente	0,975
8*	Kraftperse®EDF-450	20	mediocre	0,165
9*	Morwet® D 425	13	mediocre	0,741
10*	Reax®88B	21	suficiente	0,040
11*	Reax®907	22	buena	0,033
12*	Ufoxane® 3 A	17	buena-suficiente	0,291
* no según la invención				

- 10 Los resultados de una serie de ensayos con distintos dispersantes se compilan en la tabla 1. Las muestras difieren mucho con respecto a los residuos en el cribado en húmedo y en la evaluación de la extrusionabilidad. Sólo los ejemplos 1, 10 y 11 cumplen las exigencias de preferentemente menos del 0,05 % de residuos de cribado en húmedo. Sólo los ejemplos 1 y 11 presentan simultáneamente, además, una extrusionabilidad “buena”. Sólo el ejemplo 1 presente una proporción de residuos de cribado en húmedo particularmente preferente inferior al 0,02 %
- 15 y simultáneamente una extrusionabilidad “buena”

**Tabla 2**

Ejemplo N°	13*	14*	15*	16*	17*	18	19	20
<b>Composición</b>								
Trifloxistrobina [%]	6	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Tolifluanida [%]	65	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5	62,5
Kraftperse® EDF-350 [%]	15	15	15	15				
Kraftperse® EDF-450 [%]								
Reax® 907 [%]					15			
Baykanol® SL [%]						15	15	10
Geropon® TA172 [%]	5	5	5					
Galoryl® MT 804 [%]				1	1	1	1	1
Pergopak® M [%]	5			3	3			2
Rthodorsil® EP 6703 [%]		1	1	1	1			
MgO [%]								1
Celite® 209 S [%]	4	10,2						
Caolín W [%]			10,2	11,2	11,2	15,2		17,2
Talco Luzenac 2 [%]							15,2	
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100
Agua añadida durante la preparación [%]	30	25	25	20	20	15	12	25
<b>* no según la invención</b>								

**Tabla 3**

Ejemplo N°	13*	14*	15*	16*	17*	18	19	20
<b>Preparación</b>								
Estabilidad en suspensión [%]	89	89	90	87	89	93	95	90
Cribado en húmedo 150 µm [%]						0,020	0,010	
<b>2 W/54 °C</b>								
Estabilidad en suspensión [%]	53	27	38	34	87	91	88	72
Cribado en húmedo 150 µm [%]	0,030	21,5	0	0,13	0,12	0,005	0,005	0
<b>4 W/40 °C</b>								
Estabilidad en suspensión [%]	24,2	75	67	67	92	93	94	84
Cribado en húmedo 150 µm [%]	0	0	0	0,01 6	0	0	0	0,02 3
<b>* no según la invención</b>								

5 En la tabla 2 se compilan distantes formulaciones de trifloxistrobina en mezcla con tolilfluánida. La preparación se realizó tal como se ha descrito anteriormente en una extrusora de laboratorio del tipo Fuji Paudal DG-1. En la tabla 3 se indican los resultados del ensayo de los ejemplos de formulaciones con respecto a la estabilidad en suspensión y al residuo del cribado en húmedo. La realización de los ensayos se realizó usando los procedimientos descritos anteriormente. "Preparación" significa que el ensayo se llevó a cabo en un periodo corto de preparación (generalmente después de cinco días como máximo y almacenamiento a temperatura ambiente) de la muestra, mientras que "2 W/54 °C" y "4 W/40 °C" significa que las muestras se almacenaron 2 semanas a 54 °C o respectivamente 4 semanas a 40 °C, y después se analizaron. Los resultados del ensayo después del almacenamiento durante un periodo relativamente corto a temperatura elevada permiten una estimación de la estabilidad de la formulación después de un almacenamiento a temperatura ambiente habitual durante un periodo largo.

15 En las composiciones que contienen una combinación de trifloxistrobina y tolilfluánida, además de los residuos de cribado del cribado en húmedo, la estabilidad en suspensión es problemática. Los resultados muestran que únicamente las muestras que se prepararon usando los dispersantes Baykanol® SL y Reax 907 (ejemplos 17 - 20), tienen una estabilidad en suspensión y residuos de cribado en húmedo satisfactorios, sobre todo después de almacenamiento a temperatura elevada. Es particularmente preferente el Baykanol® SL.

Kraftspene® EDF-350 es un lignosulfato de la empresa Westvaco Corp., Charleston Heights, SC, Estados Unidos.

Geropon® TA 72 es una sal de sodio de ácido policarboxílico de la empresa Rhodia, Boulogne, Francia.

Galoryl® MT 804 es una sal de sodio de ácido di-butil-naftalinsulfónico de la empresa Nufarm, Melbourne, Australia.

20 Pergopak® M es una resina de polimetilurea de Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA, Estados Unidos.

Rhodorsil® EP 6703 es un polidimetilsiloxano de almidón de la empresa Rhodia, Boulogne, Francia.

Celite® 209 S es una tierra de diatomeas de la empresa Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemania.

Talco Luzenac 2 es un hidrosilicato de magnesio de la empresa Luzenac Europe, París, Francia.

Caolín W es un hidrosilicato de aluminio de la empresa Erbslöh Lohrheim GmbH & Co. KG, Lohrheim, Alemania.

25 Kraftspere® DD-5, Kraftspere® DD-8, Kraftspere® DW-8, Kraftspere® EDF-450, Reax® 88B y Reax® 907 son lignosulfonatos de la empresa Westvaco Corp., Charleston Heights, SC, Estados Unidos.

Borresperse® Na y Ufoxane® 3 A son lignosulfonatos de la empresa Borregaard, Sarpsborg, Noruega.

Morwet® D 425 es una sal de sodio de un condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído de la empresa Akzo Nobel, Stenungsund, Suecia.

30 Morwet® D 530 es una sal de sodio de un condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído de la empresa Nufarm, Melbourne, Australia,

Tersperse® es una sal de sodio de un condensado de ácido naftalinsulfónico y formaldehído de la empresa Huntsman, The Woodlands, Texas, Estados Unidos.

Baykanol® SL es un sulfonato de alquilarilo de la empresa Lanxess, Leverkusen, Alemania.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaciones sólidas fungicidas en forma de gránulos dispersables en agua que contienen
- trifloxistrobina
  - al menos otro principio activo seleccionado entre tebuconazol y tolifluanida,
- 5 - al menos un dispersante que contiene el producto de condensación de ditoliléter sulfonado y formaldehído.
2. Formulaciones sólidas fungicidas según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** contienen además al menos un humectante así como carga inerte.
3. Formulaciones sólidas fungicidas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizadas porque** contienen otros coadyuvantes de formulación de los grupos de los emulsionantes, tensioactivos, de los agentes antiespumantes, de los conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de las cargas inertes.
- 10 4. Formulaciones sólidas fungicidas según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** contienen al menos principio activo fungicida adicional.
5. Procedimiento de preparación de una formulación sólida fungicida en forma de gránulos dispersables en agua según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la formulación se prepara mediante extrusión a presión reducida a temperaturas inferiores a 60 °C.
- 15 6. Uso de una formulación sólida fungicida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para la aplicación de los principios activos agroquímicos contenidos sobre plantas y/o su hábitat.
7. Agente **caracterizado por** un contenido de una formulación sólida fungicida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 y diluyentes y/o agentes tensioactivos.
- 20 8. Uso de una formulación sólida fungicida según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4 para combatir hongos.