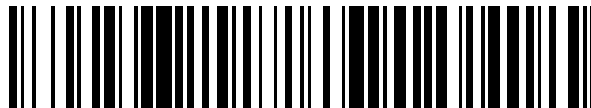


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 331**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 37/38** (2006.01)

**A01N 47/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09775156 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2375893**

54 Título: **Formulaciones fitosanitarias que contienen dimetomorf y ditiocarbamato**

30 Prioridad:

**09.12.2008 EP 08171121**

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

**30.05.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KNIERIEM, TORSTEN y  
OTTILLINGER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 405 331 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 fitosanitarias que contienen dimetomorf y ditiocarbamato

La presente invención se refiere a formulaciones fitosanitarias fungicidas, que contienen:

a) dimetomorf como agente activo A y

5 b) al menos un agente activo B del grupo de los ditiocarbamatos.

En general, los agentes activos fungicidas no se utilizan en su forma pura sino en forma de una formulación. En función del campo de aplicación y del tipo de aplicación, así como en función de parámetros físicos, químicos y biológicos, los agentes activos se utilizan en mezcla con vehículos, adyuvantes y aditivos convencionales como formulación de agentes activos. También se conocen las combinaciones con agentes activos adicionales para ampliar el espectro de acción y/o para proteger las plantas de cultivo. En general, las formulaciones de agentes activos agroquímicos deben presentar una elevada estabilidad química y física, una buena aplicabilidad y facilidad de uso y un amplio efecto biológico con una selectividad elevada.

10 El dimetomorf [IUPAC: 4-[3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)acrilil]-morfolina] es un agente activo fungicida sistémico y disponible comercialmente (véase por ejemplo "The Pesticide Manual" 14ª edición (2006), The British Crop Protection Council, páginas 347 y siguientes).

Ditiocarbamatos tales como mancozeb, maneb, zineb, propineb y metiram son fungicidas de contacto y también están disponibles comercialmente (véase por ejemplo "The Pesticide Manual" 14ª edición (2006), The British Crop Protection Council, páginas 646-649 para mancozeb y páginas 714 y siguientes para metiram).

20 El documento WO 88/05630 describe composiciones de agentes activos de morfolidas de ácido 3,3-bis(fenil)-acrílico tales como dimetomorf con agentes activos fitosanitarios adicionales, por ejemplo mancozeb. Como posibles formulaciones se propone concentrados emulsionables y polvos dispersables en agua.

Debido a la inestabilidad química conocida de los ditiocarbamatos a temperatura elevada en presencia de humedad los agentes activos de ditiocarbamato se formulan por regla general como formulaciones sólidas tales como productos granulados y polvos dispersables. Ocasionalmente también están disponibles concentrados en suspensión acuosa de mancozeb.

25 Una formulación de dimetomorf con el ditiocarbamato fungicida mancozeb está disponible comercialmente en forma de un producto granulado dispersable en agua con la denominación Acrobat® Plus WG.

Los inconvenientes de las formulaciones sólidas son la formación de polvo fino o polvos de abrasión, que en caso de aplicación pueden conducir a un peligro para el usuario. Un problema adicional es la inestabilidad de las formulaciones descritas en el estado de la técnica con respecto a la humedad. Así, la presencia de humedad, en particular a temperaturas elevadas, conduce también en formulaciones sólidas a una descomposición parcial de los ditiocarbamatos. La liberación de etilentiourea asociada con ello es problemática por motivos de higiene laboral. Además las formulaciones sólidas a menudo sólo pueden resuspenderse en agua difícilmente tras el almacenamiento a temperatura elevada, lo que dificulta su manipulación durante la aplicación. Las formulaciones de dimetomorf y ditiocarbamatos conocidas por el estado de la técnica además tampoco son siempre satisfactorias con respecto a su actividad biológica.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una formulación de dimetomorf con ditiocarbamatos, en particular mancozeb, que supere los inconvenientes del estado de la técnica.

40 Se encontró sorprendentemente que este objetivo puede solucionarse formulando dimetomorf y el al menos un agente activo del grupo de los ditiocarbamatos como concentrado en suspensión en aceite en un diluyente orgánico líquido C, que se selecciona de entre hidrocarburos, ésteres de ácidos grasos y aceites vegetales y sus mezclas.

Por tanto, el objeto de la presente invención es una formulación fitosanitaria fungicida, que contiene como agentes activos:

a) dimetomorf como agente activo A y

45 b) al menos un agente activo B del grupo de los ditiocarbamatos,

estando formulada la formulación fitosanitaria como un concentrado en suspensión en aceite de los agentes activos A y B en un diluyente orgánico líquido C, que se selecciona de entre hidrocarburos, aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos y sus mezclas, y conteniendo la formulación fitosanitaria además al menos una sustancia tensioactiva D.

50 La invención va acompañada de una serie de ventajas. Las formulaciones según la invención son estables también a temperaturas elevadas y/o periodos de almacenamiento prolongados, es decir se observa tan poco una formación

de etilen(tio)urea como la formación de sedimentos al diluir con agua, lo que sí sucede a menudo en el caso de los productos granulados convencionales, en particular tras un almacenamiento prolongado.

Las formulaciones fungicidas según la invención presentan una eficacia fungicida excelente frente a un amplio espectro de hongos patógenos importantes desde el punto de vista económico, en particular oomicetos. Además las formulaciones según la invención se caracterizan por una rápida aparición del efecto y un efecto fungicida de larga duración. El efecto desventajoso de la lluvia sobre el efecto fungicida es además mucho menor que en las formulaciones convencionales de estos agentes activos. Por lo demás, mediante las formulaciones se aumenta el efecto curativo del dimetomorf.

En las formulaciones según la invención los agentes activos se encuentran principalmente como partículas finas, que están suspendidas en el diluyente orgánico. Por tanto, las formulaciones de agentes activos según la invención se denominan también concentrados en suspensión en aceite. Los concentrados en suspensión en aceite según la invención pueden contener también un porcentaje reducido del agente activo A y porcentajes reducidos del agente activo B en forma disuelta. El porcentaje del agente activo A disuelto no superará por regla general el 20% en peso, en particular el 10% en peso, con respecto a la cantidad total del agente activo A contenido en la formulación. El porcentaje del agente activo B disuelto no superará por regla general el 10% en peso, en particular el 5% en peso, con respecto a la cantidad total del agente activo B contenido en la formulación. El tamaño de partícula de las partículas suspendidas se encuentra en el intervalo típico para concentrados en suspensión en aceite. Por regla general, las partículas presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de desde 0,5 hasta 20  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de desde 0,8 hasta 10  $\mu\text{m}$ . En el caso de los tamaños de partículas indicados en este caso se trata, siempre que no se indique lo contrario, de valores  $D_{50}$ , es decir de diámetros de partícula promedio en peso, tal como pueden determinarse mediante dispersión de la luz. Preferiblemente al menos el 80% en peso, en particular al menos el 90% en peso de las partículas presenta tamaños de partícula en los intervalos indicados. En particular al menos el 90% en peso de las partículas presentan un diámetro de partícula de no más de 20  $\mu\text{m}$ , en particular no más de 10  $\mu\text{m}$ . En particular al menos el 50% en peso, en particular el 80% en peso de las partículas presentan un diámetro de partícula de como máximo 8  $\mu\text{m}$  o incluso 5  $\mu\text{m}$ .

Como componente A las formulaciones según la invención contienen el agente activo fitosanitario dimetomorf. La cantidad de dimetomorf se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 1 hasta el 30% en peso, en particular en el intervalo de desde el 1,5 hasta el 20% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 2 hasta el 10% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

Como componente B las formulaciones según la invención contienen al menos un ditiocarbamato con efecto fungicida. Ejemplos de ditiocarbamatos con efecto fungicida son maneb, zineb, mancozeb, propineb y metiram y sus mezclas, prefiriéndose mancozeb y metiram así como sus mezclas. Un fungicida especialmente preferido es mancozeb. La cantidad de ditiocarbamato se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 10 hasta el 50% en peso, en particular en el intervalo de desde el 15 hasta el 45% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 20 hasta el 40% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

La razón cuantitativa de los agentes activos A:B se encuentra normalmente en el intervalo de desde 1:50 hasta 1:1, en particular en el intervalo de desde 1:20 hasta 1:2 y especialmente en el intervalo de desde 1:10 hasta 1:3.

Además de los agentes activos mencionados anteriormente, las formulaciones según la invención también pueden contener agentes activos agroquímicos adicionales, en particular fungicidas. Su porcentaje no superará por regla general el 50% en peso, en particular el 30% en peso y especialmente el 10% en peso, con respecto al peso total de la formulación. Siempre que esté presente, la cantidad de agente activo agroquímico adicional asciende a del 0,1 al 50% en peso, en particular del 0,5 al 30% en peso o del 1 al 20% en peso. En una forma de realización preferida la formulación no contiene ningún agente activo adicional o no más del 5% en peso, con respecto al peso de la formulación, o no más del 10% en peso, con respecto a las cantidades totales de agente activo A y B, de uno o varios agentes activos adicionales.

La cantidad total de agente activo A, B y dado el caso agente activo adicional no superará por regla general el 60% en peso, en particular el 50% en peso, con respecto al peso total de la formulación según la invención y se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 11 hasta el 60% en peso, en particular en el intervalo de desde el 17 hasta el 55% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 22 hasta el 50% en peso, con respecto al peso total de la formulación según la invención.

Agentes activos adicionales preferidos son en particular agentes activos fungicidas de los grupos

- estrobilurinas, tales como por ejemplo azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobin, picoxistrobina, piraclostrobin, trifloxistrobina, orisastrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloxiimino)etil]-bencil)carbamato de metilo, (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridin-2-ilmetoxiimino)etil]-bencil)carbamato de metilo, 2-(orto-(2,5-dimetilfeniloximetil)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo;

- sulfonamidas, tales como por ejemplo ciazofamida y amisulbrom,

- ftalimidias, tales como por ejemplo captan, captafol, folpet y tioclorfenfim así como

- fungicidas de quinona, tales como por ejemplo cloranil, benquinox, ditanona y diclona.

Como componente C las formulaciones según la invención contienen al menos un diluyente orgánico líquido, que se selecciona de entre hidrocarburos y aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos, en particular ésteres alquílicos de ácidos grasos, y sus mezclas (con respecto a los hidrocarburos véase por ejemplo Römpp Lexikon Chemie, 10ª edición, tomo 3, página 2202 (1997), Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York). Entre éstos se prefieren aquellos diluyentes o mezclas de diluyentes que son líquidos en condiciones normales ( $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $p = 101,325 \text{ kPa}$ ).

Líquido significa que el diluyente en condiciones estándar (presión estándar  $p = 101,325 \text{ kPa}$ ) presenta una viscosidad dinámica a  $20^\circ\text{C}$  ( $293,15 \text{ K}$ ) por regla general de no más de  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente no más de  $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , por ejemplo no más de  $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , en particular no más de  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , especialmente no más de  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , que se encuentra en particular en el intervalo de desde  $1$  hasta  $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente en el intervalo de desde  $2$  hasta  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  y en particular en el intervalo de desde  $3$  hasta  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (determinado según la norma ASTM D 445).

Los hidrocarburos pueden ser hidrocarburos acíclicos (alifáticos) o hidrocarburos cíclicos, por ejemplo hidrocarburos aromáticos o alicíclicos (cicloalifáticos). Los hidrocarburos son normalmente líquidos y presentan una viscosidad dinámica a  $20^\circ\text{C}$  por regla general de no más de  $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , en particular no más de  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , especialmente no más de  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ . Se encuentra en particular en el intervalo de desde  $1$  hasta  $150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , preferiblemente en el intervalo de desde  $1,2$  hasta  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  y en particular en el intervalo de desde  $1,5$  hasta  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (determinado según la norma ASTM D 445).

#### Ejemplos de hidrocarburos son:

1) hidrocarburos aromáticos, por ejemplo compuestos aromáticos mono o polisustituídos con alquilo (por ejemplo mono, di o trisustituídos con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ), por ejemplo bencenos tales como tolueno, xilenos, mesitileno, etilbenceno, hidrocarburos con sistemas de anillos aromáticos condensados tales como naftalenos, por ejemplo 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno o dimetilnaftaleno, u otros hidrocarburos aromáticos condensados tales como indano o tetralina,

2) hidrocarburos cicloalifáticos, por ejemplo compuestos cicloalifáticos saturados o insaturados, dado el caso mono o polisustituídos con alquilo (por ejemplo mono, di o trisustituídos con alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ) tales como cicloalcanos, cicloalquenos o cicloalquinos, por ejemplo ciclohexano o metilciclopentano,

3) hidrocarburos alifáticos, por ejemplo compuestos alifáticos lineales o ramificados, saturados o insaturados, preferiblemente  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ , por ejemplo alcanos, alquenos o alquinos, tales como pentano, hexano, octano, 2-metilbutano o 2,2,4-trimetilpentano.

Como hidrocarburos pueden estar contenidas también mezclas de uno o varios hidrocarburos aromáticos y/o de uno o varios hidrocarburos cicloalifáticos y/o de uno o varios hidrocarburos alifáticos. Ejemplos son mezclas de varios hidrocarburos alifáticos, por ejemplo diluyentes disponibles comercialmente de la gama Exxsol<sup>®</sup>D, gama ISOPAR<sup>®</sup>, en particular Isopar<sup>®</sup> H, Isopar<sup>®</sup> K o de la gama BAYOL<sup>®</sup> por ejemplo Bayol<sup>®</sup>85 (EXXONMOBIL CHEMICALS), de la gama ISANE<sup>®</sup>IP o de la gama HYDROSEAL<sup>®</sup>G (TOTAL FINA ELF), o mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo diluyentes disponibles comercialmente de la gama SOLVESSO<sup>®</sup> por ejemplo Solvesso<sup>®</sup>100, Solvesso<sup>®</sup>150 o Solvesso<sup>®</sup>200 (EXXONMOBIL CHEMICALS), de la gama SOLVA-REX<sup>®</sup>/SOLVARO<sup>®</sup> (TOTAL FINA ELF) o de la gama Caromax<sup>®</sup> por ejemplo Caromax<sup>®</sup>28 (Petrochem Carless).

De los hidrocarburos se prefieren los hidrocarburos alifáticos, en particular los alifáticos insaturados tales como alcanos  $\text{C}_5\text{-C}_{16}$ , por ejemplo de la gama Exxsol<sup>®</sup>D, de la gama ISOPAR<sup>®</sup>, de la gama BAYOL<sup>®</sup>, de la gama ISANE<sup>®</sup>IP, de la gama MARCOL<sup>®</sup> o de la gama HYDROSEAL<sup>®</sup>G (TOTAL FINA ELF).

Los aceites vegetales adecuados se conocen en general y están disponibles comercialmente. Por el término aceites vegetales en el sentido de la presente invención se entienden por ejemplo aceites de especies vegetales oleaginosas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular aceite de germen de maíz.

Aceites vegetales preferidos son triglicéridos líquidos de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ , en particular aceites de especies vegetales oleaginosas tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, que pueden estar refinados o no refinados, y especialmente aceite de germen de maíz.

Entre los ésteres de ácidos grasos, además de los triglicéridos naturales (nativos) de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$  mencionados anteriormente como aceites vegetales también son adecuados en particular di y triésteres sintéticos de glicerina o glicol con los ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$  así como en particular ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , especialmente ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ . Entre los ésteres de ácidos grasos son adecuados en particular ésteres alquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_4$  de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ , en particular ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{22}$ ,

- tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante la transesterificación de los ésteres de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> de glicerina o glicol mencionados anteriormente con alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (por ejemplo metanol, etanol, propanol o butanol). La transesterificación puede tener lugar según métodos conocidos, tal como se describen por ejemplo en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 2, página 1343, Thieme Verlag Stuttgart. Los ésteres de ácidos grasos son por regla general líquidos y presentan por regla general una viscosidad dinámica a 20°C de no más de 150 mPa.s, en particular no más de 100 mPa.s, especialmente no más de 50 mPa.s. Su viscosidad se encuentra en particular en el intervalo de desde 1 hasta 150 mPa.s, preferiblemente en el intervalo de desde 1,2 hasta 100 mPa.s y en particular en el intervalo de desde 1,5 hasta 50 mPa.s (determinado según la norma ASTM D 445).
- Diluyentes preferidos son hidrocarburos, en particular hidrocarburos alifáticos y mezclas de hidrocarburos, en particular hidrocarburos alifáticos, así como mezclas de hidrocarburos, en particular hidrocarburos alifáticos con aceites vegetales o ésteres de ácidos grasos, en particular ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.
- En una forma de realización preferida de la invención el porcentaje de compuestos aromáticos en el diluyente se encuentra por debajo del 1%, con respecto a la cantidad total de diluyente.
- La cantidad total de diluyente en la formulación se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 20 hasta el 80% en peso, en particular en el intervalo de desde el 30 hasta el 70% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 35 hasta el 60% en peso, con respecto al peso total de la formulación.
- En una forma de realización preferida, en el caso del diluyente orgánico C se trata de una mezcla, que comprende:
- C.1 al menos un primer diluyente orgánico, que se selecciona de entre hidrocarburos alifáticos y mezclas de hidrocarburos alifáticos con una viscosidad de desde 10 hasta 150 mPa.s, en particular de 12 a 120 mPa.s y especialmente de 12 a 60 mPa.s a 20°C, aceites vegetales y ésteres de ácidos grasos, y
- C.2 al menos un segundo diluyente orgánico, que se selecciona de entre hidrocarburos, en particular hidrocarburos alifáticos, y sus mezclas con una viscosidad de menos de 10 mPa.s, por ejemplo de 1 a < 10 mPa.s, en particular de 1,5 a 5 mPa.s a 20°C.
- Diluyentes C.1 preferidos son hidrocarburos parafínicos tales como aceites de parafina con una viscosidad de desde 10 hasta 150 mPa.s, en particular de 12 a 120 mPa.s y especialmente de 12 a 60 mPa.s a 20°C, tal como pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con las denominaciones ExxsoL<sup>®</sup>D, BAYOL<sup>®</sup>, ISANE<sup>®</sup>IP, MARCOL<sup>®</sup> o HYDROSEAL<sup>®</sup>G.
- Diluyentes C.2 preferidos son hidrocarburos isoparafínicos tales como aceites de parafina con una viscosidad de menos de 10 mPa.s, normalmente de 0,4 a menos de 10 mPa.s, por ejemplo de 1 a < 10 mPa.s, más preferiblemente de 1 a 5 mPa.s, en particular de 1,5 a 5 mPa.s a 20°C, tal como pueden obtenerse comercialmente por ejemplo con las denominaciones Isopar<sup>®</sup> H, K, L y M.
- Siempre que se utilice una mezcla de los diluyentes C.1 y C.2, la razón en peso de C.1 con respecto a C.2 se encuentra normalmente en el intervalo de desde 1:2 hasta 20:1, en particular en el intervalo de desde 1:1 hasta 10:1. La cantidad de diluyente C.1 se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 15 hasta el 75% en peso, en particular en el intervalo de desde el 20 hasta el 60% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 25 hasta el 50% en peso, con respecto al peso total de la formulación. La cantidad de diluyente C.2 en la formulación se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 1 hasta el 50% en peso, en particular en el intervalo de desde el 4 hasta el 40% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 5 hasta el 25% en peso, con respecto al peso total de la formulación.
- La formulación fitosanitaria según la invención contiene además al menos una sustancia tensioactiva D. La sustancia tensioactiva se denominará en lo sucesivo también tensioactivo. Como sustancias tensioactivas se tienen en cuenta básicamente todos las sustancias tensioactivas (tensioactivos) habituales para la producción de agentes fitosanitarios. A éstos pertenecen tanto los tensioactivos de base no aromática, por ejemplo de base de olefina, compuestos alifáticos, heterociclos o compuestos cicloalifáticos, por ejemplo alcoholes o alquenoles o derivados de alcoholes o alquenoles tensioactivos, por ejemplo alcoholes o alquenoles alcoxilados, sulfatados, sulfonados o fosfatados, compuestos heterocíclicos sustituidos con uno o varios grupos alquilo y a continuación derivatizados, por ejemplo alcoxilados, sulfatados, sulfonados o fosfatados, por ejemplo compuestos de piridina, pirimidina, triazina, pirrol, pirrolidina, furano, tiofeno, benzoxazol, benzotiazol y triazol, así como tensioactivos de base aromática, por ejemplo con fenoles o bencenos sustituidos con uno o varios grupos alquilo y derivatizados a continuación, por ejemplo alcoxilados, sulfatados, sulfonados o fosfatados.
- Sustancias tensioactivas D adecuadas son en general solubles en la fase de diluyente y son adecuadas para emulsionar o dispersar la misma, junto con los agentes activos suspendidos en la misma, en caso de dilución con agua (para dar un caldo de pulverización).
- Ejemplos de sustancias tensioactivas D se exponen a continuación. En este caso y en lo sucesivo OE representa una unidad de repetición derivada de óxido de etileno, OP una derivada de óxido de propileno y OB una derivada de óxido de butileno. Ejemplos de sustancias tensioactivas del grupo de los tensioactivos de base no aromática son los

tensioactivos de los grupos d1) a d23) mencionados a continuación, preferiblemente de los grupos d1), d2), d3), d4), d12) y d17) así como sus mezclas.

- 5 d1) alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alifáticos, que pueden estar alcoxilados, por ejemplo con 1 - 60 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente 1-60 OE y/o 1-30 OP y/o 1-15 OB en cualquier secuencia. Los grupos hidroxilo terminales de estos compuestos pueden tener sus extremos ocupados con un resto alquilo, cicloalquilo o acilo con 1-24, en particular de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales compuestos son: productos Genapol<sup>®</sup>C, L, O, T, UD, UDD, X de Clariant, productos Plurafac<sup>®</sup> y Lutensol<sup>®</sup>A, AT, ON, TO de BASF SE, productos Marlipal<sup>®</sup>24 y 013 de Condea, productos Dehypon<sup>®</sup> de Henkel, productos Berol<sup>®</sup> y productos Ethylan<sup>®</sup> de Akzo-Nobel tales como Berol<sup>®</sup>50 y Ethylan<sup>®</sup> CD 120;
- 10 d2) derivados aniónicos de los productos descritos en d1) en forma de etercarboxilatos, sulfonatos, sulfatos y fosfatos y sus sales inorgánicas (por ejemplo alcalinas y alcalinotérreas) y orgánicas (por ejemplo a base de amina o alcanolamina) tales como Genapol<sup>®</sup>LRO, productos Sandopan<sup>®</sup>, productos Hostaphat/Hordaphos<sup>®</sup> de Clariant;
- 15 d3) copolímeros compuestos por unidades de OE, OP y/u OB, en particular copolímeros de bloque de OE/OP tales como los productos Pluronic<sup>®</sup> de BASF SE y los productos Synperonic<sup>®</sup> de Uniquema con un peso molecular de desde 400 hasta 10<sup>6</sup> Dalton así como aductos de óxido de alquileo de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> tales como Atlox<sup>®</sup>5000 de Uniquema o Hoe<sup>®</sup>-S3510 de Clariant;
- 20 d4) alcoxilatos de ácidos grasos y triglicéridos tales como los productos Serdox<sup>®</sup>NOG de Condea así como aceites vegetales alcoxilados tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de germen de maíz, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de nuez, aceite de cacahuete, aceite de oliva o aceite de ricino, en particular aceite de colza, por ejemplo los productos Emulsogen<sup>®</sup> de Clariant;
- d5) sales de ácidos carboxílicos y policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos u olefínicos, así como ésteres de ácidos alfa-sulfograsos tal como los disponibles de Henkel;
- 25 d6) alcoxilatos de amidas de ácidos grasos tales como los productos Comperlan<sup>®</sup> de Henkel o los productos Amam<sup>®</sup> de Rhodia;
- d7) aductos de óxido de alquileo de alquinoles tales como los productos Surfynol<sup>®</sup> de Air Products. Derivados de azúcar tales como aminoazúcares y amidoazúcares de Clariant, glucitales de Clariant, alquilpoliglicósidos en forma de los productos APG<sup>®</sup> de Henkel o tales como ésteres de sorbitano en forma de los productos Span<sup>®</sup> o Tween<sup>®</sup> de Uniquema o ésteres o éteres de ciclodextrina de Wacker;
- 30 d8) derivados de celulosa y algina, de pectina y guar tensioactivos tales como los productos Tilose<sup>®</sup> de Clariant, los productos Manutex<sup>®</sup> de Kelco y derivados de guar de Cesalpina;
- d9) aductos de óxido de alquileo a base de polioliol tales como los productos Polyglykol<sup>®</sup> de Clariant;
- d10) poliglicéridos tensioactivos y sus derivados de Clariant;
- d11) alquilpoliglicósidos y sus derivados alcoxilados;
- 35 d12) sulfosuccinatos, alcanosulfonatos, sulfonatos de parafina y olefina tales como Netzer IS<sup>®</sup>, Hoe<sup>®</sup>S1728, Hostapur<sup>®</sup>OS, Hostapur<sup>®</sup>SAS de Clariant;
- d13) aductos de óxido de alquileo de aminas grasas;
- d14) compuestos de amonio cuaternario con de 8 a 22 átomos de carbono (C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>) tales como por ejemplo los productos Genamin<sup>®</sup>C, L, O, T de Clariant;
- 40 d15) compuestos zwitteriónicos tensioactivos tales como taururos, betaínas y sulfobetainas en forma de los productos Tegotain<sup>®</sup> de Goldschmidt, productos Hostapon<sup>®</sup>T y Arkopon<sup>®</sup>T de Clariant;
- d16) compuestos tensioactivos a base de silicona o silano tales como los productos Tegopren<sup>®</sup> de Goldschmidt y los productos SE<sup>®</sup> de Wacker, así como los productos Bevaloid<sup>®</sup>, Rhodorsil<sup>®</sup> y Silcolapse<sup>®</sup> de Rhodia (Dow Corning, Reliance, GE, Bayer);
- 45 d17) compuestos tensioactivos per o polifluorados tales como los productos Fluowet<sup>®</sup> de Clariant, los productos Bayowet<sup>®</sup> de Bayer, los productos Zonyl<sup>®</sup> de DuPont y productos de este tipo de Daikin y Asahi Glass;
- d18) sulfonamidas tensioactivas por ejemplo de Bayer;
- 50 d19) polímeros que presentan grupos carboxilato tensioactivos, por ejemplo polímeros poliacrílicos y polimetacrílicos, que dado el caso presentan cadenas laterales de poli(óxido de etileno) tales como los productos Sokalan<sup>®</sup> de BASF, y polímeros a base de anhídrido del ácido maleico y/o productos de reacción de anhídrido del

ácido maleico, así como copolímeros que contienen anhídrido del ácido maleico y/o productos de reacción de anhídrido del ácido maleico con polietilenglicoles tales como los productos Agrimer<sup>®</sup>-VEMA de ISP, poliamidas tensioactivas tales como gelatinas modificadas o poli(ácido aspártico) derivatizado de Bayer y sus derivados;

5 d21) compuestos de polivinilo tensídicos neutros tal como polivinilpirrolidona modificada tales como los productos Luviskol<sup>®</sup> de BASF y los productos Agrimer<sup>®</sup> de ISP o los poli(acetatos de vinilo) derivatizados tales como los productos Mowilith<sup>®</sup> de Clariant o los butiratos tales como los productos Lutonal<sup>®</sup> de BASF, los productos Vinnapas<sup>®</sup> y Pioloform<sup>®</sup> de Wacker o poli(alcoholes vinílicos) modificados tales como los productos Mowiol<sup>®</sup> de Clariant, y derivados tensioactivos de ceras de montana, de polietileno y de polipropileno tales como las ceras Hoechst<sup>®</sup> o los productos Licowet<sup>®</sup> de Clariant;

10 d22) fosfonatos o fosfinatos poli o perhalogenados tales como Fluowet<sup>®</sup>-PL de Clariant;

d23) tensioactivos neutros poli o perhalogenados tales como por ejemplo Emulsogen<sup>®</sup>-1557 de Clariant.

Ejemplos de sustancias tensioactivas del grupo de los tensioactivos a base de compuestos aromáticos son los tensioactivos de los grupos d24) a d28) mencionados a continuación, preferiblemente de los grupos d24), d26), d27) y d28).

15 d24) compuestos aromáticos (poli)alcoxilados, en particular polietoxilados tales como fenoles (poli)alcoxilados [= fenol-(poli)alquilenglicol éter], por ejemplo con de 1 a 50 unidades de alquilenoxilo en la parte de (poli)alquilenoxilo, presentando la parte de alquileo preferiblemente en cada caso de 2 a 4 átomos de C, preferiblemente con de 3 a 10 moles de fenol que se ha hecho reaccionar con óxido de alquileo, alcoxilatos de (poli)alquilfenol [= polialquilfenol-(poli)alquilenglicol éter], por ejemplo con de 1 a 12 átomos de C por resto alquilo y de 1 a 150 unidades de alquilenoxilo en la parte de polialquilenoxilo, preferiblemente con de 1 a 50 moles de tri-n-butilfenol o triisobutilfenol que se ha hecho reaccionar con óxido de etileno, poliarilfenoles o alcoxilatos de poliarilfenol [= poliarilfenol-(poli)alquilenglicol éter], por ejemplo triestirilfenolpolialquilenglicol éter con de 1 a 150 unidades de alquilenoxilo en la parte de polialquilenoxilo, preferiblemente con de 1 a 50 moles de triestirilfenol que se ha hecho reaccionar con óxido de etileno y sus productos de condensación con formaldehído; entre éstos se prefieren alquilfenol que se ha hecho reaccionar con de 4 a 10 moles de óxido de etileno, disponible comercialmente por ejemplo en forma de los productos Agrisol<sup>®</sup> (Akcros), triisobutilfenol que se ha hecho reaccionar con de 4 a 50 moles de óxido de etileno, disponible comercialmente por ejemplo en forma de los productos Sapogenat<sup>®</sup> T (Clariant), nonilfenol que se ha hecho reaccionar con de 4 a 50 moles de óxido de etileno, disponible comercialmente por ejemplo en forma de los productos Arkopal<sup>®</sup> (Clariant), triestirilfenol que se ha hecho reaccionar con de 4 a 150 moles de óxido de etileno, por ejemplo de la gama Soprophor<sup>®</sup> tales como Soprophor<sup>®</sup> FL, Soprophor<sup>®</sup> 3D33, Soprophor<sup>®</sup> BSU, Soprophor<sup>®</sup> 4D-384, Soprophor<sup>®</sup> CY/8 (Rhodia);

d25) compuestos, que representan formalmente los productos de reacción de las moléculas descritas en d24) con ácido sulfúrico o ácido fosfórico y sus sales neutralizadas con bases adecuadas, por ejemplo el éster ácido del ácido fosfórico de un alquilfenol C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> etoxilado con de 2 a 10 moles de óxido de etileno, por ejemplo el éster ácido del ácido fosfórico de un nonilfenol que se ha hecho reaccionar con 3 moles o con 9 moles de óxido de etileno y el éster del ácido fosfórico neutralizado con trietanolamina del producto de reacción de 20 moles de óxido de etileno y 1 mol de triestirilfenol;

d26) bencenosulfonatos tales como alquil o arilbencenosulfonatos, por ejemplo (poli)alquil y (poli)arilbencenosulfonatos ácidos y neutralizados con bases adecuadas, por ejemplo con de 1 a 12 átomos de C por resto alquilo o con hasta 3 unidades de estireno en el resto poliarilo, preferiblemente ácido dodecilbencenosulfónico (lineal) y sus sales solubles en aceite tales como por ejemplo las sales de metal alcalinotérreo, por ejemplo la sal de calcio del ácido dodecilbencenosulfónico, la sal de isopropilamonio del ácido dodecilbencenosulfónico y dodecilbencenosulfonato ácido (lineal), disponibles comercialmente por ejemplo en forma de los productos Marlon<sup>®</sup> (Hüls);

45 d27) ligninosulfonatos, por ejemplo los ligninosulfonatos de metal alcalino o metal alcalinotérreo tales como ligninosulfonato de sodio o calcio, o ligninosulfonato de amonio tales como Ufoxane<sup>®</sup> 3A, Borresperse AM<sup>®</sup> 320 o Borresperse<sup>®</sup> NA;

d28) productos de condensación de ácidos arilsulfónicos tales como ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico con formaldehído y dado el caso urea, en particular sus sales y especialmente las sales de metal alcalino y las sales de metal alcalinotérreo tales como sales de calcio, por ejemplo las marcas Tamol<sup>®</sup> y Wettol<sup>®</sup> de BASF SE así como Wettol<sup>®</sup> D1.

En el caso de las unidades de alquilenoxilo se prefieren las unidades de etilenoxilo, propilenoxilo y butilenoxilo, en particular unidades de etilenoxilo y mezclas de unidades de etilenoxilo y propilenoxilo.

55 Sustancias tensioactivas no iónicas D.2 preferidas son las sustancias mencionadas en d1), en particular alcanoles C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alcoxilados, los productos mencionados en el grupo d4), en particular aceites vegetales alcoxilados, los productos mencionados en el grupo d24), en particular alquilfenoles etoxilados y triestirilfenoles etoxilados.

Según una forma de realización especialmente preferida de la invención las sustancias tensioactivas no iónicas comprenden al menos un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alifático alcoxlado, preferiblemente al menos un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alifático alcoxlado, en particular al menos un alcohol C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> etoxilado y/o propoxilado, especialmente al menos un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> etoxilado y/o propoxilado, en particular al menos un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alcoxlado de fórmula I

5 Alk-O-(A-O)<sub>m</sub>-R (I)

en la que

Alk representa un resto alquilo lineal o ramificado con de 8 a 24, en particular de 10 a 20 átomos de C o un resto alqueno lineal o ramificado con de 8 a 24, en particular de 10 a 20 átomos de C,

10 A en el grupo (A-O)<sub>m</sub> puede ser igual o diferente y representa etanodiilo, propanodiilo o butanodiilo, en particular representa 1,2-etanodiilo o una combinación de etanodiilo y propano-1,2-diilo,

m representa de 2 a 50, en particular de 3 a 30, de manera especialmente preferible de 4 a 20, y

R significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular hidrógeno o de manera especialmente preferible alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, especialmente hidrógeno, metilo o etilo.

15 Según otra forma de realización especialmente preferida de la invención las sustancias tensioactivas no iónicas comprenden al menos un triestirilfenol alcoxlado, en particular al menos un triestirilfenol etoxilado y/o propoxilado, especialmente al menos un triestirilfenol etoxilado, en particular al menos un triestirilfenol alcoxlado de fórmula I'

TST-O-(A-O)<sub>m</sub>-R (I')

en la que

TST representa un resto triestirilo,

20 A en el grupo (A-O)<sub>m</sub> puede ser igual o diferente y representa etanodiilo, propanodiilo o butanodiilo, en particular representa 1,2-etanodiilo o una combinación de etanodiilo y propano-1,2-diilo,

m representa de 2 a 50, en particular de 3 a 30, de manera especialmente preferible representa de 4 a 20, y

R significa hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, en particular hidrógeno o de manera especialmente preferible alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, especialmente hidrógeno, metilo o etilo.

25 Sustancias tensioactivas aniónicas D.1 preferidas son los alquilbencenosulfonatos mencionados en el grupo d26) con preferiblemente de 8 a 22 átomos de C, en particular sus sales de metal alcalino y sales de calcio, los ligninosulfonatos mencionados como grupo d27), en particular sus sales de metal alcalino y sales de calcio, así como los productos de condensación mencionados en el grupo d28), en particular sus sales de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sales de metal alcalino y sales de calcio.

30 La cantidad total de sustancias tensioactivas D en la formulación se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 1 hasta el 50% en peso, en particular en el intervalo de desde el 2 hasta el 30% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 5 hasta el 25% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

35 Según una forma de realización preferida las formulaciones según la invención contienen al menos una sustancia tensioactiva aniónica D.1, en particular al menos una sustancia tensioactiva aniónica, que se selecciona de entre las sustancias mencionadas en los grupos d26), d27) y d28), en particular sus sales de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), sales de metal alcalino y sales de calcio. Según una forma de realización especial de la invención la sustancia tensioactiva aniónica comprende al menos un ligninosulfonato, en particular en forma de la sal de metal alcalino. Según otra forma de realización especial de la invención la sustancia tensioactiva aniónica comprende al menos un alquilbencenosulfonato, en particular en forma de la sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo, por ejemplo dodecibencenosulfonato de calcio.

40 La cantidad total de sustancias tensioactivas aniónicas D.1 en la formulación se encuentra normalmente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 20% en peso, en particular en el intervalo de desde el 1 hasta el 15% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 2 hasta el 10% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

45 Según una forma de realización especialmente preferida las formulaciones según la invención contienen además de la al menos una sustancia tensioactiva aniónica D.1 adicionalmente al menos una sustancia tensioactiva no iónica D.2. Sustancias tensioactivas no iónicas adicionales preferidas son las sustancias mencionadas en d1), en particular alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alcoxlados, los productos mencionados en el grupo d4), en particular fenoles etoxilados. Según una forma de realización especialmente preferida de la invención la al menos una sustancia tensioactiva no iónica adicional comprende al menos un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> alifático alcoxlado, en particular al menos un alcohol C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> etoxilado y/o propoxilado, especialmente al menos un alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> etoxilado y/o propoxilado, en particular al menos un alcohol C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>

50



alcoxilado de fórmula I tal como se definió anteriormente, en particular una sustancia de fórmula I, en la que Alk, A, R y m tienen los significados indicados anteriormente como preferidos o especialmente preferidos. Según otra forma de realización especialmente preferida de la invención la al menos una sustancia tensioactiva no iónica adicional comprende al menos un triestirilfenol alcoxilado, en particular al menos un triestirilfenol etoxilado y/o propoxilado, en particular al menos un triestirilfenol alcoxilado de fórmula I' tal como se definió anteriormente, en particular una sustancia de fórmula I', en la que TST, A, R y m tienen los significados indicados anteriormente como preferidos o especialmente preferidos.

Según otra forma de realización preferida las formulaciones según la invención contienen como sustancias tensioactivas una mezcla de al menos dos, en particular 2 ó 3 sustancias tensioactivas no iónicas D.2 diferentes entre sí. En este caso, las al menos dos sustancias tensioactivas D.2 diferentes entre sí comprenden al menos una primera sustancia tensioactiva no iónica D.2.1 con un valor de HLB bajo y al menos una sustancia tensioactiva D.2.2 con un valor de HLB mayor. El término "valor de HLB" (derivado del inglés "hydrophilic-lipophilic balance") es una medida del grado de hidrofiliicidad o lipofiliicidad de una sustancia tensioactiva. En este caso y en lo sucesivo por el valor de HLB se entiende el valor de HLB según Griffin (W. C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem 1, (1950) pág. 311; *ibídem* 5 (1954), pág. 249). En el caso de sustancias tensioactivas no iónicas, en particular en el caso de etoxilatos no iónicos el valor de HLB se obtiene según la siguiente fórmula

$$HLB = 20 * (M_H/M) + C$$

en la que  $M_H$  significa la masa molar de la parte hidrófila de la molécula (grupo oligoóxido de etileno) y M la masa molar de la sustancia tensioactiva y C representa un factor de corrección, que en el caso de los etoxilatos de alquilo alifáticos asciende a -1,2 y en el caso de etoxilatos de alquilo aromáticos a -1,9 (un grupo alquilo) o -4,4 (dos grupos alquilo). El valor de HLB para sustancias tensioactivas no iónicas y el factor de corrección C se conocen (véase por ejemplo H. Mollet *et al*, Formulation Technology, Wiley VCH, Weinheim 2001, págs. 70-78). El valor de HLB puede determinarse además a través de fórmulas familiares para el experto o de manera experimental (véase H. Mollet, citado anteriormente).

El valor de HLB de la sustancia tensioactiva no iónica D.2.1 ascenderá por regla general a no más de 12, en particular no más de 11 y especialmente no más de 10 y se encontrará por ejemplo en el intervalo de desde 4 hasta 12, con frecuencia en el intervalo de desde 5 hasta 11 y especialmente en el intervalo de desde 6 hasta 10. El valor de HLB de la sustancia tensioactiva no iónica D.2.2 ascenderá por regla general a más de 12, en particular a al menos 13 y especialmente a al menos 14 y se encontrará por ejemplo en el intervalo de desde 12,5 hasta 18, con frecuencia en el intervalo de desde 13 hasta 17,5 y especialmente en el intervalo de desde 13,5 hasta 17.

La sustancia tensioactiva no iónica D.2.1 con un valor de HLB de como máximo 12 puede seleccionarse de todas las sustancias tensioactivas no iónicas mencionadas anteriormente que tengan un valor de HLB de como máximo 12, en particular de desde 4 hasta 12 o desde 5 hasta 11 o de 6 a 10. Las sustancias tensioactivas D.2.1 adecuadas comprenden en particular alquilfenoles  $C_8$ - $C_{22}$  alcoxilados  $C_2$ - $C_3$ , monoésteres de ácidos grasos de sorbitano, mono, di o triestirilfenil éteres alcoxilados  $C_2$ - $C_3$  y compuestos de fórmula I, en la que m se encuentra en el intervalo de desde 2 hasta 12, cada A representa en cada caso independientemente 1,2-etanodiilo o propano-1,2-diilo, Alk representa alquilo  $C_8$ - $C_{24}$  o alquenilo  $C_8$ - $C_{24}$  lineal o ramificado y R representa H o alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ .

Se prefieren especialmente sustancias tensioactivas no iónicas D.2.1 de fórmula I, que se seleccionan de entre etoxilatos y etoxilato-co-propoxilatos de alcanoles  $C_8$ - $C_{22}$  lineales o ramificados. Ejemplos de tales sustancias tensioactivas preferidas son etoxilatos de alcoholes  $C_8$ - $C_{22}$  lineales o ramificados, que están disponibles comercialmente con el nombre comercial BeroI<sup>®</sup> 50, BeroI<sup>®</sup> 532, BeroI<sup>®</sup> 533, BeroI<sup>®</sup> 535, BeroI<sup>®</sup> OX 91-4 (Akzo); Lutensol<sup>®</sup> TO3, Lutensol<sup>®</sup> TO5 y Lutensol<sup>®</sup> TO7 (BASF SE) así como etoxilato-co-propoxilatos de alcoholes grasos, que están disponibles comercialmente con el nombre comercial Plurafac<sup>®</sup> LF 221, Plurafac<sup>®</sup> LF 300, Plurafac<sup>®</sup> LF 401 y Plurafac<sup>®</sup> LF 1200 (BASF).

La sustancia tensioactiva no iónica D.2.2 con un valor de HLB superior a 12 puede seleccionarse de todas las sustancias tensioactivas no iónicas mencionadas anteriormente que tengan un valor de HLB superior a 12, en particular de desde 12,5 hasta 18, o desde 13 hasta 17,5 o desde 13,5 hasta 17. Las sustancias tensioactivas D.2.2 adecuadas comprenden en particular alquilfenoles  $C_8$ - $C_{22}$  etoxilados con un grado de etoxilación en el intervalo de desde 10 hasta 50, compuestos de fórmula I, en la que m se encuentra en el intervalo de desde 8 hasta 50, en particular de 10 a 40, cada A representa en cada caso independientemente 1,2-etanodiilo, Alk representa alquilo  $C_8$ - $C_{24}$  o alquenilo  $C_8$ - $C_{24}$  lineal o ramificado y R representa hidrógeno, así como triestirilfenoles etoxilados, en particular aquéllos de fórmula I', en la que m representa un número en el intervalo de desde 10 hasta 50, en particular de 12 a 40, R representa hidrógeno y A representa 1,2-etanodiilo.

Ejemplos de tales sustancias tensioactivas preferidas son etoxilatos de triestirilfenol, que están disponibles comercialmente con el nombre comercial Soprophor<sup>®</sup> (Rhodia), en particular Soprophor<sup>®</sup> BSU, Soprophor<sup>®</sup> S 25 y Soprophor<sup>®</sup> S 40, y etoxilatos de alcoholes  $C_{10}$ - $C_{22}$  ramificados, que están disponibles comercialmente con el nombre comercial Lutensol<sup>®</sup> (BASF), en particular Lutensol<sup>®</sup> TO10, Lutensol<sup>®</sup> TO15.

Las sustancias tensioactivas mencionadas anteriormente son conocidas por el experto y están disponibles comercialmente. Una visión de conjunto se encuentra por ejemplo en "Detergents and Emulsifiers Annual" de McCutcheon, MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley y Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ.Co.Inc, N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchier, "Chemische Technologie", tomo 7, C. Hauser-Verlag, Múnich, 4ª edición 1986.

La cantidad total de sustancias tensioactivas no iónicas en la formulación se encuentra, siempre que estén presentes, normalmente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 30% en peso, en particular en el intervalo de desde el 1 hasta el 20% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 5 hasta el 15% en peso, con respecto al peso total de la formulación. La razón en peso de sustancia tensioactiva aniónica con respecto a sustancia tensioactiva no iónica se encuentra en formulaciones de este tipo normalmente en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10, en particular en el intervalo de desde 5:1 hasta 1:5.

Las composiciones según la invención pueden contener como componente E adicional una o varias sustancias que modifican las propiedades reológicas de la formulación, en general denominadas también espesantes. A éstas pertenecen todas las sustancias que como es sabido incluso con una cantidad de utilización reducida aumentan las propiedades reológicas, es decir la viscosidad de la formulación. A éstas pertenecen en particular todas las sustancias que aumentan la viscosidad de los aceites, especialmente aquéllas que son adecuadas para formulaciones fitosanitarias.

#### Ejemplos de sustancias adecuadas como componente E son:

e1) silicatos naturales y silicatos naturales modificados, tales como bentonitas, hectoritas, atapulgitas, montmorillonitas, esmectitas u otros minerales de silicato modificados químicamente, tales como Bentone® (Elementis), Attagel® (Engelhard), Agsorb® (Oil-Dri Corporation) o Hectorite® (Akzo Nobel), preferiblemente Bentone®,

e2) silicatos o ácidos silícicos sintéticos, en particular silicatos y ácidos silícicos altamente dispersos de la gama Sipernat®, Aerosil® o Durosil® (Degussa), de la gama CAB-O-S I L® (Cabot) o de la gama Van Gel (RT. Vanderbilt),

e3) espesantes orgánicos, por ejemplo a base de ácidos grasos y derivados de ácidos grasos hidrogenados tales como los espesantes de la gama Thixin® o Thixatrol® (Elementis) así como espesantes a base de polímeros sintéticos, por ejemplo poli((met)acrilatos de alquilo), espesantes de poliamida, espesantes de poliuretano, goma xantana, por ejemplo los productos comercializados como Rhodopol® (Rhodia) y Kelzan® S (Kelco Corp.).

Espesantes preferidos son aquéllos a base de silicatos y ácidos silícicos naturales o sintéticos, por ejemplo las sustancias mencionadas en los grupos e1) y e2).

La cantidad total de sustancias del componente E en la formulación se encuentra, siempre que estén presentes, normalmente en el intervalo de desde el 0,1 hasta el 10% en peso, en particular en el intervalo de desde el 0,2 hasta el 8% en peso y especialmente en el intervalo de desde el 0,3 hasta el 5% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

Además de los componentes A a E mencionados anteriormente las formulaciones según la invención también pueden contener aditivos F convencionales adicionales, tal como se utilizan habitualmente en formulaciones fitosanitarias. A éstos pertenecen agentes antideriva, adherentes, de penetración, conservantes y anticongelantes, antioxidantes, colorantes, sustancias odoríferas y antiespumantes. El porcentaje de adyuvantes de este tipo no superará normalmente el 10% en peso de la formulación.

Agentes anticongelantes adecuados son aquéllos del grupo de las ureas, los dioles y los polioles, tales como etilenglicol y propilenglicol. Antiespumantes adecuados son aquéllos a base de siliconas. Agentes conservantes, colorantes y sustancias olorosas adecuados son conocidos por el experto, por ejemplo por la bibliografía mencionada anteriormente en relación con sustancias tensioactivas así como por Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2ª ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2ª ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2ª ed., Interscience, N.Y. 1963.

Los concentrados en suspensión en aceite según la invención pueden producirse mediante procedimientos conocidos en sí para la producción de concentrados en suspensión en aceite, por ejemplo mediante el mezclado de los componentes A a E y dado el caso F. Así, por ejemplo, puede disponerse previamente el componente C y añadirse los demás componentes A, B, D, E, dado el caso cantidades residuales de C y dado el caso F. Antes de la adición de los componentes restantes el componente C puede mezclarse dado el caso también con un espesante. La suspensión en aceite obtenida puede someterse a continuación, dado el caso tras una molienda previa, a una molienda fina.

Para producir las mezclas pueden usarse aparatos de mezclado usuales, que dado el caso se templan. Para la molienda previa pueden usarse por ejemplo homogeneizadores de alta presión o molinos que funcionan según el principio de rotor-estator, tal como homogeneizadores Ultraturrax, por ejemplo de la empresa IKA, o molinos coloidales dentados, por ejemplo de la empresa Puck. Para la molienda fina pueden usarse por ejemplo molinos de

perlas discontinuos, por ejemplo de la empresa Drais o molinos de perlas continuos, por ejemplo de la empresa Bachofen. Según las propiedades de los componentes utilizados, así como de los requisitos técnicos desde el punto de vista del procedimiento y de la seguridad y por motivos económicos, el procedimiento de producción puede adaptarse y dado el caso prescindirse de una molienda previa o también de una molienda fina.

- 5 Los componentes A a E y dado el caso F utilizados para la producción pueden contener agua como componente secundario, que se encuentra en los concentrados en suspensión en aceite según la invención. Por tanto, los concentrados en suspensión en aceite según la invención pueden contener cantidades reducidas de agua, en general no más del 5% en peso, en particular no más del 1% en peso, con respecto al peso total de la formulación.

- 10 Las formulaciones según la invención presentan en su aplicación una eficacia fungicida excelente frente a un amplio espectro de hongos patógenos importantes desde el punto de vista económico, en particular oomicetos. Por tanto, un objeto adicional de la invención es el uso de las formulaciones según la invención para luchar contra hongos patógenos, en particular en plantas de cultivo.

- 15 Las propiedades y ventajas mencionadas son útiles en la práctica de la lucha contra hongos, para mantener cultivos agrícolas, especialmente vides así como variedades de frutas y variedades de verduras tal como por ejemplo la patata, el tomate, verduras bulbosas tales como puerro, cebolletas y cebollas, lechugas, judías, rábano, rábano rojo y pepino, plántones de verduras y plantas decorativas frente a una plaga fúngica, en particular libres de una plaga de especies de *Peronospora*, *Puccinia*, *Plasmopara* y/o *Phytophthora* y tratar plantas atacadas, para conseguir una reducción de la infestación con hongos y/o impedir un aumento de la infestación con hongos. De esta manera pueden garantizarse y/o aumentarse cualitativa y cuantitativamente las cosechas. Las formulaciones según la invención son adecuadas tanto para la aplicación en campos de cultivo como en invernadero. El nivel técnico se supera claramente mediante estos nuevos agentes en relación con las propiedades descritas.

- 20 La presente invención se refiere también a un procedimiento para luchar contra hongos patógenos, en particular en cultivos vegetales, que comprende la aplicación de una formulación fitosanitaria según la invención, preferiblemente en forma de una dilución acuosa.

- 25 Para su uso las formulaciones según la invención se diluyen dado el caso de manera habitual, por ejemplo por medio de agua, obteniéndose emulsiones o suspoemulsiones acuosas. Puede ser ventajoso añadir a los caldos de pulverización obtenidos agentes activos agroquímicos adicionales (por ejemplo componentes de mezcla de tanque en forma de formulaciones correspondientes) y/o adyuvantes y aditivos de uso habitual, por ejemplo aceites autoemulsionantes tales como aceites vegetales o aceites de parafina y/o abonos. Por tanto, también son objeto de la presente invención aquellos agentes fungicidas líquidos, que pueden obtenerse mediante la dilución de las formulaciones según la invención.

- 30 Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención, sin tener un carácter limitativo.

- Sustancia tensioactiva aniónica AOS1 (grupo d27): ligninosulfonato de sodio (Ufoxane<sup>®</sup>3A).
- Sustancia tensioactiva aniónica AOS2 (grupo d28): dodecilsulfonato de calcio (Wettol<sup>®</sup>EM1).
- 35 - Sustancia tensioactiva aniónica AOS3 (grupo d12): sal de sodio de sulfosuccinato de dioctilo.
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS1 (grupo d1): alcohol isotridecílico con 6 unidades de óxido de etileno (OE), con extremos ocupados con metilo (Genapol<sup>®</sup> X060 metil éter, Clariant).
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS2 (grupo d1): alcohol C<sub>12-16</sub> con 3 unidades de OE, valor de HLB 8,0.
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS3 (grupo d1): alcohol C<sub>13</sub> con 7 unidades de OE, valor de HLB 11-12.
- 40 - Sustancia tensioactiva no iónica NOS4 (grupo d1): alcohol C<sub>10</sub> con 7 unidades de OE, valor de HLB 13.
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS5 (grupo d24): oligoetoxilato de triestirilfenol con 16 unidades de OE, (Soprophol<sup>®</sup> BSU, Rhodia).
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS6 (grupo d1): alcohol C<sub>13</sub> con 10 unidades de OE, valor de HLB 13,5.
- 45 - Sustancia tensioactiva no iónica NOS7 (grupo d1): alcoxilato de alcohol graso (PLURAFAC<sup>®</sup> LF 221 de BASF SE).
- Sustancia tensioactiva no iónica NOS8 (grupo d1): alcohol C<sub>13</sub> con 15 unidades de OE, valor de HLB 15,5.
- Antiespumante: aceite de silicona (Rhodorsil<sup>®</sup>416, Clariant).
- Diluyente 1: hidrocarburo isoparafínico con una viscosidad < 2 mPa.s a 25°C (Isopar<sup>®</sup> H, Exxon).
- Diluyente 2: aceite de parafina con una viscosidad de 27-37 mPa.s a 20°C, (Bayol<sup>®</sup>85, Exxon).

- Diluyente 3: aceite de colza.
- Diluyente 4: oleato de metilo.

**Ejemplo 1:**

5 En un recipiente se dispusieron previamente 37,3 g de diluyente 1 y se añadieron 5,1 g de dimetomorf. Tras mezclar con un aparato Ultra-Turrax® se molió la suspensión con ayuda de un molino Dymomill® con un número de revoluciones de aproximadamente 3000 min<sup>-1</sup> y una temperatura de salida de 25 - 30°C. A continuación se incorporaron 8,5 g de la sustancia tensioactiva no iónica 1 así como 8,5 g de diluyente 2 con un aparato Ultra-Turrax®. En paralelo se produjo una premezcla de mancozeb compuesta por un 85% en peso de mancozeb y un 15% en peso de Ufoxane® 3A y se mezcló de manera proporcional (40,2 g) en la suspensión en aceite. Después 10 tuvo lugar la adición de Rhodorsil® 416 con agitación. Tras la molienda siguió agitándose el concentrado en suspensión en aceite 20 minutos más y luego se envasó.

La formulación tenía la siguiente composición: un 5,1% de dimetomorf b) un 34,2% de mancozeb c) un 37,3% en peso de diluyente 1, c) un 8,5% en peso de diluyente 2 d) un 6% en peso de AOS1, d) un 8,5% en peso de NOS1, f) un 0,4% en peso de Rhodorsil 416.

15 **Ejemplo 2:**

Se produjo el concentrado en suspensión en aceite de manera análoga al ejemplo 1, sin embargo se utilizaron 37,3 g de aceite de germen de maíz en lugar de diluyente 1.

**Ejemplos 3 a 9:**

20 La producción de los concentrados en suspensión en aceite de los ejemplos 3 a 9 tuvo lugar en analogía con el ejemplo 1. Las sustancias contenidas de las formulaciones se indican en la siguiente tabla 1.

Tabla 1:

	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Dimetomorf [g/l]	60	45	60	60	60	60	60
Mancozeb [g/l]	400	300	400	400	400	400	400
AOS2	-	-	-	-	50	-	50
AOS3	-	-	-	-	-	10	-
NOS2	50	50	50	25	-	-	-
NOS3	-	-	-	50	-	-	-
NOS4	100	100	100	50	-	-	-
NOS5	10	10	10	-	-	-	-
NOS6	-	-	-	-	50	-	-
NOS7	-	-	-	-	-	100	-
NOS8	-	-	-	-	-	-	50
Diluyente 1 [g/l]	250	-	350	150	100	150	100
Diluyente 2	-	-	-	hasta 1 l	-	hasta 1 l	-
Diluyente 3	hasta 1 l	hasta 1 l	hasta 1 l	-	-	-	-
Diluyente 4	-	-	-	-	hasta 1 l	-	hasta 1 l

Prueba de aplicación: medición del ángulo de mojado:

25 Se diluyó el concentrado en suspensión en aceite según la invención del ejemplo 1 con agua de una dureza de agua definida (agua estándar D CIPAC (342 ppm)) hasta la concentración de uso (3 g de concentrado en suspensión en aceite en 97 g de agua) y a continuación se aplicó una gota sobre una película de parafina. En paralelo a ello se

5 produjo con el producto granulado dispersable en agua también una suspensión (2 g de producto granulado (un 9% de dimetomorf + un 60% de mancozeb + un 3% de alquilsulfonato de sodio: Acorbat® Plus de BASF SE) en 98 g de agua estándar D CIPAC) y a continuación se aplicó una gota sobre una película de parafina. Se determinó el ángulo de mojado de ambas gotas por medio de un microscopio y se compararon entre sí. El ángulo de mojado de la suspensión a base del producto granulado dispersable en agua es comparable con el ángulo de mojado del agua pura (= superior a 90°). El ángulo de mojado de la suspensión en aceite diluida se encontraba a sólo 35° y muestra por consiguiente una humectación claramente mejor.

Determinación de la estabilidad química:

10 Se determinó la estabilidad química del concentrado en suspensión en aceite de los ejemplos 1 y 2 almacenando muestras individuales a 40°C a lo largo de 4 u 8 semanas así como en un ensayo adicional a lo largo de 4 semanas a 40°C y a continuación 4 semanas a 50°C. Se determinó el contenido en ETU (ETU = etilentiourea (producto de degradación tóxico de los ditiocarbamatos) de las muestras de almacenamiento al principio del estudio y tras el almacenamiento por medio de HPLC (eluyente agua con un 0,05% de tetrahidrofurano). Tras el almacenamiento de 15 4 u 8 semanas se midió de nuevo el contenido en ETU. A este respecto a ninguna de las temperaturas de almacenamiento mencionadas se mostró un aumento del contenido en ETU. El contenido en ETU se encontraba en todos los casos por debajo del 0,05% en peso.

Ensayos biológicos:

20 Se realizaron ensayos biológicos en tomates así como vides en condiciones protectoras y curativas. A este respecto se mostró que el dimetomorf especialmente en estas condiciones tiende a actuar mejor en combinación con un aceite.

25 Así en estudios en campos de cultivo para el ataque de las hojas de vides de la variedad Patricia con el patógeno *Plasmopara viticola* con el uso del producto granulado diluible en agua habitual en el mercado con una cantidad de aplicación total de 1380 g/ha (180 g/ha de dimetomorf y 1200 g/ha de mancozeb) 5 días tras la última aplicación (en total 4 aplicaciones con una separación de en cada caso 7 días, 350-400 l/ha de agua) se observó un ataque del 18%. Usando el concentrado en suspensión en aceite del ejemplo 1 con la misma cantidad de aplicación total y en el mismo momento el ataque se encontraba en el 13%.

Se estudió el concentrado en suspensión en aceite del ejemplo 1 con respecto a su actividad frente al mildiú en patatas, provocado por *Phytophthora infestans* con inoculación artificial en el campo.

30 Los ensayos se realizaron en dos ubicaciones en Rheinland-Pfalz en condiciones de campo con suficiente suministro de agua y nutrientes. En ambos ensayos se usó la variedad de patata "Bintje". Se aplicaron las formulaciones en las concentraciones indicadas en 3 fechas con una separación de 17 días y 9 días. 2 días antes del primer tratamiento tuvo lugar una infestación artificial con el patógeno. En el momento de las aplicaciones las plantas se encontraban en fase de crecimiento 33 a 69. El estudio mostró que las plantas tratadas con el concentrado en suspensión en aceite del ejemplo 1 con una cantidad de aplicación total de 1040 g/ha y 1380 g/ha presentaban 7 días tras el tercer tratamiento un ataque del 4%, mientras que en el mismo momento y con la misma cantidad de aplicación el ataque en el caso del 35 tratamiento con el producto granulado diluible en agua se encontraba al 10%.

Se estudiaron las formulaciones de los ejemplos 3 a 9 con respecto a su actividad frente al mildiú en tomates, provocado por *Phytophthora infestans*, con tratamiento protector y curativo.

40 Se pulverizaron hojas de plantas de tomate en maceta con una dilución acuosa de la formulación de ejemplo con la concentración de agente activo indicada hasta la formación de gotas de humedad. Para el tratamiento protector se inocularon las hojas 7 días tras el tratamiento con una suspensión acuosa de esporangios de *Phytophthora infestans*. Para el tratamiento curativo se inocularon las plantas ya un día antes de la aplicación de agente activo. A continuación se colocaron las plantas en una cámara saturada con vapor de agua a temperaturas de entre 18 y 20°C. Tras 5 días, en las plantas control no tratadas, pero infestadas, el mildiú se había desarrollado tanto, que el 45 ataque podía determinarse visualmente en %. Los resultados se resumen en las tablas 2a y 2b:

Tabla 2a

Ejemplo	Concentración de agente activo [ppm]	Ataque [%] curativo	Ataque [%] protector
Sin tratamiento	0	70	83,3
3	345 (300+45)	0	0
3	172,5 (150+22,5)	0	0
Sin tratamiento	0	73,3	80

# ES 2 405 331 T3

(continuación)

Ejemplo	Concentración de agente activo [ppm]	Ataque [%] curativo	Ataque [%] protector
4	345	0	0,3
4	172,5	0	0,3
5	345	0	0
5	172,5	1,7	0,3

Tabla 2b (tratamiento protector)

Ejemplo	Concentración de agente activo [ppm]	Ataque [%]
Sin tratamiento	0	73,3
3	86,25 (75+11,25)	3,0
4	86,25 (75+11,25)	3,0
6	172,5 (150+22,5)	1,3
6	86,25 (75+11,25)	2,3
7	172,5 (150+22,5)	4,3
7	86,25 (75+11,25)	2,3
8	172,5 (150+22,5)	3,0
8	86,25 (75+11,25)	2,3
9	172,5 (150+22,5)	1,7
9	86,25 (75+11,25)	1,7

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaci3n fitosanitaria fungicida, que contiene como agentes activos:
- dimetomorf como agente activo A y
  - al menos un agente activo B del grupo de los ditiocarbamatos,
- 5 estando formulada la formulaci3n fitosanitaria como concentrado en suspensi3n en aceite de los agentes activos A y B en un diluyente org3nico l3quido C, que se selecciona de entre hidrocarburos, aceites vegetales, 3steres de 3cidos grasos y sus mezclas, y conteniendo la formulaci3n fitosanitaria adem3s al menos una sustancia tensioactiva D.
2. Formulaci3n fitosanitaria seg3n la reivindicaci3n 1, en la que el diluyente org3nico C es una mezcla, que comprende
- 10 C.1 al menos un primer diluyente org3nico C.1, que se selecciona de entre hidrocarburos alif3ticos y mezclas de hidrocarburos alif3ticos con una viscosidad de desde 10 hasta 150 mPa.s, en particular de 12 a 120 mPa.s y especialmente de 12 a 60 mPa.s a 20°C, aceites vegetales y 3steres de 3cidos grasos, y
- C.2 al menos un segundo diluyente org3nico C.2, que se selecciona de entre hidrocarburos y sus mezclas con una viscosidad de menos de 10 mPa.s, en particular de 1,5 a 5 mPa.s a 20°C.
- 15 3. Formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores, que contiene dimetomorf en una cantidad de desde el 1 hasta el 30% en peso, con respecto al peso total de la formulaci3n.
4. Formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores, que contiene el agente activo B en una cantidad de desde el 10 hasta el 50% en peso, con respecto al peso total de la formulaci3n.
5. Formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos una sustancia tensioactiva ani3nica D.1.
- 20 6. Formulaci3n fitosanitaria seg3n la reivindicaci3n 5, comprendiendo la sustancia tensioactiva ani3nica al menos un ligninosulfonato.
7. Formulaci3n fitosanitaria seg3n la reivindicaci3n 5 3 6, que comprende adem3s una sustancia tensioactiva no i3nica D.2.
- 25 8. Formulaci3n fitosanitaria seg3n la reivindicaci3n 7, comprendiendo la sustancia tensioactiva no i3nica al menos una sustancia tensioactiva de f3rmulas I o I'
- Alk-O-(A-O)<sub>m</sub>-R (I)
- TST-O-(A-O)<sub>m</sub>-R (I'),
- en las que
- 30 Alk representa un resto alquilo lineal o ramificado con de 8 a 24 3tomos de C o un resto alqueno lineal o ramificado con de 8 a 24 3tomos de C;
- TST representa un resto triestirilfenilo;
- A en el grupo (A-O)<sub>m</sub> puede ser igual o diferente y representa etanodiilo, propanodiilo o butanodiilo;
- m representa de 2 a 50; y
- R significa hidr3geno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- 35 9. Formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un espesante E.
10. Formulaci3n fitosanitaria seg3n la reivindicaci3n 9, seleccion3ndose el espesante del grupo de silicatos naturales y sint3ticos.
11. Formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores, que contiene al menos un agente activo agroqu3mico adicional seleccionado de entre agentes activos fungicidas de los grupos de estrobilurinas, sulfonamidas, ftalimidias y fungicidas de quinona.
- 40 12. Uso de una formulaci3n fitosanitaria seg3n una de las reivindicaciones anteriores para luchar contra hongos pat3genos en plantas de cultivo.
13. Uso seg3n la reivindicaci3n 12, para luchar contra los hongos pat3genos en cultivos frutales, cultivos de verduras y vides.