

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 219**

51 Int. Cl.:

A01P 13/00 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/20 (2006.01)

C08L 39/06 (2006.01)

A61K 47/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11739063 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2600722**

54 Título: **Uso de un copolímero de N-vinillactama / vinilimidazol como agente de dispersión**

30 Prioridad:

06.08.2010 EP 10172120

06.08.2010 US 371178 P

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

20.08.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

MERTOGLU, MURAT;
BRATZ, MATTHIAS;
JAKOB, JÜRGEN;
MAYER, WINFRIED;
FISCHER, STEFAN;
NGUYEN KIM, SON y
FINCH, CHARLES W.

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 487 219 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

Uso de un copolímero de N-vinillactama / vinilimidazol como agente de dispersión

La presente invención se refiere a un uso de un copolímero que comprende N-vinillactama, y vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada como agente de dispersión en una composición acuosa que contiene un pesticida insoluble en agua. Además, se refiere a una composición acuosa que contiene un copolímero que comprende en forma polimerizada al menos un 20 % en moles de N-vinillactama, y al menos un 1 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado, un pesticida insoluble en agua, y una sal disuelta. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar la composición mencionada mediante mezcla de agua, el pesticida insoluble en agua, la sal y el copolímero. Otro objeto es un procedimiento para el control de hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no deseadas y/o el ataque no deseado de insectos o ácaros y/o para la regulación del crecimiento de plantas, en los que se deja actuar dicha composición sobre las plagas en particular, su hábitat o las plantas a proteger de la plaga en particular, el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat. Las combinaciones de las realizaciones preferentes con otras realizaciones preferentes están dentro del ámbito de la presente invención.

Además de la optimización de las propiedades de los principios activos, el desarrollo de un agente eficaz es de particular importancia con respecto a la producción industrial y la aplicación de los principios activos. Al formular el principio o principios activos correctamente, se debe encontrar un equilibrio óptimo entre las propiedades, algunas de las cuales están en conflicto entre sí, tales como la actividad biológica, la toxicología, efectos ambientales potenciales y los costes. Además, la formulación es un factor decisivo en la determinación de la vida útil y la facilidad de uso de una composición.

Se conocen composiciones agroquímicas que comprenden copolímeros de N-vinillactamas:

El documento WO 2008/064987 desvela una formulación que comprende un pesticida y un copolímero, que contiene a) N-vinilamida, tal como vinilpirrolidona, y b) vinilpiridina, derivados de vinilpiridina o N-vinilimidazol. Se desvela un uso de dicho copolímero para incrementar la sistematicidad de los pesticidas en las formulaciones.

El documento WO 2006/018113 desvela el uso de copolímeros solubles en agua a partir de (b1) monómeros monoetilénicamente insaturados no iónicos, tales como N-vinilpirrolidona, y (b2) monómeros monoetilénicamente insaturados catiónicos, tales como N-Vinilimidazol, como agentes espesantes para dispersiones acuosas, por ejemplo, en productos agroquímicos.

El objeto de la presente invención era encontrar un polímero que permite la dispersión de un pesticida insoluble en agua en composiciones acuosas, especialmente en composiciones que comprenden altas concentraciones de sales.

El objeto se resolvió mediante un uso de un copolímero que comprende a) N-vinillactama [comonómero a)], y b) vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado [comonómero b)] en forma polimerizada como agente de dispersión en una composición acuosa que contiene un pesticida insoluble en agua. Preferentemente, la composición contiene al menos un 5 % en peso de una sal disuelta. La sal contiene preferentemente un pesticida aniónico.

El agente de dispersión aumenta normalmente la estabilidad durante el almacenamiento de la composición acuosa. Preferentemente, se incrementa la estabilidad durante el almacenamiento del pesticida insoluble en agua, que puede estar presente en forma emulsionada y/o suspendida en la composición acuosa. La estabilidad durante el almacenamiento se refiere a que el grado de separación de fases se reduce visiblemente tras el almacenamiento (por ejemplo, cuando se almacena a 20 °C durante dos semanas). Preferentemente, se pueden encontrar menos coalescencia, sedimentación o floculación del pesticida insoluble en agua tras el almacenamiento.

La presente invención también se refiere a una composición acuosa que contiene un copolímero que comprende en forma polimerizada

- a) al menos un 20 % en moles de N-vinillactama, y
- b) al menos un 1 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado;

un pesticida insoluble en agua; y una sal disuelta.

El comonómero a) es una N-vinillactama. Las N-vinillactamas adecuadas son N-vinil lactamas que tienen de 4 a 13 átomos de carbono en el anillo de lactama. Son ejemplos N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilvalerolactama, N-vinillauroolactama, N-vinil-2-piperidona, N-vinil-2-piridona, N-vinil-3-metil-2-pirrolidona, N-vinil-4-metil-2-pirrolidona y/o N-vinil-5-metil-2-pirrolidona. Es preferente usar N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o N-vinil-2-piperidona. Las N-vinil lactamas más preferentes son N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama o mezclas de las mismas. Es particularmente preferente la N-vinilpirrolidona ("VP").

El comonómero b) es un vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado. Preferentemente, el comonómero b) es vinilimidazol ("VI").

- Los restos imidazolilo del vinilimidazol se pueden cuaternizar. La conversión de los comonómeros b) en compuestos cuaternarios se puede producir durante o, preferentemente, después de la reacción. En el caso de una conversión posterior, el polímero intermedio se puede aislar y purificar primero o se puede convertir directamente. La conversión puede ser total o parcial. Preferentemente, al menos un 10 %, de forma particularmente preferente al menos un 20 % y de forma muy particularmente preferente al menos un 30 % de los comonómeros incorporados (b) se convierten en la forma cuaternaria correspondiente.
- Preferentemente, los comonómeros b) se usan para la polimerización en forma predominantemente cationogénica, es decir más de un 70, preferentemente más de un 90, de forma particularmente preferente más de un 95 y de forma muy particularmente preferente más de un 99 % en moles de forma cationogénica, es decir no en forma cuaternizada o protonada, y solamente se convierte en la forma catiónica o protonada mediante cuaternización durante o, de forma particularmente preferente, después de la polimerización.
- En una realización preferente de la invención, el copolímero resultante se protona o se cuaterniza parcial o completamente solamente durante o, de forma particularmente preferente, después de la polimerización, debido a que el comonómero b) usado para la polimerización es preferentemente un comonómero que solamente se cuaterniza o se protona parcialmente, en todo caso.
- Los comonómeros b) se pueden usar en forma protonada o quaternizada o, preferentemente, polimerizada en unas formas sin cuaternizar o sin protonar, siendo el copolímero obtenido en el último caso ya sea cuaternizado o protonado durante o, preferentemente, después de la polimerización para el uso de acuerdo con la invención.
- En el caso en el que se usan los comonómeros en forma cuaternizada, éstos se pueden usar ya sea como la sustancia seca, o en forma de soluciones concentradas en disolventes adecuados para los comonómeros, por ejemplo en disolventes polares tales como agua, metanol, etanol o acetona, o en el otro comonómero a) con la condición de que éstos sean adecuados como disolventes.
- Los copolímeros resultantes también se pueden protonar. Ejemplos de compuestos adecuados para la protonación son ácidos minerales tales como HCl y H₂SO₄, ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido fórmico y ácido acético, ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos polifuncionales, por ejemplo, ácido oxálico y ácido cítrico, y cualquier otro compuesto dador de protones y sustancias que son capaces de protonar el átomo de nitrógeno apropiado. Los ácidos solubles en agua son particularmente adecuados para la protonación.
- Los posibles ácidos orgánicos que se pueden mencionar son ácidos carboxílicos opcionalmente sustituidos monobásicos y polibásicos alifáticos y aromáticos, ácidos sulfónicos opcionalmente sustituidos monobásicos y polibásicos alifáticos y aromáticos o ácidos fosfónicos opcionalmente sustituidos monobásicos y polibásicos alifáticos y aromáticos. Los ácidos orgánicos preferentes son ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico, siendo particularmente preferente el ácido láctico. Los ácidos inorgánicos preferentes que se pueden mencionar son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso y ácido clorhídrico, siendo particularmente preferente el ácido fosfórico.
- El polímero se puede protonar ya sea directamente después de la polimerización o solo cuando se formula el respectivo pesticida, durante lo que el pH se ajusta normalmente a un valor fisiológicamente aceptable. Se entiende la protonación en el sentido de que al menos algunos de los grupos protonables del polímero, preferentemente al menos un 20, preferentemente más de un 50, de forma particularmente preferente más de un 70 y de forma muy particularmente preferente más de un 90 % en moles, están protonados, dando como resultado una carga catiónica global en el polímero.
- Ejemplos de reactivos adecuados para cuaternizar los compuestos a) son haluros de alquilo que tienen de 1 a 24 átomos de C en el grupo alquilo, por ejemplo cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de hexilo, cloruro de dodecilo, cloruro de laurilo, bromuro de propilo, bromuro de hexilo, bromuro de octilo, bromuro de decilo, bromuro de dodecilo, y haluros de bencilo, especialmente cloruro de bencilo y bromuro de bencilo. La cuaternización con radicales alquilo de cadena larga se realiza preferentemente con los bromuros de alquilo correspondientes tales como bromuro de hexilo, bromuro de octilo, bromuro de decilo, bromuro de dodecilo o bromuro de laurilo. Otros agentes de cuaternización adecuados son los sulfatos de dialquilo, especialmente sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo. La cuaternización de los comonómeros básicos b) también se puede realizar con óxidos de alquilenos tales como óxido de etileno u óxido de propileno, en presencia de ácidos. Agentes de cuaternización preferentes son cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, siendo particularmente preferente el cloruro de metilo.
- La cuaternización de los comonómeros o polímeros con uno de dichos agentes de quaternización se puede realizar mediante procedimientos generalmente conocidos.
- El copolímero puede comprender opcionalmente al menos un comonómero adicional c) en forma polimerizada. Los comonómeros adecuados c) son monómeros etilénicamente insaturados no iónicos. Preferentemente, el comonómero c) es un monómero etilénicamente insaturado, que está libre de grupos iónicos o ionizables. Los comonómeros adecuados c) son

- (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-decilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de n-octilo, metacrilato de n-decilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-propilheptilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo;
- (met)acrilato de poli(etilenglicol) o (met)acrilato de poli(etilenglicol) terminado con mono alquilo C₁₋₂₀, por ejemplo los que tienen de una a 20 (preferentemente de 3 a 15) unidades de etilenglicol. En una forma preferente, el (met)acrilato de poli(etilenglicol) terminado con alquilo C₁₋₂₀ contiene de una a 50, preferentemente de 3 a 40, y en particular de 5 a 35 unidades de etilenglicol.
- (met)acrilato de hidroxialquilo, tal como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 3-hidroxipropilo;
- monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo amida, un grupo N-alquilamida C₁-C₁₈ o un grupo N,N-di-alquilamida C₁-C₄, tal como acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil acrilamida o N,N-dimetil metacrilamida;
- ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C₁₋₃₂ alifáticos, tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo;
- vinil alquil C₁-C₄ éter, tal como vinil metil éter, vinil etil éter;
- monómeros aromáticos de vinilo, tales como estireno y vinil tolueno;
- olefinas con 2 a 20 átomos de carbono, tales como eteno, propeno, 1-buteno, isobuteno, n-hexeno, diisobuteno, trímeros y tetrámeros de butenos o isobutenos.

El copolímero puede comprender hasta un 40 % en moles, preferentemente hasta un 10 % en moles y en particular hasta un 5 % en moles del monómero c). En otra realización preferente, el copolímero puede comprender hasta un 30 % en moles, preferentemente hasta un 25 % en moles del monómero c). En otra realización preferente, el copolímero consiste en los comonómeros a) y b) en forma polimerizada.

El copolímero comprende normalmente a) al menos un 20 % en moles de N-vinillactama, y b) al menos un 1 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada. El copolímero comprende preferentemente a) al menos un 35 % en moles de N-vinillactama, y b) al menos un 5 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada. El copolímero comprende de forma particularmente preferente a) al menos un 40 % en moles de N-vinillactama, y b) al menos un 10 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada.

En otra realización, el copolímero comprende normalmente a) hasta un 80 % en moles de N-vinillactama, y b) hasta un 80 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada. El copolímero comprende preferentemente a) hasta un 65 % en moles de N-vinillactama, y b) hasta un 65 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada.

En otra realización, el copolímero comprende normalmente a) de un 20 a un 80 % en moles de N-vinillactama, y b) de un 20 a un 80 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada. El copolímero comprende preferentemente a) de un 35 a un 65 % en moles de N-vinillactama, y b) de un 35 a un 65 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada. En general, el % en moles de los comonómeros a), b) y el monómero opcional c) suman hasta un 100 % en moles.

La relación molar del comonómero a) al comonómero b) está normalmente en un intervalo de 1:5 a 100:1, preferentemente de 1:2 a 50:1, en particular de 1:1,5 a 30:1, de forma particularmente preferente de 1:1,2 a 20:1, y de forma muy particularmente preferente de 3:1 a 10:1.

Se conocen el copolímero que comprende a) N-vinillactama, y b) vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada y su **preparación**. Se pueden encontrar procedimientos adecuados en el documento WO 2008/064987 (ejemplo 2E), el documento WO 94/10281 (polímeros de ejemplo 8, 10, 11, 12) o el documento DE 2814287 (ejemplo A5. y A6.).

Por lo general, el copolímero es un copolímero aleatorio o un copolímero de bloque, en el que es preferente un copolímero aleatorio.

En una realización adicional, el copolímero es un **copolímero de injerto**. Por lo general, el copolímero de injerto comprende a) N-vinillactama, y b)vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado, en el que tanto los monómeros a) como b) se injertan en una base de polímero. Por ejemplo, de 10 a 1000, preferentemente de 30 a 300 partes en peso de los monómeros a) y b) se injertan sobre 100 partes en peso de la base de polímero, tal como polialquilen glicoles.

Las **bases de polímero** adecuadas son polialquilen glicoles y también los polialquilen glicoles bloqueados en uno o ambos grupos terminales con grupos alquilo, carboxilo o amino (en los que es preferente alquilo). Los polialquilen glicoles preferentes son polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímeros de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno. Los copolímeros de bloque pueden comprender óxido de etileno y óxido de propileno en cualquier cantidad deseada se incorporan en forma de unidades polimerizadas en cualquier secuencia deseada. Los grupos OH terminales de los polialquilen glicoles, si fuera apropiado, se pueden bloquear con grupos alquilo, carboxilo o

amino en una buena ambos extremos, preferentemente con un grupo alquilo C₁₋₂₀. Es preferente usar polietilenglicol que tiene un peso molecular P_m en el intervalo de 1000 a 100 000 como la base de injerto e injertarlo con acetato de vinilo.

5 La composición contiene normalmente de un 0,1 a un 40 % en peso del copolímero. Preferentemente, contiene de un 1 a un 20 % en peso del copolímero, en particular de un 3 a un 15 % en peso, en base al peso total de la composición.

La composición acuosa comprende un **pesticida insoluble en agua**. El pesticida insoluble en agua se puede seleccionar entre el grupo que consiste en fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicida y/o protector o regulador del crecimiento, preferentemente entre el grupo que consiste en fungicidas, insecticidas o herbicidas. Los insecticidas adecuados son insecticidas de la clase de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas de organocloro, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de hormonas juveniles, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas de METI, e insecticidas tales como cloropicrina, pimetozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiuona, propargita, tetradifon, clorfenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnona, acequinocilo, fluacipirim, rotenona, o sus derivados. Los fungicidas adecuados son fungicidas de las clases de dinitroanilinas, alilaminas, anilino pirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, benzoimidazoles, benzisotiazoles, benzofenonas, benzotriazoles, carbamatos de bencilo, carbamatos, carboxamidas, diamidas del ácido carboxílico, cloronitrilos oximas de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, dihidrodioxinas, crotonatos de dinitrofenilo, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxí-(2-amino)pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, sustancias inorgánicas, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfolininas, N-fenilcarbamatos, oxazolidinadionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilpirroles, fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidinaminas, pirimidinas, pirimidinonahidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiltriazaoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas, triazoles. Los herbicidas adecuados son herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotriazinonas, bipiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, ácidos clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éter, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidinadionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolininas, fenilpiridazininas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridinacarboxílicos, piridinacarboxamidas, pirimidinadionas, pirimidinil(tio)benzoatos, ácidos quinolinacarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriazaolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas, triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos, ureas.

El pesticida insoluble en agua tiene una **solubilidad** en agua de hasta 10 g/l a 20 °C. Preferentemente, la solubilidad en agua es de hasta 1 g/l, en particular hasta 0,5 g/l.

40 La composición acuosa puede comprender de un 0,01 a un 50 % en peso de pesticida insoluble en agua. Preferentemente, comprende de un 1 a un 20 % en peso de pesticida insoluble en agua.

El pesticida insoluble en agua **se dispersa** preferentemente (por ejemplo, se emulsiona y/o se suspende) en la composición acuosa. La temperatura, a la que el pesticida insoluble en agua se dispersa en la composición acuosa es normalmente a 20 °C. Además, podría haber un pesticida insoluble en presente parcialmente en forma disuelta. Normalmente, al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 95 % en peso, del pesticida insoluble en agua se dispersa (por ejemplo, se emulsionan) en la composición acuosa. Preferentemente, el pesticida insoluble en agua se emulsiona en la composición acuosa.

Los pesticidas preferentes insolubles en agua son piraclostrobina, difenoconazol, metconazol, fluxapiraxad, epoxiconazol, bixafeno, preferentemente piraclostrobina.

50 La composición acuosa puede comprender al menos una (por ejemplo, una o dos) **sales disueltas**. Preferentemente, contiene al menos un 5 % en peso de la sal, más preferentemente al menos un 15 % en peso, especialmente preferente al menos un 25 % en peso y lo más especialmente preferente al menos un 35 % en peso, en base al peso total de la composición acuosa. Además, pueden estar presentes mezclas de sales.

55 La sales adecuadas son todas compuestos que se disocian en agua a 20 °C en al menos un anión y al menos un catión. Son ejemplos las sales inorgánicas y de sales de compuestos orgánicos, aunque son preferentes las sales de compuestos orgánicos. Más preferentemente, la sal contiene un pesticida aniónico.

La expresión "**pesticida aniónico**" se refiere normalmente al menos un pesticida, que está presente en forma de un anión en la composición acuosa de acuerdo con la invención. Normalmente, los pesticidas aniónicos comprenden al menos un grupo aniónico. Preferentemente, el pesticida aniónico comprende uno o dos grupos aniónicos. En

particular, el pesticida aniónico comprende exactamente un grupo aniónico. Los grupos aniónicos adecuados son grupos carboxilato, tiocarboxilato, sulfonato, sulfinato, tiosulfonato o fosfonato. Un ejemplo preferente de un grupo aniónico es un grupo carboxilato (-C(O)O-). Los grupos aniónicos que se han mencionado anteriormente pueden estar parcialmente presentes en forma neutra que incluye un hidrógeno que se puede protonar. Por ejemplo, el grupo carboxilato puede estar presente parcialmente en forma neutra de ácido carboxílico (-C(O)OH). Este es preferentemente el caso en las composiciones acuosas, en las que puede estar presente un equilibrio de carboxilato y ácido carboxílico. Se pueden usar mezclas de pesticidas aniónicos.

Los pesticidas aniónicos adecuados se proporcionan en lo que sigue a continuación. En caso que los nombres se refieran a una forma neutra o una sal del pesticida, se hace referencia a la forma aniónica de los pesticidas.

Los pesticidas aniónicos adecuados son **herbicidas**, que comprenden un grupo carboxilato, tiocarboxilato, sulfonato, sulfinato, imidazolinona, tiosulfonato o fosfonato, especialmente un grupo carboxilato. Son ejemplos los herbicidas derivados de ácidos aromáticos, herbicidas derivados del ácido fenoxicarboxílico, herbicidas derivados de imidazolinona o herbicidas derivados del organofósforo que comprenden un grupo ácido carboxílico.

Los herbicidas adecuados de ácido aromático son herbicidas derivados del ácido benzoico, tales como cloramben, dicamba, ácido 2,3,6-triclorobenzoico (2,3,6-TBA), tricamba; herbicidas derivados del ácido pirimidiniloxibenzoico, tales como bispiribac, piriminobac; herbicidas derivados del ácido pirimidiniltiobenzoico, tales como piritiobac; herbicidas derivados del ácido ftálico, tales como clortal; herbicidas derivados del ácido picolínico, tales como aminopirialid, clopiralid, picloram; herbicidas derivados del ácido quinolinacarboxílico, tales como quinclorac, quinmerac; u otros herbicidas derivados de ácidos aromáticos, tales como amino-ciclopiraclor. Son preferentes los herbicidas derivados del ácido benzoico, especialmente dicamba.

Los herbicidas derivados de imidazolinona adecuados son imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina e imazetapir. Son preferentes imazamox e imazapir.

Los herbicidas derivados del ácido fenoxicarboxílico adecuados son herbicidas fenoxiacéticos, tales como ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA), ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido (3,4-diclorofenoxi)acético (3,4-DA), MCPA (ácido 4-(4-cloro-*o*-toliloxi)butírico), MCPA-tioetilo, ácido (2,4,5-triclorofenoxi)acético (2,4,5-T); herbicidas fenoxibutíricos, tales como 4-CPB, ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), ácido 4-(3,4-diclorofenoxi)butírico (3,4-DB), ácido 4-(4-cloro-*o*-toliloxi)butírico (MCPB), ácido 4-(2,4,5-triclorofenoxi)butírico (2,4,5-TB); herbicidas fenoxipropiónicos, tales como cloprop, ácido 2-(4-clorofenoxi)propanoico (4-CPP), diclorprop, diclorprop-P, ácido 4-(3,4-diclorofenoxi)butírico (3,4-DP), fenoprop, mecoprop, mecoprop-P; herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop. Son preferentes los herbicidas fenoxiacéticos, especialmente MCPA.

Los herbicidas derivados de organofósforo adecuados que comprenden un grupo ácido carboxílico son bilanafos, glufosinato, glufosinato-P, glifosato. Es preferente el glifosato.

Otros herbicidas adecuados que comprenden un ácido carboxílico son herbicidas derivados de piridina que comprenden un ácido carboxílico, tal como fluroxipir, triclopir; herbicidas derivados de triazolopirimidina que comprenden un ácido carboxílico, tales como cloransulam; herbicidas derivados de pirimidinilsulfonilurea que comprenden un ácido carboxílico, tales como bensulfurón, clorimurón, foramsulfurón, halosulfurón, mesosulfurón, primisulfurón, sulfometurón.

Los pesticidas aniónicos adecuados son **fungicidas**, que comprenden un grupo carboxilato, tiocarboxilato, sulfonato, sulfinato, tiosulfonato o fosfonato, especialmente un grupo carboxilato. Son ejemplos los fungicidas de polioxina, tales como polioxorim.

Los pesticidas aniónicos adecuados son **insecticidas**, que comprenden un grupo carboxilato, tiocarboxilato, sulfonato, sulfinato, tiosulfonato o fosfonato, especialmente un grupo carboxilato. Son ejemplos la turingiensina.

Los pesticidas aniónicos adecuados son **reguladores del crecimiento de las plantas**, que comprenden un grupo carboxilato, tiocarboxilato, sulfonato, sulfinato, tiosulfonato o fosfonato, especialmente un grupo carboxilato. Son ejemplos el ácido 1-naftilacético, ácido (2-naftiloxi)acético, ácido indol-3-ilacético, ácido 4-indol-3-ilbutírico, glifosina, ácido jasmónico, ácido 2,3,5-triyodo-benzoico, prohexadiona, trinexapac, preferentemente prohexadiona y trinexapac.

Los pesticidas aniónicos referentes son herbicidas aniónicos, más preferentemente herbicidas derivados de ácidos aromáticos, herbicidas derivados del ácido fenoxicarboxílico o herbicidas derivados de organofósforo que comprenden un grupo ácido carboxílico, particularmente glifosato.

La composición acuosa puede comprender al menos un pesticida aniónico, tal como uno, dos o tres. Preferentemente, éste comprende uno.

55

La sal, tal como el pesticida aniónico, se disuelve preferentemente en la composición acuosa. La temperatura, a la que la sal se disuelve en la composición acuosa es normalmente a 20 °C. Además, el pesticida aniónico podría estar presente parcialmente en forma suspendida o emulsionada. Normalmente, al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 95 % en peso, del pesticida aniónico se disuelve en la composición acuosa.

- 5 La composición acuosa contiene normalmente al menos un 10 % en peso del asalto (por ejemplo, el pesticida aniónico), en base al peso total de la composición. Preferentemente, contiene al menos un 15 % en peso, en particular al menos un 20 % en peso, de forma particularmente preferente al menos un 30 % en peso y de forma muy particularmente preferente al menos un 35 % en peso, en base al peso total de la composición. La composición puede comprender hasta un 70 % en peso de la sal (por ejemplo, el pesticida aniónico), preferentemente hasta un 10
60 % en peso. Para el cálculo del % en peso del pesticida aniónico, se aplica el peso molecular del pesticida aniónico en forma de su forma aniónica (por ejemplo, en forma de carboxilato) sin contraiones catiónicos.

La composición acuosa puede comprender – además de pesticida insoluble en agua y el pesticida aniónico – otros pesticidas adicionales.

- 15 La composición acuosa normalmente comprende de un 5 a un 90 % en peso de **agua**, preferentemente de un 20 a un 70 % en peso, en particular de un 35 a un 65 % en peso, en base al peso total de la composición.

La composición acuosa puede estar en forma de una emulsión, suspensión o suspoemulsión. Preferentemente, la composición es una emulsión.

- 20 Por lo general, el pesticida insoluble en agua se suspende, y/o **se emulsiona** en la composición acuosa. Preferentemente, el pesticida insoluble en agua se emulsiona en la composición acuosa. Cuando se emulsiona, el pesticida puede formar la fase emulsionada por sí mismo o en mezcla con otros compuestos, tales como un disolvente orgánico. Preferentemente, el pesticida insoluble en agua se emulsiona en la composición acuosa, en la que el pesticida se disuelve en un disolvente orgánico.

- 25 La composición acuosa puede comprender un **disolvente orgánico**. Normalmente, al menos un pesticida insoluble en agua se disuelve en disolvente orgánico. El disolvente orgánico se emulsiona preferentemente en la composición acuosa. En una realización preferente, el disolvente orgánico tiene una solubilidad en la composición acuosa de hasta 100 g/l a 20 °C, preferentemente hasta 50 g/l, en particular hasta 5 g/l y de forma particularmente preferente hasta 1 g/l. En una realización preferente adicional, el disolvente orgánico tiene una solubilidad en agua de hasta 150 g/l a 20 °C, preferentemente hasta 100 g/l, en particular hasta 80 g/l y de forma particularmente preferente hasta 60 g/l.

- 30 La composición puede comprender hasta un 40 % en peso, preferentemente hasta un 30 % en peso y en particular hasta un 20 % en peso de disolvente orgánico, en base al peso total de la composición. En una realización más, la composición puede comprender de un 1 a un 40 % en peso, más preferentemente de un 5 a un 30 % en peso de disolvente orgánico, en base al peso total de la composición.

- 35 Los **disolventes orgánicos** adecuados son por ejemplo fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a elevado, tal como nafta disolvente (por ejemplo, Solvesso[®] 200), queroseno o aceite diesel; aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal; hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno; naftalenos alquilados o sus derivados; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, alcohol de bencilo y o-sec-butil fenol; glicoles; cetonas tales como ciclohexanona; gammabutirolactona; dimetilamidas de ácidos grasos, tales como N,N-dimetildecánamida (por ejemplo, Agnique[®] AMD 10), N,N-Dimetiloctanamida/decanamida (por ejemplo, Agnique[®] AMD 810); ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos; aminas tales como N-metilpirrolidona; ésteres, tales como adipato de dibutilo (Agnique[®] AE 6-4 Di), adipato de dimetilo, lactato de 2-etilhexilo (por ejemplo, Agnique[®] 3-2 EH, Purasolv[®] EHL); y mezclas de los disolventes orgánicos que se han mencionado anteriormente. Los disolventes orgánicos preferentes son alcohol de bencilo, o-sec-butil fenol, nafta disolvente, N,N-dimetildecánamida, adipato de dibutilo, adipato de dimetilo, lactato de 2-etilhexilo, N,N-Dimetiloctanamida/decanamida. Los disolventes más preferentes son alcohol de bencilo, o-sec-butil fenol, y nafta disolvente. Además, se pueden usar mezclas de disolventes orgánicos.

- 45 Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención también pueden comprender agentes auxiliares que son habituales en las composiciones agroquímicas. Los agentes auxiliares usados dependen de la forma de aplicación en particular y de la sustancia activa, respectivamente. Los ejemplos de agentes auxiliares adecuados son de dispersión o de emulsión (tales como solubilizantes adicionales, coloides protectores, tensioactivos y agentes de adherencia), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, si fuera apropiado colorantes y pegamentos o aglutinantes (por ejemplo, para formulaciones para el tratamiento de semillas).

- 55 Las **sustancias surfactantes** adecuadas (adyuvantes, humectantes, adherentes, dispersantes o emulsionantes) son las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo del ácido lingo- (los tipos Borresperse[®], Borregaard, Noruega), fenol-, naftaleno- (los tipos Morwet[®], Akzo Nobel, Estados Unidos) y dibutilnaftalenosulfónico (los tipos Nekal[®], BASF, Alemania), y de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de éter de laurilo y sulfatos de halcones grasos, y sales de hexa-

hepta- y octadecanoles sulfatados y de éteres glicólicos de alcoholes grasos, condensados de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, condensados de naftaleno o de los ácidos naftalenesulfónicos con fenol y formaldehído, éteres de octilfenol polioxietilenado, isoocetil-, octil- o nonilfenol etoxilado, éteres poliglicólicos de alquilfenilo, éteres poliglicólicos de tributilfenilo, alcoholes de alquilaril poliéter, alcohol de isotridecilo, condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres de alquilo polioxietilenados o éteres de alquilo polioxipropilenados, acetato de éter poliglicólico de alcohol de laurilo, ésteres de sorbitol, licores residuales de lignina-sulfito, y proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo metilcelulosa), almidones modificados hidrofóbicos, alcohol de polivinilo (los tipos Mowiol[®], Clariant, Suiza), policarboxilatos (los tipos Sokalan[®], BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (los tipos Lupamin[®], BASF, Alemania), polietilenimina (los tipos Lupasol[®], BASF, Alemania), polivinilpirrolidona, y sus copolímeros.

Los tensioactivos que son particularmente adecuados son tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, polímeros de bloque y polielectrolitos. Los tensioactivos aniónicos adecuados son sales de sulfonatos, sulfatos, fosfatos o carboxilatos de metales alcalinos, alcalinotérreos o amonio. Los ejemplos de sulfonatos son alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, sulfonatos de alfa-olefinas, sulfonatos de ácidos y aceites grasos, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil- y tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Ejemplos de sulfatos son los sulfatos de ácidos y aceites grasos, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de los alcoholes etoxilados, o de ésteres de ácidos grasos. Ejemplos de fosfatos son ésteres de fosfato. Los ejemplos de carboxilatos son carboxilatos de alquilo y alcohol carboxilado o etoxilatos de alquilfenol.

Los tensioactivos **no iónicos** adecuados son alcoxilatos, amidas de ácidos grasos N-alquilados, óxidos de amina, ésteres o tensioactivos a base de azúcar. Los ejemplos de alcoxilatos son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas (por ejemplo, amina de sebo), amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado. El óxido de etileno y/o el óxido de propileno se pueden usar para la alcoxilación, preferentemente óxido de etileno. Los ejemplos de amidas de ácidos grasos N-alquiladas son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Los ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Los ejemplos de agentes tensioactivos a base de azúcar son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y glucosa o alquilpoliglucósidos. Los ejemplos de tensioactivos **catiónicos** adecuados son tensioactivos cuaternarios, por ejemplo compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos, o sales de aminas primarias de cadena larga. Los tensioactivos **anfóteros** adecuados son alquilbetaínas e imidazolininas. Los **polímeros de bloque** adecuados son polímeros de bloque de tipo A-B o A-B-A que comprenden bloques de óxido de polietileno y óxido de polipropileno o del tipo A-B-C que comprenden alcohol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. Los **polielectrolitos** adecuados son poliácidos o polibases. Los ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de ácido poliacrílico. Los ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenaminas.

Los ejemplos de **espesantes** (es decir, compuestos que transmiten una capacidad de flujo modificado a las composiciones, es decir, viscosidad elevada en condiciones estáticas y viscosidad baja durante la agitación) son polisacáridos y arcillas orgánicas e inorgánicas tales como goma de Xantano (Kelzan[®], CP Kelco, Estados Unidos), Rhodopol[®] 23 (Rhodia, Francia), Veegum[®] (R.T. Vanderbilt, Estados Unidos) o Attaclay[®] (Engelhard Corp., NJ, USA). Se pueden añadir **bactericidas** para la conservación y la estabilización de la composición. Los ejemplos de bactericidas adecuados son aquellos en base a diclorofeno y hemi formal de alcohol bencílico (Proxel[®] de ICI o Acticide[®] RS de Thor Chemie y Kathon[®] MK de Rohm y Haas) y derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide[®] MBS de Thor Chemie). Los ejemplos de **agentes anticongelantes** adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Los ejemplos de **agentes antiespumantes** son emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon[®] SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil[®], Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de los mismos. Los ejemplos de pegamentos o aglutinantes son polivinilpirrolidonas, polivinilacetatos, alcoholes de polivinilo y éteres de celulosa (Tylose[®], Shin-Etsu, Japón).

La presente invención también se refiere a un procedimiento para **preparar la composición acuosa** de acuerdo con la invención mediante mezcla de agua, el pesticida insoluble en agua y el copolímero. El procedimiento se puede conseguir a una temperatura de 5 a 100 °C, preferentemente de 30 a 90 °C, más preferentemente de 40 a 80 °C.

Para preparar una composición acuosa que comprende un pesticida insoluble en agua emulsionado, el pesticida insoluble en agua se disuelve preferentemente en el disolvente orgánico y la solución se mezcla con una composición acuosa que comprende el copolímero y opcionalmente una sal, tal como un pesticida aniónico.

Para preparar una composición acuosa que comprende un pesticida insoluble en agua suspendido, el copolímero se mezcla con la composición acuosa que comprende opcionalmente la sal (por ejemplo, pesticida aniónico), y la continuación el pesticida insoluble en agua se suspende en la misma (por ejemplo, mediante molienda con perlas).

Para preparar una composición acuosa que comprende un primer pesticida insoluble emulsionado en agua y un segundo pesticida insoluble en agua suspendido, se pueden combinar ambos procedimientos que se han mencionado anteriormente. El disolvente orgánico usado para preparar esta suspoemulsión debería ser un mal disolvente para el pesticida suspendido, y un buen disolvente para el pesticida emulsionado que se disuelve en el mismo.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para el control de hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseadas y/o el ataque no deseado de insectos, ácaros y/o para la regulación del crecimiento de las plantas, en los que se permite que la composición acuosa de acuerdo con la invención actúe sobre las plagas en particular, su hábitat o las plantas a proteger de la plaga en particular, el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

La **aplicación** se puede realizar antes o durante la siembra. Los procedimientos para aplicar o tratar los compuestos agroquímicos y composiciones de los mismos, respectivamente, en el material de propagación de la planta, especialmente las semillas, son conocidos en la técnica, e incluyen tratamiento, revestimiento, granulación, formación de polvo, remojo y procedimientos de aplicación en surcos del material de propagación. o las composiciones de los mismos, respectivamente, se aplican sobre el material de propagación de la planta mediante un procedimiento de modo que no se induce la germinación, por ejemplo, por tratamiento de semillas, granulación, revestimiento y formación de polvo.. En una realización preferente, una composición de tipo suspensión (FS) se usa para el tratamiento de semillas. Por lo general, una composición de FS puede comprender 1-800 g/l de sustancia activa, 1-200 g/l de Tensioactivo, de 0 a 200 g/l de agente anticongelante, de 0 a 400 g/l de aglutinante, de 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta un 1 litro de un disolvente, preferentemente agua.

Las sustancias activas se pueden usar como tal o en la forma de sus composiciones, por ejemplo en forma de soluciones directamente pulverizables, suspensiones, dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, por medio de pulverización, atomización, espolvoreo, esparcimiento, aplicación con brocha, inmersión o vertido. Las formas de aplicación dependen completamente de las finalidades previstas; se pretende garantizar en cada caso la distribución más fina posible de los pesticidas. Las concentraciones de sustancia activa en las preparaciones listas para usar pueden variar dentro de intervalos relativamente amplios. En general, son de un 0,0001 a un 10 %, preferentemente de un 0,001 a un 1 % en peso de sustancia activa. Las sustancias activas también se pueden usar con éxito en el procedimiento de volumen ultra-bajo (ULV), siendo posible aplicar composiciones que comprenden más de un 95 % en peso de sustancia activa, o incluso aplicar la sustancia activa sin aditivos.

Cuando se usan en la protección de plantas, las **cantidades** de sustancias activas (también denominadas pesticidas) se aplican, dependiendo del tipo de efecto deseado, de 0,001 a 2 kg por ha, preferentemente de 0,005 a 2 kg por ha, más preferentemente de 0,05 a 0,9 kg por ha, en particular de 0,1 a 0,75 kg por ha. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas tales como semillas, por ejemplo, por espolvoreo, revestimiento o empapado de semillas, son necesarios generalmente cantidades de sustancia activa que varían de 0,1 a 1,000 g, preferentemente de 1 a 1,000 g, más preferentemente de 1 a 100 g y lo más preferentemente de 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación de plantas (preferentemente semillas). Cuando se usan en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende de la clase de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades aplicadas habitualmente en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,005 g a 1 kg, de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.

Los diversos tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, herbicidas, bactericidas, otros fungicidas y/o pesticidas se pueden añadir a las sustancias activas o las composiciones que las comprenden, si fuera apropiado no hasta inmediatamente antes de su uso (**mezcla en tanque**). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones de acuerdo con la invención en una relación de peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1. Los **adyuvantes** que se pueden usar son, en particular, polisiloxanos modificados con agentes orgánicos tales como Break Thru S 240[®], alcoxilatos de alcohol tales como Atplus 245[®], Atplus M BA 1303[®], Plurafac LF 300[®] y Lutensol ON 30[®]; copolímeros del bloque de OE/OP, por ejemplo, Pluronic RPE 2035[®] y Genapol B[®]; etoxilatos de alcohol tales como Lutensol XP 80[®]; y dioctil sulfosuccinato sódico tal como Leophen RA[®].

La presente invención presenta diversas **ventajas**: El copolímero tiene una excelente capacidad para dispersar (por ejemplo, emulsionar) pesticidas insolubles en agua en composiciones acuosas, especialmente cuando la composición tiene una concentración de sales elevada, tales como pesticidas aniónicos. La invención permite la preparación de concentrados de pesticidas fluidos estables, especialmente con concentraciones elevadas de pesticidas aniónicos, que no se podrían preparar con agente de dispersión convencional. En la actualidad también es posible combinar una concentración elevada de un pesticida aniónico y de un pesticida insoluble en agua en una formulación acuosa. Esta combinación de pesticidas hace que el manejo sea más fácil para los agricultores: éstos tienen que usar una sola formulación de compuestos agroquímicos en lugar de varios compuestos separados, y tienen que medir una sola formulación en lugar de dos o más formulaciones separadas, y por último, esto proporciona ventajas logísticas adicionales. Las combinaciones anteriores de una concentración elevada de un pesticida aniónico y un pesticida insoluble en agua en una formulación solo se consiguieron en formulación agroquímica en polvo, seca, que en la actualidad se puede evitar mediante formulaciones acuosas que no se presentan en polvo.

Ejemplos

Copolímero de VP/VI: Gránulos de poli(vinilpirrolidón-vinilimidazol), relación molar de VP:VI a1:1, masa molar media de 68,000 a 73,000 g/mol (determinado por GPC).

Dispersante A: sal de amonio de sulfato de poliariilvinil éter, líquido viscoso, disponible en el mercado como

Soprophor® 4 D 384 en Rhodia.

Tensioactivo: glicósido de alquilo C8, un 65 % en peso en agua, viscosidad de 160 mPas a 30 °C, disponible en el mercado como AG-6202 en Akzo Nobel.

5 Dispersante B: Polímero de peine que comprende metacrilato de metilo, ácido metacrílico y metacrilato de metoxipoli(etilenglicol), un 33 % en peso en una relación 1:1 de agua: mezcla de propilenglicol, disponible en el mercado como Atlox® 4913 en Uniquema.

Dispersante C: Sal sódicas de condensado de sulfonato de naftaleno, disponible en el mercado como Morwet® D-425 en polvo en Akzo Nobel.

10 LUMA: éster de ácido acrílico de alcohol graso C16/18 lineal terminado con poli(etilenglicol) con aproximadamente 25 moles de unidades de etilenglicol por molécula.

QVI: vinilimidazol cuaternizado (cuaternizado con cloruro de metilo gaseoso)

SMA: metacrilato de estearilo

Ejemplo 1 - Preparación de una emulsión acuosa (EW)

15 Una mezcla de pesticida de 716,9 g de solución acuosa de sal isopropilamina de glifosato (68 % en peso de glifosato ácido libre, que corresponde a 487,5 g de glifosato ácido libre) y piraclostrobina (37,5 g) se mezcló en un vaso de precipitados con 50 g del Dispersante A, 50 g del Copolímero de VP/VI, 30 g del Tensioactivo y 42,3 g de alcohol de bencilo. La mezcla se rellenó hasta un volumen final de 1,0 l y se agitó durante 30 minutos a 50 °C usando un disco de disolución, hasta que la piraclostrobina se disolvió en las gotitas de emulsión de alcohol de bencilo.

Ejemplos 2 a 4 y ejemplos comparativos C1 a C3

20 Estos ejemplos se fabricaron tal como en el ejemplo 1. Su composición se resume en la Tabla 1. Como disolventes orgánicos se usaron alcohol de bencilo y o-sec-butilfenol, y eran insolubles en la composición acuosa debido a la elevada concentración de sal.

Tabla 1: Composición de formulaciones agroquímicas (todas las composiciones se prepararon de acuerdo con el ejemplo 1 y se llenaron con agua hasta un volumen final de 1,0 l)

	1	2	3	4	C1 ^{a)}	C2 ^{a)}	C3 ^{a)}
Glifosato ^{d)}	487,5	487,5	487,5	487,5	487,5	487,5	487,5
Piraclostrobina	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
Copolímero de VPNI	50	80	50	50	-	-	-
Dispersante A	50	50	50	50	50	50	50
Dispersante B	-	-	-	-	-	50	-
Dispersante C	-	-	-	-	-	-	50
Tensioactivo	30	30	30	30	30	30	30
Alcohol de bencilo	42,3	42,3	42,3	-	42,3	42,3	42,3
o-sec-Butilfenol	-	-	-	42,3	-	-	-

a) Ejemplo comparativo, no de acuerdo con la invención. b) Cantidad se refiere a glifosato ácido libre.

Ejemplo 5 – Estabilidad en el almacenamiento

25 Las formulaciones de los ejemplos 1 a 4 y de los ejemplos comparativos se almacenaron a 20 °C o a 40 °C sin moverlas. A continuación, se inspeccionaron visualmente para la separación de fases de las gotitas de emulsión de alcohol de bencilo, que podrían coalescer y separarse tal como por ejemplo en la Entrada C1 a C3 de la Tabla 2. La Tabla 2 resume los resultados, en los que "no" se refiere a que no se observó separación de fases, mientras que "sí" se refiere a que la separación de fases era claramente visible. Como resultado, la estabilidad en el almacenamiento
30 aumentaba claramente cuando se usaba poli(vinilpirrolidón-vinilimidazol) como agente de dispersión.

Tabla 2: Separación de fases durante el almacenamiento

Ejemplo	1 h a 20 °C	24 h a 20 °C	14 d a 40 °C	28 d a 20 °C
1	no	no	no	no
2	no	no	no	no

(continuación)

Ejemplo	1 h a 20 °C	24 h a 20 °C	14 d a 40 °C	28 d a 20 °C
3	no	no	no	no
4	no	no	no	no
C1 ^{a)}	sí	sí	sí	sí
C2 ^{a)}	no	sí	sí	sí
C3 ^{a)}	no	sí	sí	sí
a) Ejemplo comparativo, no de acuerdo con la invención.				

Ejemplo 6 – Composición de los Polímeros

5 Los siguientes copolímeros se prepararon con una composición de comonomeros tal como se describe en la Tabla 3 mediante polimerización con precipitación copolimerización en solución de acuerdo con procedimientos conocidos (por ejemplo, los que se describen en el documento WO 2007/010034, el documento DE 10 2005 046 916, o el documento EP 0 913 143).

Tabla 3: Composición de los polímeros (todos los valores en % en peso)

Copolímero de VP/VI	VI	QVI	VP	LUMA	SMA	PEG para injerto
A ^{a)}	40	-	40	-	-	20 ^{a)}
B ^{a)}	60	-	40	-	-	-
C ^{a)}	30	30	20	-	-	20 ^{e)}
D ^{a)}	32	-	48	-	-	20 ^{a)}
E ^{d)}	40	-	50	-	-	10 ^{a)}
F ^{d)}	30	-	60	-	-	10 ^{a)}
G ^{a)}	70	-	25	5	-	-
H ^{c)}	30	-	40	-	10	20 ^{a)}
I ^{c)}	40	-	40	10	10	-
J ^{c)}	78	-	20	-	2	-
a) incluyendo un 0,65 % en peso de PETAE (pentaeritritol alil éter). b) incluyendo un 0,1 % en peso de PETAE. b) incluyendo un 0,45 % en peso de PETAE. d) polietilenglicol, masa molar de aproximadamente 9000 g/mol. e) polietilenglicol terminado con C ₁₆₋₁₈ , masa molar de aproximadamente 1400 g/mol.						

Ejemplo 7 - Preparación de la formulación agroquímica

10 Las composiciones 7-1, 7-2 y 7-3 se prepararon tal como sigue a continuación:

Composición A): Solución de sal isopropilamina de glifosato (un 67,5 % en peso, que corresponde a aproximadamente un 50 % en peso de glifosato ácido libre), o Roundup[®] Ultramax (solución acuosa que comprende un 51 % en peso de sal isopropilamina de glifosato y amina etoxilada al 7,5 %, n° CAS 68478-96-6) se mezcló con agua y el polímero del ejemplo 1 y opcionalmente el Dispersante A y el Dispersante B, y la mezcla se mezcló intensivamente durante una hora con un disco de disolución.

15 Composición B): Se disolvió piraclostrobina en alcohol de bencilo o en Solvesso[®] 200 ND. Se mezclaron tanto las mezclas A) como B). La mezcla final se mezcló intensivamente a 50 °C durante 1 hora con un disco de disolución hasta que se obtuvo una emulsión homogénea. La composición final se resume en la Tabla 4. Se tomaron las muestras para ensayos de almacenamiento (véase el Ejemplo 8).

Tabla 4: Composición de las formulaciones agroquímicas

Formulación	7-1	7-2	7-3
Solución de sal isopropilamina de glifosato	70 %	-	70 %

20

(continuación)

Formulación	7-1	7-2	7-3
Roundup [®] Ultramax	-	70 %	-
Polímero del Ejemplo 1	2 %	2 %	2 %
Dispersante A	5 %	-	-
Dispersante B	3 %	-	-
Solvesso [®] 200 N D	-	16 %	16 %
Alcohol de bencilo	16 %	-	-
Piraclostrobina	3,2 %	3,2 %	3,2 %
Agua	hasta un 100 %	hasta un 100 %	hasta un 100 %

Ejemplo 8 – Estabilidad en el almacenamiento

Las formulaciones del ejemplo 8 se sometieron al ensayo tal como en el Ejemplo 5 y los resultados se resumen en la Tabla 5.

5

Tabla 5: Estabilidad en el almacenamiento

Polímero N°	Formulación 7-1	Formulación 7-2
A	Estable	n.d.
C	Estable	n.d.
D	Estable	n.d.
E	Estable	Estable
F	Estable	Estable
H	Estable	Estable
I	Estable	Estable

REIVINDICACIONES

1. Un uso de un copolímero que comprende
 - a) N-vinillactama, y
 - b) vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado
 5 en forma polimerizada como agente de dispersión en una composición acuosa que contiene un pesticida insoluble en agua, que tiene una solubilidad en agua de hasta 10 g/l a 20 °C.
2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición contiene al menos un 5 % en peso de una sal disuelta, que se disocia en agua a 20 °C en al menos un anión y al menos un catión.
3. El uso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal contiene un pesticida aniónico.
- 10 4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el pesticida insoluble en agua se emulsiona en la composición acuosa.
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el copolímero comprende
 - a) al menos un 20 % en moles de N-vinillactama, y
 - b) al menos un 1 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado
 15 en forma polimerizada.
6. Una composición acuosa que contiene un copolímero que comprende en forma polimerizada
 - a) al menos un 20 % en moles de N-vinillactama, y
 - b) al menos un 1 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado;
 20 un pesticida insoluble en agua, que tiene una solubilidad en agua de hasta 10 g/l a 20 °C; y una sal disuelta, que se disocia en agua a 20 °C en al menos un anión y al menos un catión.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el pesticida insoluble en agua se suspende, y/o se emulsiona en la composición acuosa.
8. La composición de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en la que el copolímero comprende
 - a) al menos un 36 % en moles de N-vinillactama, y
 - b) al menos un 5 % en moles de vinilimidazol o un vinilimidazol cuaternizado en forma polimerizada.
 25
9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en la que la sal contiene un pesticida aniónico.
10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en la que la composición comprende de un 1 a un 40 % en peso de un disolvente orgánico.
 30
11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en la que la sal contiene un herbicida derivado de organofósforo que comprende un grupo ácido carboxílico, un herbicida derivado de ácido aromático, y/o un herbicida derivado de ácido fenoxicarboxílico.
12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en la que la sal contiene glufosinato, glufosinato-P. y/o glifosato.
 35
13. La composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el disolvente orgánico tiene una solubilidad en agua de hasta 150 g/l a 20 °C.
14. Un procedimiento de preparación de la composición definida en las reivindicaciones 6 a 13 mediante la mezcla de agua, el pesticida insoluble en agua, la sal y el copolímero.
- 40 15. Un procedimiento para controlar hongos fitopatógenos y/o crecimiento de plantas no deseadas y/o ataque de insectos o ácaros no deseados y/o para la regulación del crecimiento de las plantas, en el que se deja actuar la composición definida en las reivindicaciones 6 a 13 sobre las plagas en particular, su hábitat o las plantas a proteger de la plaga en particular, el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.