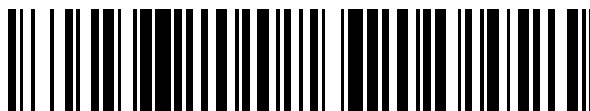


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 712**

51 Int. Cl.:

**A01N 43/40** (2006.01)

**A01N 43/86** (2006.01)

**A01N 47/40** (2006.01)

**A01N 51/00** (2006.01)

**A01P 7/00** (2006.01)

**A01N 25/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10725134 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2442648**

54 Título: **Formulaciones de neonicotinoides exentas de NMP**

30 Prioridad:

**15.06.2009 EP 09305544**

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

**29.12.2014**

73 Titular/es:

**NUFARM (100.0%)  
28 boulevard Camélinat  
92233 Gennevilliers, FR**

72 Inventor/es:

**GASSE, JEAN-JACQUES;  
DUCHAMP, GUILLAUME y  
CANTERO, MARIA**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

ES 2 525 712 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 de neonicotinoides exentas de NMP

5 **Sector de la técnica**

La invención se refiere a nuevas formulaciones líquidas de neonicotinoides y a su uso para el tratamiento de plantas, para proteger a plantas de plagas y/o para controlar plagas de infestación.

10 **Estado de la técnica**

Las formulaciones agroquímicas líquidas de neonicotinoides son bien conocidas y proporcionan un agente de protección de cultivos en forma de concentrado soluble en agua (LS líquido soluble). Estas formulaciones de LS comprenden emulsionantes, dispersantes, disolventes solos o en una mezcla con un co-disolvente. La N-metilpirrolidona (NMP) se utiliza a menudo como codisolvente en las formulaciones de LS.

La clasificación de la NMP de la UE ha sido recientemente reexaminada por el 31 comité para la adaptación al progreso técnico (31 ATP) de las directivas de la UE para la eliminación de las barreras técnicas al comercio de sustancias y preparados peligrosos y, de conformidad con la directiva de la UE 2009/2/CE de fecha 15 de enero de 2009, la NMP está clasificada como tóxica (clasificación T) y tóxica para la reproducción de categoría 2 con la frase de Riesgo R61. Por lo tanto, es un objetivo importante y urgente sustituir la NMP por un disolvente más seguro sin influir negativamente en la eficacia biológica de los neonicotinoides y las estabilidades físicas y químicas de formulaciones de LS que los contienen.

El documento EP 1695621 enseña que el carbonato de propileno (Nº CAS 108-32-7) puede sustituir ventajosamente a la NMP en la formulación de LS de los neonicotinoides. Sin embargo, incluso si la sustitución de la NMP por carbonato de propileno es una mejora significativa, el carbonato de propileno está clasificado a su vez como disolvente irritante (Xi) y, en consecuencia, los productos comerciales que lo contienen pueden ser productos clasificados.

El documento US 2007/184983 describe una composición líquida estable de concentrado de pesticida que comprende a) un compuesto pesticida orgánico C que tiene una solubilidad en agua de no más de 5 g/l, b) un disolvente orgánico S que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l, c) un copolímero de bloque P no iónico, y opcionalmente d) tensioactivos no poliméricos, siendo la relación en peso entre P y C (P:C) de 0,6:1 a 10:1 y constituyendo los componentes a), b) c) y opcionalmente d) al menos el 95% de la composición.

La estabilidad de la composición se debe a una combinación de diferentes factores, entre los cuales:

- la selección de una solubilidad en agua particular del compuesto pesticida C y del disolvente orgánico S,
- la selección de un copolímero de bloque P no iónico,
- la selección de una relación de P:C particular.

Stolarova Marie et al. (Informes recopilados de la Facultad de Ciencias Naturales de La Universidad Palacky de Olomouc, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouce, CZ, Vol. 79, Nº Chemica-23, 1984, p. 77-88) describe los parámetros de polaridad del disolvente y de sus interrelaciones mutuas. Se describe un número muy grande de disolventes (402), con diversos parámetros tales como  $f(D)$ ,  $f(n^2)$ ,  $\pi^*$ ,  $\pi^*n$ ,  $E_T$  (30),  $\log k$ ,  $\alpha_n$ ,  $\beta_n$  y/o  $\mu$ .

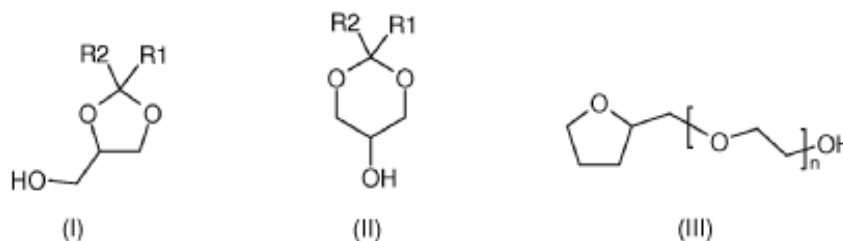
El documento EP 1926373 divulgaba formulaciones de LS de neocotinoides que comprenden un alcohol graso etoxilado en un disolvente seleccionado entre dimetilsulfóxido (DMSO), NMP y gamma-butirolactona (GBL) para el control de huevos y ninfas de mosca blanca. Sin embargo, dicha patente no dice nada sobre la toxicidad de los disolventes y, en particular, de la NMP y no hay ningún ejemplo de formulaciones exentas de NMP. Por otra parte, la gamma-butirolactona se clasifica como un profármaco en algunos países (Canadá), ya que se metaboliza fácilmente en seres humanos en ácido gamma-hidroxi-butiánico (GHB), que es un fármaco psicotrópico.

El documento EP 2 014 163 enseña a usar dipropilenglicol, ya sea con gamma-butirolactona o carbonato de propileno en lugar de NMP, para controlar la uniformidad y la pérdida de color de la formulación de acetamiprid que comprende un colorante. En esta solicitud de patente se reivindican formulaciones líquidas que comprenden un disolvente que tiene grupos carbonilo o sulfonilo seleccionados de entre el grupo de lactonas, sulfóxidos, cetonas cíclicas y ésteres de carbonato cíclicos con un codisolvente seleccionado de alcoholes no cíclicos, alquilenglicoles, polialquilenglicoles, trioles, monoacetato glicol y glicol monoalquil éter.

**Objeto de la invención**

Se ha encontrado sorprendentemente e inesperadamente que glicofurol, glicerolformal, solcetal y sus derivados se pueden usar solos o en mezclas con dimetilsulfóxido (DMSO) para preparar formulaciones de LS estables y biológicamente eficaces de neonicotinoides que son, además, seguros y no están en absoluto clasificados. Por

consiguiente, la invención se refiere a una formulación líquida exenta de NMP que comprende al menos un nicotinoide y al menos un componente polar aprótico seleccionado entre el grupo que comprende los compuestos de fórmula I, II o III siguientes y mezclas de los mismos,



5

en las que R1 y R2 representan independientemente H o un grupo alquilo que tiene menos de 5 carbonos y n representa un número entero que varía de 1 a 5, es decir, n se selecciona entre 1, 2, 3, 4 y 5. Dichas formulaciones pueden ser formulaciones de LS. Por "grupo alquilo que tiene menos de 5 carbonos", se entiende un radical alquilo seleccionado entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, metil-1-butilo, metil-2 butilo, metil-3-butilo, 1,1-dimetil-propilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y (1-etil)-etilo. Preferiblemente, dicho grupo alquilo es un grupo metilo.

10

Los compuestos de fórmula (I), (II) y (III) son seguros, las formulaciones de acuerdo con la invención están completamente exentas de NMP y, por lo tanto, proporcionan una mejora con respecto a la salud humana y a las exposiciones de los operadores desde la fabricación de estas formulaciones hasta sus aplicaciones en los cultivos.

15

En consecuencia, la invención proporciona formulaciones líquidas de LS exentas de NMP de neonicotinoides que no están clasificados.

20

El neonicotinoide se selecciona entre el grupo que comprende acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, flonicamid, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam y mezclas de los mismos.

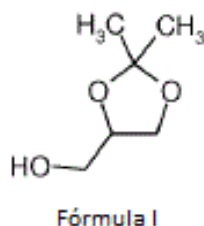
25

Preferiblemente, el neonicotinoide se selecciona entre el grupo que comprende acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid, tiametoxam y mezclas de los mismos.

Aún más preferiblemente, el neonicotinoide se selecciona entre el grupo que comprende acetamiprid, imidacloprid y mezclas de los mismos.

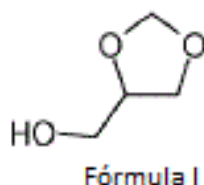
30

En una realización específica de la invención, el componente polar aprótico es solcetal de la Fórmula I en la que R1=R2=CH<sub>3</sub>:



35 El solcetal también se conoce como isopropiliden glicerol o 4-hidroximetil-2,2'-dimetil-1,3-dioxolano.

En otra realización específica de la invención, el componente polar aprótico es 1,2-glicerol-formal también conocido como 4-hidroxi-metil-1,3-dioxolano de la Fórmula I en la que R1=R2=H



40

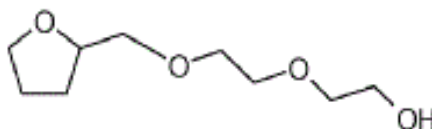
En otra realización de la invención, el componente polar aprótico es 1,3-glicerol-formal también conocido como 4-hidroxi-1,3-dioxano de la Fórmula II en la que R1=R2=H



Fórmula II

En una realización preferida de la invención, el componente polar aprótico es una mezcla en cualquier proporción de 1,2-glicerol formal y 1,3-glicerol formal, más particularmente glicerol formales industriales que son mezclas de 1,2- y 1,3 glicerol formal que van del 50 al 60% de 5-hidroxi-1,3-dioxano y del 40 al 50% de 4-hidroximetil-1,3-dioxolano. Dichos productos están comercializados por numerosas empresas. Los glicerol formales industriales son líquidos lípidos, transparentes e inodoros no clasificados, que son en la mayoría de las condiciones estables y no corrosivos, y esas mezclas son altamente seguras y utilizadas como vehículo para fármacos aplicados por inyección en el cuerpo humano.

En otra realización preferida de la invención, el componente polar aprótico es tetraglicol (CAS 52814-38-7), también conocido como 2-[2-(tetrahydrofurfurilo)etoxi]etanol que tiene la fórmula III, en la que  $n = 2$ :



Fórmula III

En otra realización preferida de la invención, el componente polar aprótico es glicofurol (CAS 31692-85-0), que es una mezcla comercializada de alcoholes furfurílicos  $n$ -etoxilados de fórmula III en la que  $n$  varía de 0 a 5 en proporciones que van desde menos de 3% para el THFA (alcohol tetrahydrofurfurílico,  $n = 0$ ), del 20 al 30% de THFA mono-etoxilado ( $n = 1$ ), del 27 al 37% de THFA di-etoxilado ( $n = 2$ ), del 20 al 30% de THFA tri-etoxilado ( $n = 3$ ), del 7 al 17% de THFA tetra-etoxilado ( $n = 4$ ) y menos del 4% de THFA penta-etoxilado ( $n = 5$ ). El glicofurol es un líquido incoloro claro, no clasificado, soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, completamente miscible en agua, que se utiliza para preparaciones inyectables por vía intravenosa.

Las formulaciones exentas de NMP de acuerdo con la invención comprenden además un disolvente. Dicho disolvente no es NMP.

Los disolventes adecuados de la invención pueden ser todos los disolventes comúnmente usados en formulaciones de LS en particular disolventes polares, apróticos, miscibles con agua, no clasificados, tales como dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilsulfona (DMSO<sub>2</sub>) que tienen muy buenas propiedades disolventes. El DMSO es de particular interés y preferido para las formulaciones de acuerdo con la invención.

Según otra realización, las formulaciones de acuerdo con la invención también comprenden DMSO como disolvente.

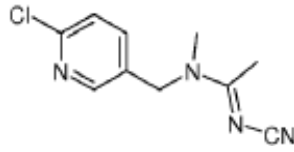
Ventajosamente, las formulaciones exentas de NMP de acuerdo con la invención comprenden el neonicotinoide, DMSO y un componente polar aprótico seleccionado entre el grupo que comprende glicerol formal, glicofurol, solcetal y mezclas de los mismos.

Las composiciones de la invención son particularmente adecuadas para formulaciones de insecticidas, y más particularmente para formulaciones insecticidas que comprenden al menos un neonicotinoide. Se entenderá que a las formulaciones de la invención se pueden añadir otros insecticidas, acaricidas o sinergistas de insecticidas.

Las formulaciones de LS exentas de NMP de acuerdo con la invención pueden comprender agentes adicionales conocidos por los expertos en la técnica, tales como agentes dispersantes, emulsionantes y cuando sea necesario, agentes humectantes, antiespumantes y conservantes.

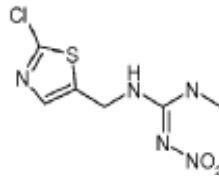
Los insecticidas y los insecticidas neonicotinoides particularmente útiles de acuerdo con la invención son:

- Acetamiprid (CAS 135410-20-7), (E)-N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N'-ciano-N-metiletanimidamida que tiene la fórmula estructural:



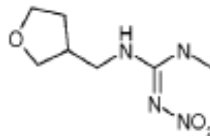
5

- Clotianidina (CAS 210880-92-5), (E)-N-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]-N'-metil-N''-nitroguanidina que tiene la fórmula estructural:



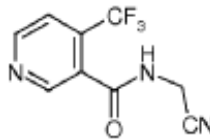
10

- Dinotefuran (CAS 165252-70-0), N-metil-N'-nitro-N''-[(tetrahidro-3-furanil)metil]guanidina, que tiene la fórmula estructural:



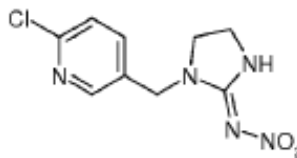
15

- Flonicamid (CAS 158062-67-0), N-(cianometil)-4-(trifluorometil)-3-piridincarboxamida que tiene la fórmula estructural:



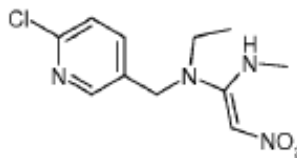
20

- Imidacloprid (CAS 138261-41-3), (2E)-1-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-nitro-2-imidazolidinimina que tiene la fórmula estructural:



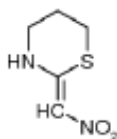
25

- Nitenpiram (CAS 150824-47-8), (1E)-N-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-N-etil-N'-metil-2-nitro-1,1-etenodiamina que tiene la fórmula estructural:

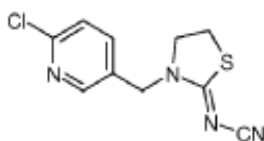


30

- Nitiiazina (CAS 58842-20-9), tetrahidro-2-(nitrometilen)-2H-1,3-tiazina que tiene la fórmula estructural:

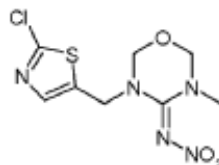


- Tiacloprid (CAS 111988-49-9), (Z)-[3-[(6-cloro-3-piridinil)metil]-2-tiazolidiniliden]cianamida que tiene la fórmula estructural:



- Tiametoxam (CAS 153719-23-4), 3-[(2-cloro-5-tiazolil)metil]tetrahidro-5-metil-N-nitro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-imina que tiene la fórmula estructural:

5



Otros componentes que pueden ir junto con los neonicotinoides son preferiblemente los insecticidas y acaricidas.

- 10 Insecticidas adecuados que se pueden mencionar son:

Los insecticidas piretroides tales como acrinatrina, aletrina, bioaletrina, bartrin, bifentrina, bioethanometrina, cicletrina, gamma y cicloprotrina; alfa, beta, theta y zeta cipermetrina; cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato, esfenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, tau-fluvalinato, furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, bio permetrina, transpermetrina, fenotrina, paleterina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina, bioresmetrina, cisresmetrina, teflutrina, teraaletrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuta y silafluofeno.

15

- 20 Los insecticidas pirazol tales como clorantraniliprol, ciantranilprode, tebufenpirad, tolfenpirad, acetoprol, etiprol, fipronil, piraclofos, pirafluprol, piriprol y vaniliprol.

Los insecticidas antibióticos tales como alosamidin, turingiensina, abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina, selamectina, lepimectina, milbemectina, oxima milbemectina, moxidectina, spinetoram y spinosad.

25

Los insecticidas organoclorados tales como canfecloro, gamma-HCH, lindano, metoxicloro, aldrín, clordano, clordecona, dieldrina, dilor, endosulfán, alfa-endosulfán, endrina, isobenzano, isodrín, kelevan y mirex.

30

Los insecticidas carbamato tales como bendiocarb, carbaril, benfuracarb, carbofurano, carbosulfán, decarbosulfurano, furatiocarb, dimetan, dimetilan, hyquincarb, pirimcarb, alanicarb, aldycarb, aldoxicarb, butocarboxima, butoxicarboxima, metomilo, nitriacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb, tiofanox, alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacrab, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metlocarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb.

35

Los insecticidas organofosforados tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, crotóxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirate, heptenofos, metocrotófos, mevinfos, monocrotófos, naled, naftalofos, fosfamidón, propafos, TEPP, tetravinfos, dioxabenzofos, fosmetilan, fentoato, acetion, amiton, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefión, demefión-O, demefión-S, demetón-metilo, demetón-O-metilo, demetón-S-metilo, demetón-S-metilsulfona, disulfotón, etián, etoprofos, IPSP, isotioato, malatián, metacrifos, oxidemetón-metilo, oxideprofos, oxidisulfotón, forato, sulfotep, terbufos, tiometón, amidián, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotián, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida, vamidotián, clorfoxim, foxim, foxim-metilo, azametiofos, cumafos, cumitoato, dioxatián, endotián, menazón, morfotián, fosalona, piraclofos, piridafentián, quinotiona, diticrofos, ticrofos, azinfos-etilo, azinfos-metilo, dialifos, fosmet, isoxatián, zolaprofos, clorprazofos, pirazofos, clorpirifos, clorpirifos-metilo, butatiofos, diazinón, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, pirimidofos, pirimitato, tebupirimfos, quinalfos, quinalfos-metilo, atidatián, litidatián, metidatián, protidatián, isafos, triazofos, azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotián, clortiofos, cianofós, citioato, dicaptón, diclofentián, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotián, fensulfotián, fentián, fentián-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paratián, paratián-metilo, fenkaptón, fosnichlor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclorometafos-3, trifenofos, butonato, triclorfón, mecarfón, fonos, triclornat, cianofenfos, EPN, leptofos, crufomato, fenamifos, fostietán, mefosfolán, fosfolán, pirimetafos, acefato, isocarbophos, isofenfos, isofenfos-metilo, metamidofos, propetamfos, dimefox, mazifox, mipafox y schradan.

40

45

Los inhibidores de la síntesis de quitina tales como bistriflurón, buprofezina, clorfluazurón, ciromazina, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón y triflumurón.

50

Los insecticidas no clasificados tales como closantel, crotamitón, fenozaflo, fenoxacrim, hidrametilnona, isoprotilano, malonoben, metaflumizona, nifluridide, plifenato, piridalilo, pirifluquinazona, rafxanida, sulfoxaflo, triarateno y triazamato.

55

Y los insecticidas flufenimer, pirimidifen, clorfenapir, spirotetramat, indoxacarbo espiromesifeno, metoxadiazona, bensultap, cartap, tiociclam, tiosultap, amitraz, clordimeform, formetanato, formparanato, flubendiamida.

Los acaricidas adecuados que pueden ser mencionados son:

5 Los acaricidas antibióticos tales como nicomicinas, turingiensina, tetranactina, abamectina, doramectina, eprinomectina, ivermectina, selamectina, milbemectina, milbemicina oxima y moxidectina.

10 Los acaricidas difenil puenteados tales como azobenceno, benzoximato, benzoato de bencilo, bromopropilato, clorobenside, clofenetol, clorofensón, clorfensulfuro, clorobencilato, cloropropilato, ciflumetofeno, dicofol, difenilsulfona, fensón, fentripanilo, fluorbenside, proclonol, tetradifón y tetrasul.

15 Los acaricidas carbamato tales como benomil, carbanolato, carbarilo, carbofurano, metiocarb, metolcarb, promacilo, propoxur, aldicarb, butocarboxima, oxamil, tiocarboxima y tiofanox.

Los acaricidas carbazato tales como bifenazato.

20 Los acaricidas dinitrofenol tales como binapacril, dinex, dinobutón, dinocap, dinocón, dinopentón, dinosulfón, dinoterbón y DNOC (4,6-dinitro-O-cresol).

Los acaricidas formamidina tales como amitraz, clordimeform, cloromebuform, formetanato y formparanato.

25 Los reguladores del crecimiento de ácaros tales como ciromazina, dofenapina, fluazurón, fluciclozurón y flufenoxurón.

Los acaricidas organoclorados como bromociclono, canfecloro, dienoclor, endosulfán y lindano.

30 Los acaricidas organofosforados tales como clorfenvifos, crotoxfos, diclorvos, heptenofos, mevinfos, monocrotofos, naled, TEPP, tetravinfos, amiditién, amitón, azinfos-etilo, azinfos-metilo, azotoato, benoxafos, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotión, clorpirifos, clorotiofos, cumafos, ciantoato, demetón, demetón-O, demetón-S, demetón-metilo, demetón-O-metilo, demetón-S-metilo, demetón-S-metilsulfona, dialifos, diazinona, dimetoato, dioxatién, disulfotonsulfona, endotién, etién, etoato-metilo, formotién, malatién, mecarbam, metacrifos, ometoato, oxideprofos, oxidisulfotón, paratién, fencaptón, forato, fosalona, fosmet, foxim, primifos-metilo, protiadationa, protoato, pirimitato, quinalfos, quintiofos, sofamida, sulfotep, tiometón, triazofos, trifenofos, vamidotién, triclorfón, isocarbofos, metamidofos, propetamfos, dimefox, mipafox y schradan.

Los acaricidas fenilsulfamida tales como diclofluanida

40 Los acaricidas pirazol tales como cienopirafeno, fenpiroximato, tebufenpirad, acetoprol, fipronilo y vaniliprol.

Los acaricidas piretroide tales como acrinatrina, bifentrina, cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, fenpropatrina, fenvalerato, flucitrinato, flumetrina, fluvalinato, tau-fluvalinato, permetrina y halfenprox.

45 Los acaricidas tetrazina tales como clofentezina y diflovidazina.

Los acaricidas pirimidamina como pirimidifen.

Los acaricidas pirrol tales como clorfenapir.

50 Los acaricidas quinoxalina tales como quinometionato y tioquinox.

Los acaricidas éster de sulfito tales como propargita.

55 Los acaricidas ácido tetrónico tales como espirodiclofeno.

Los acaricidas tiazolidina tales como flubenzimina y hexitiazox.

Los acaricidas tiocarbamato como fenotiocarb.

60 Los acaricidas tiourea tales como clorometiurón y diafentiurón.

Los acaricidas no clasificados tales como acequinocilo, amidoflumet, closantel, crotamitón, cimiazol, disulfiram, etoxazol, fenazaflor, fenazaquina, fluacripirim, fluenetil, mesulfen, nifluride, piridaben, sulfiram, sulfluramida, azufre y triarateno.

65 Dispersantes adecuados son los que se utilizan habitualmente en las formulaciones de LS. Estos pueden ser

5 dispersantes aniónicos tales como policarboxilatos, en particular, poliacrilatos, polimetacrilatos y copolímeros que incluyen polimaleatos, etoxilatos de triestiril fenol fosfatados o sulfatados, copolímeros de acetato de vinilo/vinilpirrolidona tales como Luviskol 64 o dispersantes no iónicos tales como triestiril fenol polietoxilado (Emulsogen o Soprophor TS54-), aceite de ricino etoxilado (Alkamuls OR36), trisebutilfenol etoxilado (Sapogenat T180).

10 Los emulsionantes adecuados que se pueden mencionar son los tensioactivos conocidos como triestiril fenol polietoxilado (Emulsogen o Soprophor TS54-), aceite de ricino etoxilado (Alkamuls OR36), trisebutilfenol etoxilado (Sapogenat T180), ácidos grasos etoxilados, ésteres grasos etoxilados, alcoholes grasos etoxilados, aminas grasas etoxiladas, alquilfenoles etoxilados, alquilarilfenoles etoxilados, haluros de tetraalquilamonio, haluros de trialquilarilamonio, sulfonatos de alquilamina, alquilpoliglucósidos.

15 Los agentes humectantes adecuados incluyen tensioactivos no iónicos y aniónicos, tales como alquilpoliglucósidos, ésteres de ácidos grasos polialcoxilados, éteres de alcoholes grasos polialcoxilados, copolímeros de bloque, éteres polialcoxilados de alquilarilo, alquilfenoles polialcoxilados, alquilaminas polialcoxiladas, aminas grasas, amidas grasas, tauratos de ácidos N-metil grasos, copolímeros de bloque de organosilicona, sulfonatos de alfa-olefina, monosulfonatos y polisulfonatos de alquil difeniléter, mono-alquil-aril sulfonatos y poli-alquil-aril sulfonatos, como dodecibencenosulfonatos, polialquilsulfosuccinatos tales como dioctil-sulfosuccinato de sodio, sulfatos de alquilo tales como lauril éter sulfatos, ésteres de fosfato y ésteres grasos de sorbitán polietoxilados.

20 Como antiespumantes, desespumantes adecuados son éteres de alquilo de copolímeros EO/PO, polisiloxanos, antiespumantes a base de aceite mineral, antiespumantes a base de aceites naturales, antiespumantes a base de aceite de silicona.

25 Según una realización específica, las formulaciones exentas de MP de acuerdo con la invención comprenden:

- de 1 a 400 g/l, preferiblemente de 5 a 380 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 10 a 350 g/l de agente de protección de cultivos neonicotinoide solo o en combinación con otro pesticida;
- de 300 a 900 g/l, preferiblemente de 450 a 900 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 600 a 900 g/l de un disolvente, preferiblemente dimetilsulfóxido (DMSO);
- de 50 a 450 g/l, preferiblemente de 50 a 400 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 50 a 300 g/l de al menos un componente polar aprótico seleccionado entre el grupo que comprende los componentes de la fórmula (I), (II) o (III) y mezclas de los mismos.

35 Según una realización específica, la formulación exenta de NMP comprende:

- de 100 a 300 g/l de imidacloprid;
- de 600 a 900 g/l de dimetilsulfóxido (DMSO) y
- de 50 a 300 g/l de glicerolformal.

40 La formulación de acuerdo con la invención comprende además:

- de 5 a 100 g/l, preferiblemente de 5 a 75 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 5 a 50 g/l de agentes dispersantes;
- de 5 a 100 g/l, preferiblemente de 5 a 75 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 5 a 50 g/l de emulsionantes;
- de 0 a 50 g/l, preferiblemente de 0 a 25 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 0 a 10 g/l de agentes humectantes;
- de 0 a 10 g/l, preferiblemente de 0 a 7,5 g/l, e incluso aún más preferiblemente de 0 a 5 g/l de antiespumantes.

50 Las formulaciones de LS de neonicotinoideas de la invención se preparan comúnmente en equipos convencionales mediante la mezcla de los componentes líquidos de la formulación bajo agitación a temperatura ambiente hasta obtener una solución transparente, límpida y homogénea.

55 Las formulaciones de LS de acuerdo con la invención son física y químicamente estables, de acuerdo con las propiedades fisicoquímicas y los datos requeridos por el anexo III de la Directiva 91/414/CE, modificada por la Directiva 94/37/CE.

60 Estabilidad química: el contenido de las sustancias activas del LS de acuerdo con la invención después del envejecimiento a 54 °C durante 2 semanas y a temperatura ambiente durante 2 años es estable de acuerdo con los requisitos: no hay pérdida de contenido superior al 5%.

65 Estabilidad física: el aspecto de las formulaciones de LS de la invención, su pH, su densidad relativa, su estabilidad de la dilución en agua y la estabilidad de los envases no varían de la aceptación de las directrices después del envejecimiento a 54 °C durante 2 semanas, 1 semana a 0 °C y después del almacenamiento durante 2 años a temperatura ambiente.



Las formulaciones de LS de acuerdo con la invención son útiles para la lucha contra las plagas y las plagas de infestación en el tratamiento de las alcachofas, espárragos, berenjenas, remolachas, brócoli, coles de Bruselas, coles, zanahorias, coliflor, apio, calabacines, pepinos, endibias, hinojos, judías verdes redondas, lechugas, melones, cebollas, guisantes, patatas, coles rojas, ruibarbo, judías verdes planas, espinacas, tomates, coles blancas, castañas, cítricos, vid, frutas de pepita, frutas de hueso, algodón, cebada, maíz, avena, centeno, trigo, remolacha, colza, girasol, soja, caña de azúcar, tabaco, triticale y plantas ornamentales.

La tasa de aplicación de las formulaciones de LS de la invención depende de la infestación de la plaga, el modo de aplicación y del cultivo a tratar. Puede variar en una amplia gama como de 10 a 1000 g/ha es decir, de 2 a 200 g de neonicotinoide activo por ha.

Los siguientes ejemplos permitirán a los expertos en la técnica comprender mejor el alcance de la invención, se proporcionan para ilustrar la invención con referencia a realizaciones preferidas. Los expertos en la técnica apreciarán que dentro del alcance de la invención se contemplan las modificaciones y sustituciones obvias como se expone, y en particular en las reivindicaciones siguientes:

**Descripción detallada de la invención**

**Ejemplos**

**Ejemplo 1: formulación de LS de imidacloprid con glicerol formal**

Se mezclaron 120 g de glicerol formal industrial agitando a temperatura ambiente con 600 g de dimetilsulfóxido hasta la homogeneidad, se añadieron 10 g de Luviskol VA 64 (copolímero de acetato de vinilo/vinilpirrolidona 40/60) y 25 g de Soprophor TS54 (polietoxilado -54EO-triesterilfenol) y a continuación se añadieron lentamente 172 g de imidacloprid industrial (99% de principio activo) y se disolvió lentamente a temperatura ambiente.

Después se añadió una cantidad adicional de DMSO en tal cantidad (se precisaron alrededor de 73 g) como para ajustar el contenido de imidacloprid en 200 g de materia activa por litro.

De este modo se preparó una formulación de LS transparente, límpida, física y químicamente estable de acuerdo con las directrices para la generación de datos sobre las propiedades físicas, químicas y técnicas de productos fitosanitarios.

La formulación así preparada fue probada mediante envejecimiento a 54 °C durante 2 semanas, se evaluaron el contenido y la densidad de imidacloprid respectivamente, de acuerdo con:  
 - método CIPAC 582 (Manual K p 70) para el contenido de midacloprid  
 - OECD n ° 109 método para densidad.

	Densidad (g/ml)	Contenido de imidacloprid (g/l)
Muestra fresca	1,1630	199,5 g/l
Después de 2 semanas a 54 °C	1,1623	196,2 g/l

La variación de contenido activo fue -1,62%, por lo tanto, menor que el 5% aceptado por las directrices y el producto después del envejecimiento aún estaba dentro de las especificaciones, es decir, entre 188 y 212 g/l

**Ejemplo 2: formulación de LS de imidacloprid con solcetal**

El Ejemplo 1 se repitió usando 120 g de solcetal (DL 1,2-isopropilidenglicerol al 98% de Sigma-Aldrich-CAS 100-79-8) en lugar de 120 g de glicerol formal.

Así se obtuvo una formulación de LS límpida y físicamente estable de acuerdo con las directrices de imidacloprid a 200 g/l de ingrediente activo.

**Ejemplo 3: formulación de LS de imidacloprid con glicofuroil**

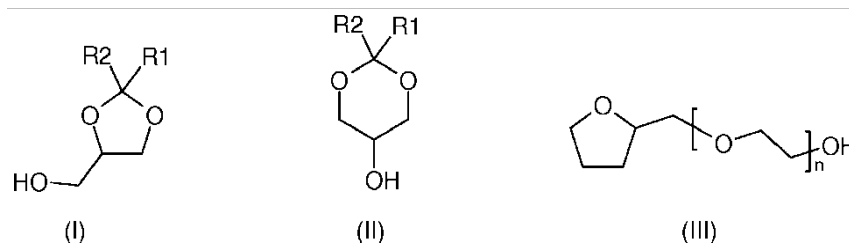
El Ejemplo 1 se repitió usando 120 g de glicofuroil (polietilenglicol tetrahidrofurfurílico 200 de Sigma Aldrich -CAS 31692-85-0 – mezcla mono éter tetrahidrofurfurílico de dietilenglicol y trietilenglicol) en lugar de los 120 g de glicerol formal.

Así se preparó una formulación de LS límpida y físicamente estable de acuerdo con las directrices de imidacloprid a 200 g/l de ingrediente activo.

Los productos comerciales preparados en los ejemplos 2 y 3 no requieren ninguna clasificación y, por consiguiente, ningún etiquetado con respecto a la directiva de la UE.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una formulación líquida exenta de NMP que comprende al menos un neonicotinoide y al menos un componente polar aprótico seleccionado entre el grupo que comprende los compuestos de fórmula I, II o III siguientes y mezclas de los mismos,



10 en las que R1 y R2 representan independientemente H o un grupo alquilo que tiene menos de 5 carbonos y n representa un número entero que varía de 1 a 5.

2. La formulación líquida exenta de NMP de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo alquilo es un grupo metilo.

15 3. La formulación líquida exenta de NMP de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el neonicotinoide se selecciona del grupo que comprende acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, flonicamid, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid y tiametoxam y mezclas de los mismos.

20 4. La formulación líquida exenta de NMP de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el neonicotinoide activo se selecciona del grupo que comprende acetamiprid, clotianidina, dinotefuran, imidacloprid, nitenpiram, tiacloprid y tiametoxam y mezclas de los mismos.

25 5. La formulación líquida exenta de NMP de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el neonicotinoide activo se selecciona del grupo que comprende acetamiprid, imidacloprid y mezclas de los mismos.

6. Una formulación líquida exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente polar aprótico es solcetal.

30 7. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente polar aprótico es glicerol formal.

8. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente polar aprótico es glicofurol.

35 9. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente polar aprótico es una mezcla de glicerol formal, glicofurol y solcetal.

40 10. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además DMSO.

11. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que esta comprende:

- 45 - de 1 a 400 g/l de al menos un neonicotinoide solo o en combinación con otro pesticida;  
 - de 300 a 900 g/l de dimetilsulfóxido (DMSO) y  
 - de 50 a 450 g/l de al menos un componente polar aprótico seleccionado entre el grupo que comprende solcetal, glicerolformal, glicofurol y mezclas de los mismos.

50 12. La formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que esta comprende:

- 55 de 100 a 300 g/l de imidacloprid;  
 de 600 a 900 g/l de dimetilsulfóxido (DMSO); y  
 de 50 a 300 g/l de glicerolformal.

13. Una composición agroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además:

de 5 a 100 g/l de agentes dispersantes;  
de 5 a 100 g/l de emulsionantes;  
de 0 a 50 g/l de agentes humectantes; y  
de 0 a 10 g/l de antiespumantes.

- 5
14. Una composición agroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además al menos un segundo insecticida o un acaricida.
- 10
15. Un método para el tratamiento de plantas, la protección de plantas de las plagas y el control de la infestación de plagas que comprende la aplicación a las plantas mediante cualquier medio de la formulación exenta de NMP de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.