

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 745**

51 Int. Cl.:

A01N 43/90

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2011 E 11760449 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2615919**

54 Título: **Composición que contiene un insecticida de piripiropeno y un adyuvante**

30 Prioridad:

23.12.2010 US 201061426537 P

23.12.2010 US 201061426540 P

14.09.2010 EP 10176596

14.09.2010 US 382507 P

14.09.2010 EP 10176625

14.09.2010 US 382518 P

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

28.04.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)

67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

XU, WEN;

NEESE, PAUL;

FLETCHER, WILLIAM MAURICE;

ANSPAUGH, DOUGLAS, D.;

SAXELL, HEIDI EMILIA;

DIELEMAN, CEDRIC;

WEISHAAR, WALTER;

KIERKUS, PAUL CH.;

BENTON, KARA;

LEVY, TATJANA y

BERGHAUS, RAINER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 534 745 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).

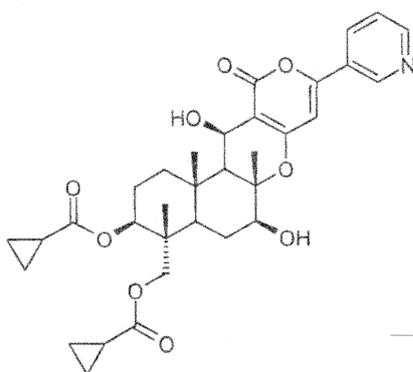
DESCRIPCION

Composición que contiene un insecticida de piriropeno y un adyuvante

La presente invención se refiere a una composición que comprende un pesticida de piriropeno de las fórmulas I ó II tal como se define más adelante y un adyuvante, en el que la composición está en la forma de un concentrado emulsificable. La presente invención se refiere igualmente a una mezcla para tanque que comprende dicha composición y a una formulación pesticida en la forma de un concentrado en suspensión.

Cuando se preparan formulaciones agroquímicas de diferentes compuestos pesticidas pueden encontrarse diferentes problemas. Un problema puede ser que la actividad pesticida del compuesto activo pesticida puede ser afectada en alguna forma en la formulación agroquímica. De acuerdo con ello, una desventaja de las formulaciones agroquímicas conocidas de pesticidas es una actividad pesticida afectada y potencialmente menor, por ejemplo insecticida, del ingrediente activo pesticida, en dicha formulación agroquímica.

El pesticida de piriropeno de fórmula (I)



(Fórmula I)

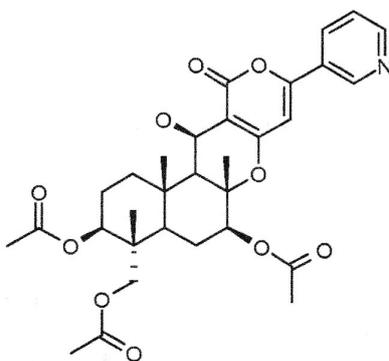
(en adelante denominado igualmente "Insecticida A") es conocido a partir de la Patente WO 2009/081851 (Ejemplos, compuesto 4) y pertenece a la clase de derivados de piriropeno.

La Patente WO 2009/081851 divulga varias formulaciones agroquímicas del Insecticida A y aditivos útiles para formulaciones agroquímicas del mismo.

Las Patentes EP 2 119 361 y EP 1 889 540 divulgan varias formulaciones agroquímicas de derivados de piriropeno y aditivos útiles para formulaciones agroquímicas del mismo.

El pesticida de piriropeno de fórmula (I) puede prepararse mediante el procedimiento descrito en la Patente WO 2006/129714 o la EP 2 186 815.

El piriropeno A (en la presente invención en adelante pesticida de piriropeno de fórmula II), producido, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en el *Journal of Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, vol. 56, No. 6, págs. 478-488, (1998) o en la Patente WO 94/09417, puede usarse, por ejemplo, como material de partida para la preparación de otros derivados de piriropeno.



(Fórmula II)

5 El piripiropeno A (en adelante denominado igualmente "Insecticida B") tiene actividad inhibidora frente a la ACAT (acil-CoA: colesterol aciltransferasa), y es de esperar que sea de aplicación, por ejemplo, para el tratamiento de enfermedades inducidas por la acumulación de colesterol, tal como se describe en la Patente Japonesa No. 2993767 (Publicación Abierta a Consulta Pública de Patente Japonesa No. 360895/1992) y en el Journal of Antibiotics, vol. 46, (No. 7), págs. 1168-9, (1993).

10 Además, el Applied and Environmental Microbiology, vol. 61, (No. 12), págs. 4429-36, (1995), describe que el propio piripiropeno A ("Insecticida B") tiene actividad insecticida contra las larvas de *Helicoverpa zea*. Además, la Patente WO 2004/060065 describe que el piripiropeno tiene actividad insecticida contra las larvas de *Plutella xylostella* L y *Tenebrio molitor* L.

15 Cuando se hacen ensayos para proporcionar formulaciones agrícolas de derivados de piripiropeno, en particular derivados de piripiropeno de las fórmulas I ó II, se presentan diversos problemas. Un problema asociado con los derivados de piripiropeno de las fórmulas I y II es su pobre estabilidad de la formulación en formulaciones acuosas y la pobre estabilidad de la dilución de las formulaciones, lo cual trae como consecuencia la sedimentación o aglomeración de las partículas del ingrediente activo. Otro problema que puede encontrarse es que la actividad pesticida del compuesto activo pesticida puede resultar negativamente afectada de alguna forma en la formulación agroquímica. De acuerdo con ello, una desventaja adicional de las formulaciones y composiciones agroquímicas de los derivados de piripiropeno de las fórmulas I ó II, es una actividad insecticida potencialmente menor y afectada de los derivados de piripiropeno de las fórmulas I ó II.

20 Un objeto de la presente invención es, por ello, encontrar una forma para estabilizar, mejorar, incrementar y/o prolongar la actividad pesticida de los derivados de piripiropeno de las fórmulas I y II en unas formulaciones agroquímicas. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una estabilidad superior a la formulación de derivados de piripiropeno en formulaciones acuosas, en particular, en formulaciones concentradas de suspensiones acuosas.

25 La mejora de la actividad insecticida del piripiropeno de la fórmula I en formulaciones agroquímicas es otro aspecto de la presente invención. El desarrollo de una nueva composición para el control de plagas que comprende el piripiropeno de la fórmula i que tenga actividad insecticida eficaz propia es deseable. En consecuencia, es un objeto de la presente invención el encontrar una forma de estabilizar, mejorar, incrementar y/o prolongar la actividad insecticida del Insecticida A.

30 La mejora de la actividad insecticida del insecticida B en formulaciones agroquímicas es un aspecto adicional de la presente invención. El desarrollo de una nueva composición para el control de plagas que comprende el insecticida B como insecticida obtenido de manera natural que tenga actividad insecticida eficaz propia es deseable. En consecuencia, era otro objeto de la presente invención el encontrar igualmente una forma para estabilizar, mejorar, incrementar y/o prolongar la actividad insecticida del insecticida B.

35 Estos y otros objetos se han solucionado mediante una composición agroquímica que comprende un pesticida de piripiropeno de las fórmulas I ó II y al menos un adyuvante, en el que el adyuvante comprend al menos uno de los adyuvantes siguientes:

- un tensioactivo no iónico, el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄,
- 40 un adyuvante a base de silicona, que comprende un polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileo de C₂-C₄, y
- un concentrado de aceite para cultivos en el que la composición está en la forma de un concentrado emulsificable que comprende al menos 10% en peso del adyuvante, en base a la composición.

45 La presente invención se refiere además a una composición agroquímica que comprende un pesticida de piripiropeno de las fórmulas I ó II y al menos un adyuvante, en el que el adyuvante comprende al menos una de los siguientes adyuvantes:

- un tensioactivo no iónico el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, y un concentrado de aceite para cultivos
- y en el que la composición está en la forma de una mezcla para tanque acuosa, la cual contiene 0,01 a 5% en peso, en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

50 La presente invención se refiere igualmente a procedimientos de preparación y aplicación de dichas composiciones, así como a diversos usos de las mismas.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento para la preparación de una mezcla para tanque que comprende las etapas de a) proporcionar una composición que contiene el pesticida de piripiropeno de las fórmulas I ó II; b) proporcionar una composición que contiene el adyuvante; y c) puesta en contacto de las composiciones de las

etapas a) y b) y agua para obtener la mezcla para tanque acuosa, en la que la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso, en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

5 Además, la invención se refiere al uso del adyuvante para incrementar la eficacia del pesticida de piriropeno de las fórmulas I ó II; y a un kit de partes que comprenden, como componentes separados, a) el piriropeno de las fórmulas I ó II, y b) el adyuvante, para uso combinado.

10 Otras materias objeto son el uso de una composición de acuerdo con la presente invención para la protección de plantas del ataque o infestación por insectos, acáridos o nematodos, que comprende la puesta en contacto de la planta, o el suelo o agua en el cual la planta está creciendo, con dicha composición en cantidades eficaces pesticidamente; el uso de una composición de acuerdo con la presente invención para el control de insectos, arácnidos o nematodos, que comprende la puesta en contacto de un insecto, acárido o nematodo o de su suministro alimentario, hábitat, medio de cultivo o su locus con dicha composición en cantidades eficaces pesticidamente; y el uso de una composición de acuerdo con la presente invención para la protección del material de propagación de plantas, que comprende la puesta en contacto del material de propagación de plantas, preferiblemente semillas, con dicha composición en cantidades eficaces pesticidamente.

15 Igualmente, se ha encontrado que el compuesto pesticida de piriropeno de la fórmula I, tal como se describe en la técnica anterior, es difícil de formular como una formulación acuosa estable, dado que tiende a formar agregados o partículas gruesas, las cuales sedimentan a partir de la formulación. Aparte de esto, tras la dilución de dichas formulaciones acuosas con agua, el compuesto pesticida puede sedimentar, separándose de la dilución en forma de material grueso, lo cual puede conducir a una obstrucción del equipo de pulverización o a problemas de dosificación.

20 De manera sorprendente se ha encontrado que estos problemas pueden superarse mediante los concentrados en suspensión de más adelante del compuesto pesticida de piriropeno de la fórmula I. Estos concentrados tienen estabilidad de formulación superior, en particular contra la formación de partículas gruesas y sedimentación del ingrediente activo de la formulación o de la dilución acuosa.

25 La invención se refiere igualmente a una formulación pesticida acuosa que comprende el compuesto pesticida de piriropeno de la fórmula I tal como se ha definido anteriormente, en la forma de partículas finas suspendidas en un líquido acuoso, la cual comprende

- a) 5 a 30% en peso, en particular 6 a 20% en peso, especialmente 8 a 15% en peso, en base al peso total de la formulación, del compuesto pesticida de la fórmula I;
- 30 b) 6 a 20% en peso, en particular 8 a 17% en peso, especialmente 9 a 15% en peso, en base al peso total de la formulación, de un tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO^{3-} ;
- c) 0,1 a 10% en peso, en particular 0,5 a 8% en peso, especialmente 1 a 5% en peso, en base al peso total de la formulación, de un tensioactivo no iónico;
- d) 40 a 88,9%, en particular 55 a 85,5%, especialmente 65 a 82%, en base al peso total de la formulación, en peso de agua.

35 El término % en peso, tal como se usa en la presente invención, ha de entenderse como % en peso.

Igualmente, se ha encontrado que los problemas asociados con formulaciones acuosas del compuesto de fórmula I pueden superarse mediante ciertos hidratos cristalinos tal como se definen más adelante.

40 Un primer hidrato A del compuesto de fórmula I muestra, en un difractograma de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, al menos cuatro, en particular al menos cinco o la totalidad de las reflexiones siguientes, dadas como valores 2θ : $9,7 \pm 0,2^\circ$, $10,3 \pm 0,2^\circ$, $11,3 \pm 0,2^\circ$, $14,0 \pm 0,2^\circ$, $15,5 \pm 0,2^\circ$, $16,4 \pm 0,2^\circ$, $17,6 \pm 0,2^\circ$.

Otro hidrato B del compuesto de fórmula I muestra, en un difractograma de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, al menos cuatro, en particular al menos 5 o al menos 7 o al menos 9 o la totalidad de las reflexiones siguientes, dadas como valores 2θ : $8,0 \pm 0,2^\circ$, $9,5 \pm 0,2^\circ$, $10,7 \pm 0,2^\circ$, $11,0 \pm 0,2^\circ$, $11,2 \pm 0,2^\circ$, $11,7 \pm 0,2^\circ$, $14,2 \pm 0,2^\circ$, $15,6 \pm 0,2^\circ$, $16,5 \pm 0,2^\circ$, $17,7 \pm 0,2^\circ$, $21,5 \pm 0,2^\circ$.

45 Un hidrato B adicional del compuesto de fórmula I muestra, en un difractograma de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, al menos cuatro, en particular al menos 5 o al menos 7 o al menos 9 o la totalidad de las reflexiones siguientes, dadas como valores 2θ : $7,5 \pm 0,2^\circ$, $9,6 \pm 0,2^\circ$, $11,0 \pm 0,2^\circ$, $11,7 \pm 0,2^\circ$, $12,1 \pm 0,2^\circ$, $12,5 \pm 0,2^\circ$, $15,8 \pm 0,2^\circ$, $16,3 \pm 0,2^\circ$, $17,4 \pm 0,2^\circ$, $19,3 \pm 0,2^\circ$ y $19,6 \pm 0,2^\circ$.

50 Las combinaciones de las realizaciones preferidas con otras realizaciones preferidas entran dentro del alcance de la presente invención.

El pesticida puede estar presente en la composición de la invención en cualquier forma, tal como disuelto, suspendido, o emulsificado. Preferiblemente, el compuesto pesticida de las fórmulas I ó II está presente en la composición en forma disuelta o en forma suspendida. En particular, la composición que comprende el adyuvante y el compuesto

pesticida de las fórmula I ó II es una composición acuosa en la forma de una suspensión o una emulsión, en la que el compuesto pesticida de las fórmulas I ó II está presente en la forma de partículas suspendidas o en la forma de gotitas emulsificadas conteniendo el compuesto pesticida en forma disuelta.

5 Los adyuvantes adecuados son todos ellos materiales conocidos de esta clase y son conocidos para un experto, por ejemplo de Hazen, *Weed Technology*, vol. 14, págs. 773-784, (2000), "Adyuvants-terminology, classification and chemistry". Los ejemplos son adyuvantes humectadores-esparcedores, adyuvantes fijadores, humectantes, o agentes de penetración. Otros ejemplos son tensioactivos (por ejemplo, no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros), agentes humectantes, agentes esparcedores, agentes fijadores, humectantes, agentes de penetración (por ejemplo, concentrados de aceites para cultivos obtenidos de vegetales o parafínicos, aceites fitoblandos, aceite para cultivos emulsificable, concentrados de aceites vegetales, aceite vegetal modificado). Las definiciones y ejemplos de los
10 términos anteriormente mencionados se dan en Hazen (2000).

Los ejemplos preferidos de adyuvantes se listan en la Tabla 1 en base a su nombre comercial, incluyendo sus componentes funcionales principales.

Tabla 1: Adyuvantes listados por su nombre comercial

Nombre comercial	Tipo de adyuvante	Componentes funcionales principales
ACCUQUEST®	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o agente de retención mas sulfato amónico	Mezcla de polímeros solubles en agua y sales amónicas, y secuestrantes
ACCUQUEST® WM	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o agente de retención mas sulfato amónico y desespumante	Mezcla patentada de ácidos polihidroxicarboxílicos, sulfatos, y agentes de deposición poliméricos
ACCUZONE® DC	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención mas sulfato amónico y desespumante, agente acondicionador de agua	Sales de amonio y potasio mas polímeros orgánicos
AD-SPRAY® 80	Tensioactivo no iónico	Glicoles alquilarilpolialcoxilados y derivados
AD-SPRAY® 90	Tensioactivo no iónico	Mezcla patentada de glicoles alquilarilpolialcoxilados y derivados
AERO DYNE-AMIC®	Aceite vegetal metilado o etilado, tensioactivo no iónico, agente de tamponación o acidificador	Mezcla patentada de ésteres de alquil fosfato etoxilados, polidimetilsiloxano modificado con polialquilenos, emulsificadores no iónicos y aceites vegetales metilados
AGRI-DEX®	Concentrado de aceite para cultivos (Petróleo)	Mezcla patentada de aceite de petróleo con base de parafinas de amplio rango de pesos moleculares y derivados polietoxilados de polioles de ésteres de ácidos grasos
ALIGN®	Marcador de espuma	Tensioactivos no iónicos y aniónicos, alcohol graso, y butoxi etanol
BLENDEX® VHC	Agente de compatibilidad	Mezcla patentada de ésteres de fosfato de alquilariletanol y otros derivados etoxilados
BUFFER EXTRA STRENGTH®	Agente de tamponación o acidificador	Mezcla patentada de fosfatos de alquilarilpolietoxietanol y ácidos fosfáticos orgánicos
BUFFER PS®	Agente de tamponación o acidificador	Fosfatos de alquilarilpolietoxietanol y ácidos fosfáticos orgánicos
CIDE WINDER®	Concentrado de aceite altamente tensioactivo	Esteres de alquil fosfato etoxilado, tensioactivos no iónicos, y alcanosatos de C16-C18
CITRUFILM®	Concentrado de aceite para cultivos (Petróleo)	Aceite de petróleo con base de parafinas de peso molecular ligero a medio, ésteres de ácidos grasos polioles y derivados polietoxilados

Tabla 1: (Cont.)

Nombre comercial	Tipo de adyuvante	Componentes funcionales principales
COHORT® DC	Tensioactivo no iónico	Mezcla de etoxilatos de alcohol y nitrógeno orgánico
COMBAT® PLUS	Agente antiespuma	Emulsión patentada de dimetilpolisiloxano
COTTON OIL PLUS®	Concentrado de aceite vegetal, agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención, agente de tamponeación o acidificador	Aceite de semilla de algodón mas mezcla de alquifenoles alquilados alcoxilados y ácidos grasos (85:15)
CROP OIL CONCENTRATE®	Concentrado de aceite para cultivos (Petróleo)	Aceite de petróleo con base de parafina mas ésteres de ácidos grasos poliol etoxilados, y ésteres de ácidos grasos polioles (83:17)
DROP ZONE® LC	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o agente de retención, concentrado de aceite para cultivos (Petróleo)	Goma guar dispersada en aceite de parafina
DYNA-PAK®	Tensioactivo mas fuente de nitrógeno	Alcanoatos, tensioactivos no iónicos, y sales de carbamida
DYNE-AMIC®	Aceite vegetal metilado o etilado, tensioactivo de órgano-silicona, tensioactivo no iónico	Mezcla patentada de dimetil siloxanos polietoxilados, etoxilatos de alquilarilo y aceites de semilla metilados
FOAMBUSTER®	Agente antiespuma	Dimetilpolisiloxano
FOAMER®	Marcador de espuma	Alfa-olefin sulfonato sódico
GROUND®	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Mezcla patentada de hidrocarburos alifáticos, alcohol hexahídrico etoxilado y ácidos grasos
HEL-FIRE®	Agente de deposición (control de desplazamiento), agente acondicionador del agua	Acidos carboxílicos y fosfóricos aminados, amidas sulfuradas y adyuvantes de deposición para pulverizados
HYPER-ACTIVE®	Otro	Dialquildimetil amonio polinaftil amina mas éteres de alquilarilo polietoxilados
INDUCE®	Tensioactivo no iónico	Alquilarilpolioxialcano éter y ácidos grasos libres
INDUCE® PH	Tensioactivo no iónico	Mezcla patentada de alquilarilpolioxialcano éteres, fosfatos de alquilarilpolietoxietanol, ácidos grasos libres mas agentes de tamponación y otros componentes
INTERACTIVE®	Tensioactivo mas fuente de nitrógeno, agente acondicionador del agua	Tensioactivos, sales de nitrógeno amoniadas, polidimetilsiloxano, y poliacrilatos
JOINT VENTURE®	Tensioactivo no iónico	Mezcla patentada de óxido de polialquileno, organosiliconas modificadas, alquillpolioxialcano éter, y éster alifático de C9-C12
KINETIC®	Tensioactivo de órgano-silicona	Mezcla patentada de polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno y copolímeros de bloque de polioxipropileno-polioxietileno
KINETIC® HV	Tensioactivo de órgano-silicona	Mezcla patentada de polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno y copolímeros de bloque de polioxipropileno-polioxietileno

Tabla 1: (Cont.)

Nombre comercial	Tipo de adyuvante	Componentes funcionales principales
MSO®	Aceite vegetal metilado o etilado	Mezcla patentada de aceites metilados y tensioactivo no iónico
ON-LINE®	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención, adyuvante mas fertilizador foliar, agente acondicionador del agua	Polímeros de polivinilo y nutrientes foliares
OPTIMA®	Agente de tamponación o acidificador	Mezcla patentada de alquil aminas polietoxiladas, alquil polioxi etileno glicoles y ácidos orgánicos
PATROL®	Tensioactivo mas fuente de nitrógeno	NIS mas UAN al 28%
PENETRATOR®	Concentrado de aceite para cultivos (petróleo), agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Aceite de petróleo con base de parafina de peso molecular ligero y ésteres de ácidos grasos polioles, y derivados polietoxilados
PENETRATOR® PLUS	Concentrado de aceite para cultivos (petróleo), agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención, agente de tamponación o acidificador	Aceite mineral de peso molecular medio, ésteres de ácidos grasos polioles, éster polietoxilado de los mismos, ésteres alquil fosfato etoxilados
POINTBLANK® WM	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Emulsión de polímero de polivinilo patentada
QUEST®	Agente acondicionador del agua, fuente de nitrógeno	Mezcla patentada de ácido hidroxycarbónico, ácidos fosfóricos, sulfato amónico, y ácido poliacrílico
REQUEST®	Agente acondicionador del agua, fuente de nitrógeno	Mezcla patentada de acrilatos, hidroxycarbonoxilatos, y sulfatos de amonio
SILWET I-77®	Tensioactivo de órgano-silicona	Heptametilsiloxano modificado con polióxido de alquileo
SOY-DEX PLUS®	Concentrado de aceite vegetal, agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención, agente de tamponación o acidificador	Mezcla patentada de aceite vegetal, éster de ácido graso polioliol, ésteres polietoxilados del mismo, éster alquilaril fosfato etoxilado
STA-PUT PLUS®	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Polímero de polivinilo
STRIKE ZONE® DF	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Sacárido y éteres de polisacáridos y alcoholes alquil polietoxilados
STRIKE ZONE® MXD	Agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención mas sulfato amónico y agente acondicionador del agua	Salas de amonio y potasio y polímeros orgánicos
TRANSACTIVE®	Mezcla básica, tensioactivo mas fuente de nitrógeno, agente de tamponación o acidificador	Mezcla de tensioactivo no iónico, sales de amonio y agentes de tamponación
VEGETABLE OIL CONCENTRATE®	Concentrado de aceite vegetal, agente de deposición (control de desplazamiento) y/o de retención	Aceite vegetal mas mezcla no iónica de alquilfenoles alquioxilados y ácidos grasos (85:15)
WIPE OUT®	Limpiador de tanques y/o neutralizador	Mezcla de tensioactivos patentada

Los ejemplos preferidos adicionales de adyuvantes son las sustancias y composiciones siguientes:

- sulfosuccinato dioctil sódico, comercialmente disponible, por ejemplo, en las series de productos Geropon®;

- composiciones que comprenden sulfosuccinato dioctil sódico y benzoato sódico, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Aerosol[®]; la relación en peso de sulfosuccinato dioctil sódico y benzoato sódico, es, preferiblemente, desde 5:1 hasta 6:1;
- 5 - alcoholes grasos alcoxilados protegidos terminalmente y alcoholes de cadena recta alcoxilados protegidos terminalmente, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Plurafac[®]; se da preferencia a los alcoholes grasos etoxilados y/o butoxilados y alcoholes de cadena recta etoxilados y/o butoxilados protegidos terminalmente;
- tributilfenol poliglicol éteres conteniendo 10 a 15 unidades EO (en las que EO significa óxido de etileno), comercialmente disponibles, por ejemplo, como Sapogenat[®];
- 10 - polimetilsiloxanos modificados con polióxido de alquileo, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Silwet[®];
- alcohol alcoxilatos ramificados de la fórmula $C_tH_{2t+5}(-CH_2-CH_2-O)_u-H$, en la que t representa números desde 11 hasta 13,5 y u representa números desde 6 hasta 25 (preferiblemente desde 8 hasta 12) y u representa valores promedios, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Lutensol[®];
- 15 - betaína;
- triglicéridos polialcoxilados, en los que el triglicérido es preferiblemente de origen vegetal, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Crovol[®];
- aminas grasas alcoxiladas, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Armoblen[®];
- laureth sulfato sódico, comercialmente disponible, por ejemplo, en las series de productos Genapol[®];
- 20 - alcohol de coco PEG-10, comercialmente disponible, por ejemplo, en las series de productos Genapol[®];
- composiciones que comprenden jarabe de maíz, aceite de petróleo y emulsificador no iónico, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Superb[®];
- Brij[®] 92, que comprende etoxilato de alcohol oléico con un promedio de 2 moles de etoxilato;
- Adol[®] 320, que comprende alcohol oléico;
- 25 - Priolene[®] 6910, que comprende ácido oléico;
- Turbocharge[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;
- Merge[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;
- Dash[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;
- Silwet[®] L77, que comprende silicona etoxilada;
- 30 - Ethomeen[®] S12, que comprende una amina grasa etoxilada de cadena corta;
- Hystrene[®] 9018, que comprende ácido esteárico.

Los tensioactivos adecuados son las sales de metal alcalino, metal alcalinotéereo y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo del ácido lingo- (tipos Borresperse[®], Borregaard, Noruega), fenol-, naftaleno- (tipos Morwet[®], Akzo Nobel, USA) y dibutilnaftalenosulfónico (tipos Nekal[®], BASF, Alemania), y de ácidos grasos, alquil- y alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, lauril éter sulfatos y sulfatos de alcoholes grasos, y sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados y glicol éteres de alcoholes grasos, condensados de naftalenos sulfonados y sus derivados con formaldehído, condensados de naftaleno o de los ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, polioxietileno octilfenol éter, isoocetil-, octil- o nonilfenol etoxilado, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éteres, alquilaril poliéter alcoholes, alcohol isotridecilo, condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno alquil éteres o polioxipropileno alquil éteres, acetato de alcohol laurílico poliglicol éter, ésteres de sorbitol, licores residuales de sulfito de lignina, y proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones hidrófobos modificados, alcohol polivinílico (tipos Mowiol[®], Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokalan[®], BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupamin[®], BASF, Alemania), polietilenoimina (tipos Lupasol[®], BASF, Alemania), polivinilpirrolidona, y sus copolímeros.

45 Los tensioactivos que son particularmente adecuados son los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros, y polielectrolitos (en los cuales los tensioactivos no iónicos son los preferidos). Los tensioactivos aniónicos adecuados son sales alcalinas, alcalinotéreas o de amonio de sulfonatos, sulfatos, fosfatos o carboxilatos. Los ejemplos de sulfonatos son alquilarilsulfonatos, difenilsulfonatos, alfa-olefina sulfonatos, sulfonatos de ácidos grasos y aceites, sulfonatos de alquilfenoles etoxilados, sulfonatos de naftalenos condensados, sulfonatos de dodecil- y

tridecibencenos, sulfonatos de naftalenos y alquilnaftalenos, sulfosuccinatos o sulfosuccinamatos. Los ejemplos de sulfatos son sulfatos de ácidos grasos y aceites, de alquilfenoles etoxilados, de alcoholes, de alcoholes etoxilados, o de ésteres de ácidos grasos. Los ejemplos de fosfatos son ésteres de fosfatos. Los ejemplos de carboxilatos son alquil carboxilatos y alcohol carboxilatado o alquilfenol etoxilatos,

5 Los tensioactivos no iónicos son copolímeros de bloque, 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, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que han sido alcoxilados. Puede usarse óxido de etileno y/o óxido de propileno para la alcoxilación, preferiblemente óxido de etileno. Los ejemplos de amidas de ácidos grasos N-alquilados 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 tensioactivos a base de azúcar son sorbitanos, sobitanos etoxilados, sacarosa y ésteres de glucosa o alquilpoliglucósidos. Los polímeros de bloque adecuados son polímeros de bloque del 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 alcanol, óxido de polietileno y óxido de polipropileno. 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 polielectrolitos adecuados son poliácidos o polibases. Los ejemplos de poliácidos son sales alcalinas de ácido poliacrílico. Los ejemplos de polibases son polivinilaminas o polietilenoaminas.

Los agentes de penetración adecuados son todas las sustancias usuales que son capaces de mejorar la penetración de sustancias agroquímicas en las plantas. Los siguientes son preferiblemente adecuados: aceites minerales, aceites vegetales, ésteres de aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos con 10 a 20 átomos de carbono en el resto ácido y 1 a 10 átomos de carbono en el resto alcohol, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados con 4 a 12 átomos de carbono en el resto ácido y 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alcohol, ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos con 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alcohol, y además, igualmente, alcoxilatos de alcanol. Los ejemplos de agentes de penetración que pueden mencionarse son:

- aceites minerales,
- aceite de colza, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de semilla de lino, aceite de nabo, aceite de oliva, aceite semilla de algodón,
- éster metílico de aceite de colza, éster etílico de aceite de colza, éster metílico de aceite de nabo, éster etílico de aceite de nabo,
- laurato de etilhexilo,
- succinato de dibutilo, adipato de dibutilo, ftalato de dibutilo, y
- alcoxilatos de alcanol de la fórmula $R-O-(AO)_m-R^1$, en la que R representa alquilo o alqueno de cadena recta o ramificada con 4 a 20 átomos de carbono, AO representa un radical de óxido de alquileo de C_2-C_4 , es decir, un radical de óxido de etileno (CH_2-CH_2-O), un radical de óxido de propileno ($CH(CH_3)-CH_2-O$ o $CH_2-CH(CH_3)-O$), un radical de óxido de butileno ($CH(C_2H_5)-CH_2-O$, $C(CH_3)_2-CH_2-O$, $CH_2-C(CH_3)_2-O$ o $CH_2-CH(C_2H_5)-O$) o mezclas de radicales de óxido de etileno y óxido de propileno o radicales de óxido de butileno, m representa números desde 1 hasta 30, en particular desde 2 hasta 20 y R^1 representa hidrógeno o alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

En realizaciones particulares de la invención, el adyuvante comprende al menos un tensioactivo no iónico, el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C_2-C_4 . Para los fines de ser un adyuvante, el tensioactivo no iónico puede usarse como tal o como una solución en un disolvente adecuado, por ejemplo, en agua o en un disolvente no polar. Los disolventes no polares adecuados incluyen los aceites minerales, aceites vegetales, ésteres de aceites vegetales, ésteres de ácidos grasos anteriormente mencionados con 10 a 20 átomos de carbono en el resto ácido y 1 a 10 átomos de carbono en el resto alcohol, ésteres de ácidos dicarboxílicos saturados o insaturados con 4 a 12 átomos de carbono en el resto ácido y 1 a 8 átomos de carbono en cada resto alcohol, ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol. La cantidad de tensioactivos no iónicos en estas soluciones puede variar desde 10 hasta 80%, en particular desde 15 hasta 50% en peso.

En estas realizaciones particulares de la invención, el adyuvante puede contener al menos un tensioactivo no iónico que porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C_2-C_4 como el único tensioactivo o una combinación del mismo con uno o más tensioactivos aniónico o catiónicos. En esta realización particular, el tensioactivo no iónico está presente preferiblemente en el adyuvante en una cantidad de al menos 50% en peso, en base a la cantidad total de tensioactivo en el adyuvante.

Entre el grupo de tensioactivos no iónicos, son preferidos los que portan al menos un resto de polióxido de alquileo de C_2-C_4 . Un resto de polióxido de alquileo de C_2-C_4 es un radical que tiene la fórmula $O-(AO)_k-R^x$, en la que R^x es hidrógeno, alquilo de C_1-C_{20} , alquilcarbonilo de C_1-C_{20} , o bencilo, en particular hidrógeno alquilo de C_1-C_4 , alquilcarbonilo de C_1-C_4 , k es un número entero desde 3 hasta 250, en particular desde 3 hasta 100, especialmente desde 5

hasta 50, y en la que AO dentro del grupo (AO)_k puede ser idéntica o diferente y está seleccionada entre óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, en particular entre óxido de etileno y mezclas de óxido de etileno con óxido de propileno. Entre el grupo de tensioactivos no iónicos que portan al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, son preferidos los de resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄ que comprenden uno o más restos de óxido de etileno y, opcionalmente, uno o más restos de óxido de propileno y/o restos de óxido de butileno.

Los tensioactivos no iónicos adecuados que portan un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄ incluyen, pero sin limitarse a alcoxilatos de alcoholes, en particular, alcoxilatos de C₂-C₄ de alcanoles de C₆-C₂₂, alcoxilatos de alquilfenoles, en particular alcoxilatos de C₂-C₄ de alquilaminas de C₆-C₂₂, alcoxilatos de aminas, en particular alcoxilatos de C₂-C₄ de alquilaminas de C₆-C₂₂, alcoxilatos de arilamidas, en particular alcoxilatos de C₂-C₄ de alquilamidas de C₆-C₂₂, alcoxilatos de arilfenoles, en particular alcoxilatos de C₂-C₄ de mono-, di- o triestirilfenol, alcoxilatos de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, en particular alcoxilatos de C₂-C₄ de ácidos grasos de C₆-C₂₂, alcoxilatos de C₂-C₄ de mono o di-glicéridos ácidos grasos de C₆-C₂₂, y alcoxilatos de C₂-C₄ de ésteres sorbitano de ácidos grasos de C₆-C₂₂, y polímeros de bloque, en particular copolímeros de bloque de poli(óxido de alquileo de C₂-C₄).

Los ejemplos de tensioactivos no iónicos adecuados que portan al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄ incluyen, pero sin limitarse a ellos:

- alcoholes grasos alcoxilados protegidos terminalmente y alcoholes de cadena recta alcoxilados protegidos terminalmente, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Plurafac[®]; se da preferencia a los alcoholes grasos etoxilados y/o butoxilados y alcoholes de cadena recta etoxilados y/o butoxilados protegidos terminalmente;

- tributilfenol poliglicol éteres conteniendo 10 a 15 unidades EO (en las que EO significa óxido de etileno), comercialmente disponibles, por ejemplo, como Sapogenat[®];

- polimetilsiloxanos modificados con óxido de polialquileo, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Silwet[®];

- alcohol alcoxilatos ramificados de la fórmula C_tH_{2t+5}(-CH₂-CH₂-O)_u-H, en la que t representa números desde 11 hasta 13,5 y u representa números desde 6 hasta 25 (preferiblemente desde 8 hasta 12) y u representa valores promedios, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Lutensol[®];

- triglicéridos polialcoxilados, en los que el triglicérido es preferiblemente de origen vegetal, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Crovol[®];

- aminas grasas alcoxiladas, comercialmente disponibles, por ejemplo, en las series de productos Armoblen[®];

- alcohol de coco PEG-10, comercialmente disponible, por ejemplo, en las series de productos Genapol[®];

- Brij[®] 92, que comprende etoxilato de alcohol oleílico con un promedio de 2 moles de etoxilato;

- Turbocharge[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;

- Merge[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;

- Dash[®], que comprende una mezcla patentada de aceites y etoxilatos de cadena corta;

- Silwet[®] L77, que comprende silicona etoxilada;

- Ethomeen[®] S12, que comprende una amina grasa etoxilada de cadena corta;

- alcohol alcoxilatos de la fórmula R-O-(AO)_m-R¹, tal como se han definido anteriormente;

- Sylgard[®] 309 de Dow Corning (acetato etoxilado de 3-(3-hidroxiopropil)-heptametilsiloxano (CAS 125997-17-3) >60%; monoalil acetato de aliloxi polietileno glicol (CAS 27252-87-5), 15-40%; diacetato de polietileno glicol 1-5%);

- Freeway[®] (Loveland products, Inc., copolímero de silicona-poliéter, etoxilatos de alcohol lineal, propileno glicol, dimetilpolisiloxano);

- Silwet[®] (Helena Chemical Company, heptametiltrisiloxano modificado con polióxido de alquileo (CAS 27306-78-1) 84%, alcoxipolietilenglicol metil éter (CAS 27252-80-8) 16%);

- Kinetic[®] Molecular Zippering Action (polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileo, copolímero de polioxi-etileno-polioxi-propileno (CAS 9003-11-6), polioxi-propileno oleato butil éter (CAS 37281-78-0)).

El tensioactivo no iónico que porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, está preferiblemente seleccionado entre ésteres de ácido graso de sorbitano polietoxilados, copolímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), en particular polímeros dibloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) o polímeros tribloque de

poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), y polidimetilsiloxanos modificados con polióxido de alquileno de C₂-C₄, con terminación alquilo, en particular polidimetilsiloxanos modificados con polióxido de etileno, así como mezclas de los mismos.

5 En esta realización particularmente preferida de la invención, el tensioactivo no iónico que porta al menos un polióxido de alquileno de C₂-C₄, puede ser el único tensioactivo no iónico del adyuvante o el adyuvante contiene una combinación de los mismos con uno o más tensioactivos no iónicos. En esta realización particular, el tensioactivo no iónico que porta al menos un resto de polióxido de alquileno de C₂-C₄, está preferiblemente presente en el adyuvante en una cantidad de al menos 50% en peso, en base a la cantidad total del tensioactivo en el adyuvante.

10 En unas realizaciones particulares adicionales de la invención, el adyuvante comprende al menos un adyuvante a base de silicona, que comprende polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno de C₂-C₄. Para el propósito de ser un adyuvante, el adyuvante a base de silicona puede usarse como tal o como una combinación del mismo con otros adyuvantes, en particular con uno o más tensioactivos no iónicos.

15 Los adyuvantes a base de silicona típicos contienen al menos un polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano, en particular al menos un polidimetilsiloxano conteniendo al menos un resto oligo- o polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano, en particular al menos un resto oligo- o polidimetilsiloxano. Un resto polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano es un radical formado de unidades de repetición de la fórmula



20 en la que R^{Si} es alquilo de C₁-C₄, en particular metil (= polidimetilsiloxano). El resto oligo- o polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano puede ser cíclico o acíclico. El resto oligo- o polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano tendrá generalmente al menos 3 átomos de silicio, por ejemplo desde 3 hasta 10 átomos Si (promedio en número). El oligo- o polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano, en particular el resto polidimetilsiloxano puede tener grupos terminales no iónicos diferentes de metilo, por ejemplo OH o alquilo de cadena más larga (por ejemplo alquilo de C₂-C₁₀) o alquilo de C₂-C₁₀ substituido por 1 ó 2 radicales OH.

25 Además del al menos un resto oligo- o polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano, el polidi-alquilo de C₁-C₄siloxano puede tener uno o más grupos polares, en particular uno o más grupos polares no iónicos. Los grupos polares no iónicos adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, radicales alquilo o cicloalquilo conteniendo dos o más, por ejemplo 2, 3, 4, ó 5 grupos hidroxilo, radicales mono- u oligosacáridos y restos polióxido de alquileno de C₁-C₄, en particular restos de polióxido de etileno.

30 En esta realización particular, el adyuvante a base de silicona comprende un polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno de C₂-C₄, en particular un polidimetilsiloxano modificado con óxido de polietileno. En el polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno de C₂-C₄, los restos de polióxido de alquileno de C₂-C₄, en particular restos de óxido de polietileno, tendrán usualmente desde 5 hasta 200, en particular desde 10 hasta 100, unidades de repetición de óxido de alquileno de C₂-C₄, en particular desde 5 hasta 200 y especialmente desde 10 hasta 100 unidades de repetición de óxido de etileno.

35 En esta realización particular, el adyuvante a base de silicona está preferiblemente presente en el adyuvante en una cantidad de al menos 30% en peso, en base a la cantidad total de adyuvante.

Los ejemplos de adyuvantes a base de silicona son:

- 40 - Sylgard[®] 309 de Dow Corning (acetato etoxilado de 3-(3-hidroxiopropil)-heptametilsiloxano (CAS 125997-17-3) >60%; monoalil acetato de aliloxi polietileno glicol (CAS 27252-87-5), 15-40%; diacetato de polietileno glicol 1-5%);
- Freeway[®] (Loveland products, Inc., copolímero de silicona-poliéter, etoxilatos de alcohol lineal, propileno glicol, dimetilpolisiloxano);
- Silwet[®] (Helena Chemical Company, heptametiltrisiloxano modificado con óxido de polialquileno (CAS 27306-78-1) 84%, alcoxi-polietilenoglicol metil éter (CAS 27252-80-8) 16%);
- 45 - Kinetic[®] Molecular Zippering Action (polidimetilsiloxano modificado con óxido de polialquileno, copolímero de polioxi-etileno-polioxi-propileno (CAS 9003-11-6), polioxi-propileno oleato butil éter (CAS 37281-78-0)).

En una realización especialmente preferida, el adyuvante comprende polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileno y poli(óxido de etileno-bloque-óxido de propileno). Los ejemplos se encuentran comercialmente disponibles, tal como Kinetic[®] Molecular Zippering Action de Helena.

50 En unas realizaciones particulares adicionales de la invención, el adyuvante comprende al menos un concentrado de aceite para cultivos. Para el propósito de ser un adyuvante, el concentrado de aceite para cultivos puede usarse como tal o como una combinación del mismo con uno o más de otros adyuvantes, en particular con uno o más tensioactivos no iónicos.

Los concentrados de aceites para cultivos son usualmente una mezcla que comprende un líquido orgánico de alto punto de ebullición no polar y al menos un tensioactivo, en particular al menos un tensioactivo no iónico o una mezcla de al menos un tensioactivo no iónico y al menos un tensioactivo aniónico. Los líquidos orgánicos de alto punto de ebullición no polares adecuados para concentrados de aceites para cultivos incluyen disolventes hidrocarbura-
 5 dos, en particular un disolvente hidrocarburo no aromático, tal como aceites minerales alifáticos, aceites de petróleo alifáticos, aceites minerales blancos y aceites parafínicos ligeros y pesados, y triglicéridos de ácidos grasos, por ejemplo, aceites vegetales. En realizaciones particulares, el concentrado de aceite para cultivos contiene al menos un disolvente hidrocarburo, un disolvente hidrocarburo no aromático y al menos un tensioactivo no iónico. En realizaciones particulares de los concentrados de aceite para cultivos, el tensioactivo no iónico está seleccionado
 10 entre ésteres polioles de ácidos grasos, ésteres polioles de ácidos grasos polioxiethylados, etoxilatos de alquilfenol y ácidos grasos y mezclas de los mismos. En realizaciones especialmente preferidas de los concentrados de aceites para cultivos, el tensioactivo no iónico está seleccionado entre ésteres sorbitano de ácidos grasos tal como sorbitano mono- o dilaurat o mono- o dioleato de sorbitano, ésteres sorbitano de ácidos grasos polietoxilados tales como sorbitano mono- o dilaurat polietoxilado o sorbitano mono- o dioleato polietoxilado y mezclas de los mismos.

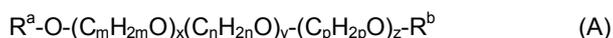
15 Los ejemplos de aceites para cultivos son:

- Agri-dex[®] (Helena Chemical Corp.), una mezcla de aceites de petróleo con base de parafina de peso molecular pesado y ligero (CAS 64741-84-4, 64741-89-5) 82%, ésteres poliol de ácidos grasos y ésteres poliol de ácidos grasos polioxiethylados 17%);
- 20 - Red-Top Mor-Act[®] Adyuvant (Wilbur-Ellis Co., aceite de petróleo con base de parafina no fitotóxico 83%, CAS 8012-95-1, ésteres poliol de ácidos grasos y derivados polietoxilados de los mismos 15%);
- Herbimax[®] Petroleum Oil-Surfactant Adyuvant (Loveland Products, Inc., hidrocarburos de petróleo 83% (CAS 64741-50-0), disolvente de petróleo alifático inoloro (CAS 64742-89-9), etoxilato de alquilfenol, ácido graso de aceite de pino).

25 En una realización especialmente preferida, el adyuvante comprende aceite de petróleo y tensioactivo, tal como un éster sorbitano de ácido graso y un éster sorbitano de ácido graso polietoxilado. Más preferiblemente, el adyuvante (concentrado de aceite para cultivos) comprende al menos 50% en peso, por ejemplo 50 a 99% en peso o desde 60 hasta 95% en peso, en base al peso total del adyuvante, de aceite de petróleo y hasta 50% en peso, por ejemplo desde 1 hasta 50% en peso o desde 5 hasta 40% en peso, en base al peso total del adyuvante, de al menos un tensioactivo. Los ejemplos están comercialmente disponibles, tal como Agridex[®] de Bayer Crop Science.

30 En una realización adicional de la invención, la composición además del compuesto de las fórmulas I o II comprende al menos un alcohol alifático alcoxilado, denominado en adelante en la presente invención también alcoxilato. El alcohol alifático, en el cual se basa el alcohol alifático alcoxilado, puede ser lineal o ramificado. El alcohol alifático, en el cual se basa el alcohol alifático alcoxilado, puede tener 5 a 36 átomos de carbono, preferiblemente tiene 10 a 323 átomos de carbono, más preferiblemente 14 a 26 átomos de carbono, y en particular 15 a 20 átomos de carbono.
 35 Igualmente, es posible usar una mezcla de alcoholes alifáticos alcoxilados con números diferentes de átomos de carbono en el radical alifático del alcohol alifático, en el cual se basa el alcohol alifático alcoxilado. El alcohol alifático, en el cual se basa el alcohol alifático alcoxilado, es preferiblemente un alcohol alifático lineal, y en particular un alcohol alifático lineal con 14 a 22 átomos de carbono o con 16 a 20 átomos de carbono.

40 Alcoxilado en el contexto con alcohol alifático alcoxilado, significa que el resto OH del alcohol alifático ha sido reemplazado por un resto polioxiálquileo o polióxido de alquileo, los cuales son sinónimos. Polioxiálquileo, en términos de la presente invención, es un radical poliéter alifático que está formado a partir de unidades de repetición A-O, en la que A es alcanodiilo, en particular alcanodiilo de C₂-C₅. Polioxiálquileo, en términos de la presente invención, es preferiblemente un resto polioxiálquileo de C₂-C₅, más preferiblemente un resto polioxiálquileo de C₂-C₄, especialmente un resto polioxiálquileo de C₂-C₃, por ejemplo un resto de polióxido de etileno, un resto de polióxido de propileno, un resto de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), un resto de poli(óxido de etileno-co-óxido de butileno) o un resto de poli(óxido de etileno-co-óxido de pentileno). El número de unidades de repetición de óxido de alquileo en el radical de polióxido de alquileo es generalmente de desde 1 hasta 100 o desde 2 hasta 100, preferiblemente desde 5 hasta 40, más preferiblemente desde 10 hasta 30 y, en particular, desde 12 hasta 20. En una realización preferida, el alcohol alifático alcoxilado (alcoxilato) está seleccionado entre alcoholes alcoxilados de la fórmula (A)
 50



en la cual

55 R^a representa alquilo de C₅-C₃₆, alqueno de C₅-C₃₆ o mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo de C₅-C₃₆ lineal, alqueno de C₅-C₃₆ o una mezcla de los mismos, en particular alquilo de C₁₄-C₃₆ lineal, alqueno de C₁₄-C₃₆ o una mezcla de los mismos, o alquilo de C₁₄-C₂₆ lineal, alqueno de C₁₄-C₂₆ o una mezcla de los mismos, más preferiblemente alquilo de C₁₄-C₂₂ lineal o una mezcla de los mismos, especialmente alquilo de C₁₆-C₂₀ lineal o una mezcla de los mismos;

ES 2 534 745 T3

- R^b representa H o alquilo de C_1-C_{12} , en particular H o alquilo de C_1-C_4 , preferiblemente H o metilo, especialmente H;
- m, n, p representan, independientemente entre sí, un número de desde 2 hasta 16, preferiblemente desde 2 hasta 5, más preferiblemente 2, 3 ó 2 y 3 (en particular 2 y 3);
- 5 x, y, z representan, independientemente entre sí, un número de desde 0 hasta 100, preferiblemente un número desde 0 hasta 30, más preferiblemente desde 0 hasta 20; y
- $x+y+z$ corresponden a un valor de desde 1 hasta 100, preferiblemente desde 5 hasta 40, más preferiblemente desde 10 hasta 30 y en particular desde 12 hasta 20.
- R^a puede ser lineal o ramificado, preferiblemente es lineal. R^a puede estar saturado o insaturado, preferiblemente está saturado. R^a puede estar sustituido o no sustituido, preferiblemente está no sustituido. Preferiblemente, R^a representa alquilo de C_5-C_{36} lineal, alqueno de C_5-C_{36} o una mezcla de los mismos. En particular, R^a representa alquilo de $C_{14}-C_{36}$ lineal, alqueno de $C_{14}-C_{36}$ o una mezcla de los mismos, en particular alquilo de $C_{14}-C_{26}$ lineal, alqueno de $C_{14}-C_{26}$ o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, R^a representa un alquilo de $C_{14}-C_{22}$ lineal o una mezcla de los mismos. Especialmente preferido, R^a representa un alquilo de $C_{16}-C_{20}$ lineal o una mezcla de los mismos.
- 10 R^b representa preferiblemente H o metilo, en particular H.
- Preferiblemente, m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 2 hasta 5, más preferiblemente 2, 3 ó 2 y 3 (en particular 2 y 3).
- Preferiblemente, x, y, z representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 0 hasta hasta 30, más preferiblemente desde 0 hasta 20. Preferiblemente, $x+y+z$ corresponden a un valor de desde 5 hasta 40, más preferiblemente desde 10 hasta 30 y, en particular, desde 12 hasta 20.
- 20 De acuerdo con una realización particular, se usan alcoxilatos de alcohol de la fórmula (A), en la que $m = 2$ y el valor de x es mayor de cero. En esta ocasión, esto se refiere a alcoxilatos de alcohol del tipo EO a los cuales pertenece especialmente los etoxilatos de alcohol ($m = 2$; $x > \text{cero}$; $y, z = \text{cero}$) y a alcoxilatos de alcohol con un bloque EO unido a la parte alcohol ($m = 2$; $x > \text{cero}$; y y/o $z > \text{cero}$). Es de mencionar, de entre los alcoxilatos de alcohol con un bloque EO unido a la parte alcohol, especialmente de los alcoxilatos de bloque EO-PO ($m = 2$; $x > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $n = 3$; $z = 0$), los alcoxilatos de bloque EO-PeO ($m = 2$; $x > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $n = 5$; $z = 0$) y los alcoxilatos de bloque EO-PO-EO ($m, p = 2$; $x, z > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $n = 3$). Particularmente preferidos son los alcoxilatos de bloque EO-PO ($m = 2$; $x > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $n = 3$; $z = 0$).
- 25 En este caso, y en lo sucesivos, EO representa CH_2CH_2O . PO representa $CH(CH_3)CH_2O$ o $CH_2CH(CH_3)O$. BuO representa $CH(C_2H_5)CH_2O$, $C(CH_3)_2CH_2O$, $CH_2C(CH_3)_2O$, $CH(CH_3)CH(CH_3)O$ o $CH_2CH(C_2H_5)O$ y PeO representa ($C_5H_{10}O$).
- Se da preferencia a alcoxilatos de bloque EO-PO en los cuales la relación de EO a PO (x a y) es 10:1 a 1:10, preferiblemente 1:1 a 1:12 y en particular 1:2 a 1:8. En este contexto, el grado de etoxilación (valor de x) es generalmente 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y, en particular, 2 a 10 y el grado de propoxilación (valor de y) es generalmente 1 a 30, preferiblemente 4 a 20 y, en particular, 8 a 16. El grado total de alcoxilación, es decir la suma de unidades EO y PO, es generalmente 2 a 50, preferiblemente 4 a 30 y, en particular, 6 a 20. Además, se da preferencia a alcoxilatos de bloque EO-PeO en los cuales la relación de EO a PeO (x a y) es 2:1 a 25:1 y, en particular, 4:1 a 15:1. En este contexto, el grado de etoxilación (valor de x) es generalmente 1 a 50, preferiblemente 4 a 25 y, en particular, 6 a 15 y el grado de pentoxilación (valor de y) es generalmente 0,5 a 20, preferiblemente 0,5 a 4 y, en particular, 0,5 a 2. El grado total de alcoxilación, es decir la suma de unidades EO y PeO, es generalmente 1,5 a 70, preferiblemente 4,5 a 29 y, en particular, 6,5 a 17.
- 35 De acuerdo con una realización particular adicional, se usan alcoxilatos de la fórmula (A) en los cuales $n = 2$, los valores de x e y son ambos mayores de cero y $z = 0$. Igualmente en esta ocasión, estos son alcoxilatos de alcohol del tipo EO, pero en los cuales el bloque EO está unido terminalmente. Estos incluyen especialmente alcoxilatos de bloque PO-EO ($n = 2$; $x > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $m = 3$; $z = 0$) y los alcoxilatos de bloque PeO-EO ($n = 2$; $x > \text{cero}$; $y > \text{cero}$; $m = 5$; $z = 0$).
- Se da preferencia a alcoxilatos de bloque PO-EO en los cuales la relación de PO a EO (x a y) es 1:10 a 10:1, preferiblemente 12:1 a 1:1 y en particular 2:1 a 8:1. En este contexto, el grado de etoxilación (valor de y) es generalmente 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y, en particular, 2 a 10. El grado de propoxilación (valor de x) es generalmente 0,5 a 30, preferiblemente 4 a 20 y, en particular, 6 a 16. El grado total de alcoxilación, es decir la suma de unidades EO y PO, es generalmente 1,5 a 50, preferiblemente 2,5 a 30 y, en particular, 8 a 20.
- 50 Además, se da preferencia a alcoxilatos de bloque PeO-EO en los cuales la relación de PeO a EO (x a y) es 1:50 a 1:3 y, en particular, 1:25 a 1:5. En este contexto, el grado de pentoxilación (valor de x) es generalmente 0,5 a 20, preferiblemente 0,5 a 4 y, en particular, 0,5 a 2 y el grado de etoxilación (valor de y) es generalmente 3 a 50, preferi-
- 55

blemente 4 a 25 y, en particular, 5 a 15. El grado total de alcoxilación, es decir la suma de unidades EO y PeO, es generalmente 3,5 a 70, preferiblemente 4,5 a 45 y, en particular, 5,5 a 17.

De acuerdo con una realización particular adicional, se usan alcoxilatos de la fórmula (A) en los cuales los valores de x, y y z son todos ellos mayores de cero. Estos incluyen especialmente alcoxilatos de bloque PO-EO-PO (m = 5; x > 5
cero; y > cero; m = 3; z > 0).

En una realización especialmente preferida, el alcoxilato está seleccionado entre alcoholes alcoxilados de la fórmula (A) en la cual

R^a representa alquilo de C₁₂-C₂₂ lineal, especialmente alquilo de C₁₀-C₂₀ lineal o una mezcla de los mismos;

R^b representa H o alquilo de C₁-C₄, preferiblemente H o metilo, en particular H;

10 m, n, p representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 2 hasta 5, más preferiblemente desde 2 hasta 3;

x, y, z representan, independientemente entre sí, un número de desde 0 hasta 50; y

x+y+z corresponden a un valor de desde 5 hasta 50, preferiblemente desde 8 hasta 25.

15 El poder de humectación por inmersión del alcoxilato, es usualmente al menos de 120 segundos, preferiblemente de al menos 180 segundos, especialmente de al menos 220 segundos. El poder de humectación se analiza usualmente de acuerdo con la DIN 1772 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l, en carbonato sódico a una concentración de 2 g/l.

20 La tensión superficial del alcoxilato es usualmente de al menos 30 mN/m, preferiblemente al menos de 31 mN/m, y en particular, al menos de 32 mN/m. Además, la tensión superficial es preferiblemente de desde 30 hasta 40 mN/m, y en particular desde 30 hasta 35 mN/m. La tensión superficial puede analizarse de acuerdo con la DIN 14370, a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l.

Preferiblemente, el alcoxilato tiene un poder de humectación por inmersión de al menos 120 segundos y una tensión superficial de al menos 30 mN/m. Más preferiblemente, el alcoxilato tiene un poder de humectación de al menos 180 segundos y una tensión superficial de desde 30 hasta 40 mN/m.

25 Los alcoxilatos son conocidos y pueden prepararse mediante procedimientos conocidos, tales como a partir de las Patentes WO 00/35278 o EP0 681 865. Muchos alcoxilatos se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo Alplus[®] 242, Alplus[®] 245, Alplus[®] MBA 1303 de Croda, los tipos Plurafac[®] LF de BASF SE, Agnique[®] BP 24-24, Agnique[®] BP 24-36, Agnique[®] BP 24-45, Agnique[®] BP 24-54, Agnique[®] BP 24-52R de Cognis.

30 Las composiciones preferidas de acuerdo con la invención (en forma de un concentrado en emulsión) comprenden usualmente al menos 10% en peso del alcoxilato, por ejemplo desde 10 hasta 70% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso, y en particular desde 15 hasta 50% en peso, en base a la composición. En la composición preferida de acuerdo con la invención, el alcohol alifático alcoxilado (alcoxilato) o la mezcla de diferentes alcoholes alcoxilados puede ser el único adyuvante. Sin embargo, es igualmente preferido, si el alcohol alifático alcoxilado, en particular el alcohol alifático alcoxilado de la fórmula A se combina con un adyuvante diferente. En las composiciones
35 preferidas de acuerdo con la invención (en forma de un concentrado en emulsión), que comprenden al menos un alcohol alifático alcoxilado y al menos un adyuvante diferente del mismo, la cantidad total de adyuvante es generalmente de al menos 10% en peso, por ejemplo, desde 10 hasta 70% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso, y en particular desde 15 hasta 50% en peso, en base a la composición.

40 En las composiciones preferidas de acuerdo con la invención (en forma de un concentrado en emulsión o una mezcla para tanque), que comprenden al menos un alcohol alifático alcoxilado y al menos un adyuvante diferente del mismo, la relación en peso del alcohol(s) alifático alcoxilado y el al menos un adyuvante diferente del mismo, serán generalmente de desde 1:10 hasta 10:1, en particular desde 5:1 hasta 1:5 o desde 3:1 hasta 1:3.

45 La composición de la invención puede igualmente comprender compuestos auxiliares que son usuales en las formulaciones agroquímicas. Los compuestos auxiliares usados dependen de la forma de aplicación particular y de las substancias activas, respectivamente. Los ejemplos para compuestos auxiliares son disolventes, vehículos sólidos, dispersantes o emulsificadores (tales como solubilizadores adicionales, coloides protectores, tensioactivos y agentes de adhesión), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, en caso necesario colorantes y pegajosificadores o aglomerantes (por ejemplo, formulaciones para el tratamiento de semillas).

50 Los disolventes adecuados son agua, disolventes orgánicos tales como fracciones de aceites minerales de punto de ebullición alto o medio, tal como aceite de queroseno o de diesel, además de aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen animal o vegetal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftaleno alquilados o sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas tales como ciclohexanona y gamma-butirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos,

ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos y disolventes fuertemente polares, por ejemplo aminas tal como N-metilpirrolidona.

5 Los vehículos sólidos son tierras minerales tales como silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, cal, yeso, arcilla rojiza, loes, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato cálcico, sulfato magnésico, óxido de magnesio, minerales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

10 Los tensioactivos adecuados (humectantes, pegajosificadores, dispersantes o emulsificadores) son sales de metal alcalino, metales alcalinotérreos y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido ligninosulfónico (tipos Borperse®, Borregard, Noruega), ácido fenolsulfónico, ácido naftalenosulfónico (tipos Morwet®, Akzo Nobel, USA), ácido dibutilnaftalenosulfónico (tipos Nekal®, BASF, Alemania), y ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquilarsulfonatos, alquil sulfatos, lauriléter sulfatos, sulfatos de alcoholes grasos, y hexa-, hepta- y octadecanolatos sulfatados, glicol éteres de alcoholes grasos sulfatados, condensados adicionales de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietileno octifenil éter, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alquilaril poliéter alcoholes, alcohol y condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno alquil éteres, polioxipropileno etoxilado, lauril alcohol poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol, licores residuales de sulfito de lignina y proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones hidrófobamente modificados, alcoholes de polivinilo (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokolan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilaminas (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y copolímeros de los mismos.

15 Los ejemplos de espesantes (es decir, compuestos que imparten una capacidad de flujo modificada a las formulaciones, es decir, alta viscosidad bajo condiciones estáticas y baja viscosidad durante la agitación) son polisacáridos y arcillas orgánicas e inorgánicas tales como goma Xantano (Kelzan®, CP Kelco, USA), Rhodopol® 23, (Rhodia, Francia), Veegum® R.T. Vanderbilt, USA) o Attclay® (Engelhard Corp., NJ, USA). Puede agregarse bactericidas para la conservación y estabilización de la formulación. Los ejemplos de bactericidas adecuados son los basados en diclorofeno y bencilalcohol hemi formal (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® de Rohm & Haas) y derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Los ejemplos de agentes anticongelantes adecuados son etileno glicol, propileno glicol, urea y glicerina. Los ejemplos de agentes anticongelantes adecuados son emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SER, Wacker, Alemania o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos, y mezclas de los mismos. Los colorantes adecuados son pigmentos de baja solubilidad en agua y tintes solubles en agua. Los ejemplos a mencionar y las designación son rodamina B, pigmento rojo C.I. 112, rojo disolvente C.I. 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento pardo 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108. Los ejemplos para pegajosificantes o aglomerantes son polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos y éteres de celulosa (Tylose®, Shin-Etsu, Japón).

20 Los polvos, materiales para esparcido y polvos finos pueden prepararse mediante mezclado o moliendo simultáneamente los compuestos de los compuestos activos respectivos presentes en las composiciones de la invención y, en casos apropiados, con substancias activas adicionales, con al menos un vehículo sólido. Los gránulos, por ejemplo, gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, pueden prepararse mezclando las substancias activas con vehículos sólidos. Los ejemplos de vehículos sólidos son tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, attaclay, piedra caliza, cal, yeso, arcilla rojiza, loes, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato cálcico, sulfato magnésico, óxido de magnesio, minerales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas, y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros vehículos sólidos.

25 Los ejemplos para tipos de formulación son:

1. Tipos de composición para dilución con agua

i) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

Se disuelven 10 partes en peso de substancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en 90 partes en peso de agua o en un disolvente soluble en agua. Como una alternativa, se agregan agentes humectantes u otros compuestos auxiliares. La substancia activa se disuelve tras dilución con agua. De esta forma, se obtiene una formulación que tiene un contenido del 10% en peso de la substancia activa.

ii) Concentrados dispersables (DC)

Se disuelven 20 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en 70 partes de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo polivinilpirrolidona. La dilución con agua proporciona una dispersión. El contenido en sustancia activa es del 20% en peso.

5 iii) Concentrados emulsificables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en 75 partes de xileno con adición de dodecilmencenosulfonato cálcico y etoxilato de aceite de ricino (5 partes en peso en cada caso). La dilución con agua proporciona una emulsión. La composición tiene un contenido en sustancia activa del 15% en peso.

10 iv) Emulsiones (EW, EO, ES)

Se disuelven 25 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en 35 partes de xileno con adición de dodecilmencenosulfonato cálcico y etoxilato de aceite de ricino (5 partes en peso en cada caso). Esta composición se introduce en 30 partes en peso de agua mediante una máquina emulsificadora (Ultraturrax) y se forma una emulsión homogénea. La dilución con agua proporciona una emulsión. La composición tiene un contenido en sustancia activa del 25% en peso.

15

v) Suspensiones (SC, OD, FS)

En un molino de bolas agitadas, se pulverizan 20 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) con adición de 10 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico, para obtener una suspensión de sustancia activa fina. La dilución con agua proporciona una suspensión estable de la sustancia activa. El contenido en sustancia activa en la composición es del 20% en peso.

20

vi) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)

Se muelen finamente 50 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) con adición de 50 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y se preparan en forma de gránulos dispersables en agua o solubles en agua mediante dispositivos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado). La dilución con agua proporciona una dispersión o solución estable de la sustancia activa. La composición tiene un contenido en sustancia activa del 50% en peso.

25

30 vii) Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

Se muelen 75 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en un molino rotor-estator con adición de 25 partes en peso de dispersantes, agentes humectantes y gel de sílice. La dilución con agua proporciona una dispersión o solución estable de la sustancia activa. El contenido en sustancia activa es del 75% en peso.

30

35 viii) Gel (GF)

En un molino de bolas agitado, se pulverizan 20 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) con adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de humectadores de agentes gelificantes y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico para dar una suspensión fina de la sustancia activa. La dilución con agua proporciona una suspensión estable de la sustancia activa, mediante la cual se obtiene una composición con 20% (p/p) de sustancia activa.

40

2. Tipos de composiciones a aplicar sin diluir

ix) Polvos espolvoreables (DP, DS)

Se muelen finamente 5 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) y se mezcla íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto proporciona una composición espolvoreable que tiene un contenido en sustancia activa del 5% en peso.

45

x) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

Se muelen finamente 0,5 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) y se asocian con 99,5 partes en peso de vehículos. Los procedimientos usuales son extrusión, secado por pulverización o el lecho fluidizado. Esto proporciona gránulos para aplicar sin diluir que tienen un contenido en sustancia activa del 0,5% en peso.

50

xi) Soluciones ULV (UL)

Se disuelven 10 partes en peso de sustancia activa (por ejemplo, Insecticida A) en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. Esto proporciona una composición a aplicar sin diluir que tiene un contenido en sustancia activa del 10% en peso.

5 Las formulaciones agroquímicas comprenden generalmente entre 0,01 y 95%, preferiblemente entre 0,1 y 90%, lo más preferiblemente entre 0,5 y 90%, en peso de sustancias activas. El Insecticida A se emplea en una pureza de desde 90% hasta 100%, preferiblemente desde 95% hasta 100% (de acuerdo con el espectro RMN).

10 La composición de la invención puede usarse como tal o en la forma de sus formulaciones agroquímicas, por ejemplo, en la forma de soluciones directamente pulverizables, polvos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas, productos espolvoreables, materiales para esparcido, o gránulos, mediante procedimientos de pulverización, atomización, espolvoreado, esparcido, aplicación con brocha, inmersión o vertido. Las formas de aplicación dependen totalmente de los fines deseados; en cada caso, está destinado a asegurar la distribución lo más fina posible de los compuestos presentes en las composiciones de la invención.

15 Las formas de aplicación acuosas pueden prepararse a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones en aceite) mediante la adición de agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones en aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o disolvente, pueden homogeneizarse en agua mediante un humectador, pegajosificador, dispersante o emulsificador. Como alternativa, es posible preparar concentrados compuestos de sustancia activa, humidificador, pegajosificador, dispersante o emulsificador y, en los casos apropiados, disolvente o aceite, y dichos concentrados son adecuados para dilución con agua.

20 Las concentraciones de sustancia activa en las preparaciones listas para usar pueden variar dentro de intervalos relativamente amplios. En general, son desde 0,0001 hasta 10%, preferiblemente desde 0,001 hasta 1% en peso de los compuestos de las composiciones de la invención.

25 Los compuestos de las composiciones de la invención pueden usarse igualmente con éxito en los procedimientos de ultra bajo volumen (ULV), siendo posible aplicar composiciones que comprenden por encima del 95% en peso de sustancia activa, o incluso aplicar la sustancia activa sin aditivos.

Pueden agregarse varios tipos de aceites, humectadores, adyuvantes, herbicidas, fungicidas, otros pesticidas, o bactericidas a los compuestos activos, en caso apropiado, no hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla para tanque). Estos agentes pueden mezclarse con los compuestos de la composición de la invención en una relación en peso de 1:100 hasta 100:1, preferiblemente 1:10 hasta 10:1.

30 Las composiciones de esta invención pueden contener igualmente fertilizantes tales como nitrato amónico, urea, potasa, y superfosfato, fitotóxicos y reguladores del crecimiento de plantas y protectores. Estos pueden usarse de manera secuencial o en combinación con las composiciones anteriormente descritas, agregándose, en caso apropiado, igualmente únicamente de manera inmediata antes del uso (mezcla para tanque). Por ejemplo, la planta(s) puede pulverizarse con una composición de esta invención o bien antes o bien después de ser tratada con los fertilizantes.

35 Los compuestos de las composiciones de la invención pueden usarse individualmente o mezclarse previamente parcialmente o completamente con otro para preparar la composición de acuerdo con la invención. Igualmente, es posible empaquetarlos y usarse posteriormente como composición de combinación, tal como un kit de partes. En una realización de la invención, un kit de partes comprende, como componentes separados, a) el pesticida, y b) el adyuvante, para uso combinado. Los kits pueden incluir uno o más, incluyendo la totalidad, de los componentes que pueden usarse para preparar una composición agroquímica sujeta. En aquellas realizaciones en las que se proporcionan más de dos componentes en un kit, los componentes pueden previamente combinarse conjuntamente y, como tales, empaquetarse en un único envase tal como un vial, botella, lata, bolsa, saco o frasco. En otras realizaciones, dos o más componentes de un kit pueden empaquetarse por separado, es decir, no pre-formulados. Como tales, los kits pueden incluir uno o más envases separados tales como viales, botellas, latas, bolsas, sacos o frascos, conteniendo cada envase un componente separado para una composición agroquímica. En ambas formas, un componente del kit puede aplicarse por separado de, o conjuntamente con, los otros componentes o como un componente de una composición de combinación de acuerdo con la invención, para la preparación de la composición de acuerdo con la invención.

40 El usuario aplica la composición de acuerdo con la invención usualmente a partir de un dispositivo de predosificación, un pulverizador de mochila, un tanque de pulverización o un avión de pulverización. En este caso, la composición agroquímica está formada con agua y/o tampón a la concentración de aplicación deseada, siendo posible, en los casos apropiados, agregar además compuestos auxiliares, obteniéndose, de esta forma, la composición agroquímica o el licor de pulverización lista para su uso de acuerdo con la invención. Usualmente, se aplican 50 a 500 litros del licor de pulverización listo para su uso por hectárea de área útil agrícola, preferiblemente 100 a 400 litros.

55 La presente invención se refiere además al uso de una composición de acuerdo con la presente invención para la protección de plantas del ataque o infestación por insectos, ácaros o nematodos, que comprende la puesta en

contacto de la planta, o el suelo o el agua en el cual la planta está creciendo, con la composición de la invención en cantidades eficaces pesticidamente.

5 La presente invención se refiere además al uso de una composición de acuerdo con la presente invención para el control de insectos, arácnidos o nematodos, que comprende la puesta en contacto de un insecto, acárido o nematodo o su suplemento alimenticio, hábitat, caldos de cultivo o sus locus con la composición de la invención en cantidades eficaces pesticidamente.

La composición de la invención muestra una acción sobresaliente contra las plagas de animales (por ejemplo, insectos, acáridos o nematodos) de los órdenes siguientes:

10 insectos del orden de los lepidópteros (Lepidópteros), por ejemplo *Agrostis ypsilon*, *Agrostis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmitales*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholita molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula andalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia cierkella*, *Malocosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectonophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthrimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*, *Thaumtopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* y *Zeiraphera canadensis*,

25 escarabajos (Coleópteros), por ejemplo, *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aphthona euphoridae*, *Athous haemorrhoidalis*, *Atomaria linearis*, *Blastophagus piperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Cetonia aurata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus*, *Crioceris asparagi*, *Clenicera ssp.*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica semipunctata*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissorhynchus oryzophilus*, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcaus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllobius pyri*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga sp.*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus granaria*,

35 moscas, mosquitos (Dípteros), por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes albopictus*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Anopheles cricians*, *Anopheles albimanus*, *Anopheles gambiae*, *Anopheles freeborni*, *Anopheles leucosphyrus*, *Anopheles minimus*, *Anopheles quadrimaculatus*, *Calliphora vicina*, *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Crysops discalis*, *Crysops silacea*, *Chrysops atlanticus*, *Cochylomyia hominivorax*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Culicoides furens*, *Culex pipiens*, *Culex nigripalpus*, *Culex quinquefasciatus*, *Culex tarsalis*, *Culiseta inornata*, *Culiseta melanura*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia Antiqua*, *Delia coractata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Dermatobia hominis*, *Fannia canicularis*, *Geomyza tripunctata*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina morsitans*, *Glossina palpalis*, *Glossina fuscipes*, *Glossina tachinoides*, *Heamatobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hippelates spp.*, *Hylemyia platura*, *Hypoderma lineata*, *Leptonops torrens*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifoli*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mansonia titillanus*, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrusovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia corctata*, *Phlebotomus argentipes*, *Psorophora columbiae*, *Psilia rasae*, *Psorophora discolor*, *Prosimilium mixtum*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Sarcophaga haemorrhoidalis*, *Sarcophaga sp.*, *Simulium vittatum*, *Stomoxys calcitrans*, *Tabanus bovinus*, *Tabanus atratus*, *Tabanus lineola*, y *Tabanus similis*, *Tipula oleracea*, y *Tipula paludosa*,

thrips (Tisanópteros), por ejemplo, *Dichromothrips corbetti*, *Dichromothrips ssp.*, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaco*,

55 termitas (Isópteros), por ejemplo, *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Heterotermes aureus*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes virginicus*, *Reticulitermes lucifugus*, *Termes natalensis*, y *Coptotermes formosanus*,

cucarachas /Blattaria-Blattodea), por ejemplo, *Blattella germanica*, *Blattella asahinae*, *Periplaneta americana*, *Periplaneta japonica*, *Periplaneta brunnea*, *Periplaneta fuliginosa*, *Periplaneta australasiae*, y *Blatta orientales*,

- insectos verdaderos (Hemípteros), por ejemplo, *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllipus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis*, *Thyanta perditor*, *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis phabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis pomi*, *Aphis gossypii*, *Aphis grosulariae*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraecola*, *Aphis sambici*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Bemisia argentifolii*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicorine brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyalopterus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyriarius*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzus persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*, *Sapphis mala*, *Sapphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitibion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiland*, *Viteus vitifoli*, *Cimex lectularius*, *Cimex hemipterus*, *Reduvius senilis*, *Triatoma* spp., y *Arilus critatus*,
- hormigas, abejas, avispas, hoplocampas (Himenópteros), por ejemplo *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*, *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Crematogaster* spp., *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudínea*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, *Solenopsis richteri*, *Solenopsis xyloni*, *Pogonomyrmex barbatus*, *Pogonomyrmex californicus*, *Pheidole megacephala*, *Dasymutilla occidentalis*, *Bombus* spp., *Vespula squamosa*, *Paravespula vulgaris*, *Paravespula pennsylvanica*, *Paravespula germanica*, *Dolichovespula maculata*, *Vespa crabro*, *Polistes rubiginosa*, *Camponotus floridanus*, y *Linepithema humile*,
- grillos, saltamontes, acrídidos (Ortópteros), por ejemplo, *Acheta domestica*, *Grylotalpa grylotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femurrubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spreatus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Schistocerca amaricana*, *Schistocerca gregaria*, *Dociostaurus maroccanus*, *Tachycines asynamorus*, *Oedaleus senegalensis*, *Zonzero variegatus*, *Hieroplypus daganesis*, *Kraussaria angulifera*, *Calliptamus italicus*, *Chortoicetes terminifera*, y *Locustaria pardalina*,
- Aracnoideos, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Árgidos, Íxidos y Sarcóptidos, tales como *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Amblyomma maculatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Dermacentor andersoni*, *Dermacentor variabilis*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ixodes scapularis*, *Ixodes holocyclus*, *Ixodes pacificus*, *Ornithodoros moubata*, *Ornithodoros hermsi*, *Ornithodoros turicata*, *Ornithonyssus bacoti*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus sanguineus*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, y *Eriophyidae* spp., tales como *Aculus schiechtendali*, *Phyllocoptera oleivora* y *Eriophyes sheldoni*; *Tarsonemidae* spp, tales como *Phytonemus pallidus* y *Polyphagotarsonemus latus*; *Tenuipalpidae* spp., tal como *Brevipalpus phoenicis*; *Tetranychidae* spp., tales como *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri*, y *Oligonychus pratensis*; Araneida, por ejemplo *Latrodectus mactans* y *Loxosceles reclusa*,
- moscas (Sifonápteros), por ejemplo *Clenocephalides felis*, *Clenocephalides canis*, *Xenopsylla pheopis*, *Pulex irritans*, *Tunga penetrans*, y *Nosophyllus fasciatus*,
- lepisma, insecto del fuego (*Tisanuros*), por ejemplo, *Lepisma saccharina* y *Thermofobia domestica*,
- cienpiés (*Chilópodos*), por ejemplo, *Scutigera colepstrata*,
- milpiés (*Diplópodos*), por ejemplo, *Narceus* spp.,
- tijeretas (*Dermápteros*), por ejemplo, *Forficula auricularia*,
- piojos (*Phthiraptera*), por ejemplo, *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Pthirus pubis*, *Haematopinus eurystemus*, *Haematopinus suis*, *Linognathus vituli*, *Bovicola bovis*, *Menopon gallinae*, *Melanacanthus stramineus*, y *Solenopotes capillatus*,
- nematodos parásitos de plantas, tales como nematodos de nudos de raíces, *Meloidogyne arenaria*, *Meloidogyne chitwood*, *Meloidogyne exigua*, *Meloidogyne hapia*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica* y otras especies *Meloidogyne*; nematodos quiste, *Globodera rostochiensis*, *Globodera pallida*, *Globodera tabacum* y otras especies *Globodera*, *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, y otras especies *Heterodera*; nematodos de agallas de semillas, *Anguina funesta*, *Anguina tritici* y otras especies *Anguina*; nematodos de tallo y foliares, *Aphelenchoides besseyi*, *Aphelenchoides fragariae*, *Aphelenchoides rizemabosi* y otras especies *Aphelenchoides*; nematodos de aguijón, *Belonolaimus longicaudatus*, y otras especies *Belonolaimus*; nematodos del pino, *Bursaphelenchus xylophilus* y otras especies

5 Bursaphelenchus; nematodos de anillo, especies Criconema, especies Criconemella, especies Criconemoides, y especies Mesocriconema; nematodos del tallo y bulbo, Dytlenchus destructor, Dytlenchus dipsaci, Dytlenchus myceliophagus y otras especies Dytlenchus; nematodos de punzón, especies Dolichodonus; nematodos de espiral, Helicotylenchus dihysters, Helicotylenchus multicinctus y otras especies Helicotylenchus, Rotylenchus robustus y otras especies Rotylenchus; nematodos de vaina, especies Hemicycliophora y especies Hemicriconemoides; especies Hirshmanniella; nematodos de lanza, Hopoplaimus columbus, Hopoplaimus galeatus y otras especies Hopoplaimus; nematodos de nudos de raíces falsos, Nacobbus aberrans y otras especies Nacobbus; nematodos de aguja, Longidorus elongates y otras especies Longidorus; nematodos de alfiler, especies Paratylenchus; nematodos de lesión, Pratylenchus brachyurus, Pratylenchus coffeae, Pratylenchus curvatus, Pratylenchus goodeyi, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus scribneri, Pratylenchus vulnus, Pratylenchus zaeae y otras especies Pratylenchus; Radinaphelenchus cocophilus y otras especies Radinaphelenchus; nematodos horadores, especies Radopholus similis y otras especies Radopholus; nematodos reniformes, Rotylenchulus reniformis y otras especies Rotylenchus; especies Scutellonema; nematodos de raíz gruesa, Trichodorus primitivus y otras especies Trichodorus; Paratrachodorus minor y otras especies Paratrachodorus; nematodos achaparrados, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius y otras especies Tylenchorhynchus y especies Merlinius; nematodos cítricos, Tylenchulus semipenetrans y otras especies Tylenchulus; nematodos daga, Xiphinema americanum, Xiphinema index, Xiphinema diversicaudatum y otras especies Xiphinema; y otras especies de nematodos parásitos de plantas.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden aplicarse a todas y cada una de las fases de desarrollo de las plagas, tales como huevos, larvas, pupas, y adultos. Las plagas pueden controlarse mediante la puesta en contacto de la plaga diana, de su suministro alimentario, hábitat, medio de cultivo o su locus con una cantidad eficaz pesticidamente de las composiciones de la invención. "Locus" significa una planta, material de propagación de planta (preferiblemente semilla), suelo, área, material o medio ambiente en el cual una plaga está creciendo o puede crecer.

25 En general, "cantidad eficaz pesticidamente" significa la cantidad de las composiciones de la invención necesaria para lograr un efecto observable sobre el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retardo, prevención, y retirada, destrucción, o disminución de cualquier otra forma de la incidencia y actividad de la plaga animal. La cantidad eficaz pesticidamente pueden variar para las diversas composiciones usadas en la invención. Una cantidad eficaz pesticidamente de las composiciones variará igualmente de acuerdo con las condiciones prevalentes, tales como efecto pesticida deseado y duración, tiempo atmosférico, especies diana, locus, modo de aplicación, y similares.

30 Las composiciones de la invención se emplean para el tratamiento de la plaga animal o las plantas, materiales de propagación de plantas (preferiblemente semillas), materiales o el suelo a proteger del ataque pesticida con una cantidad eficaz pesticidamente de los compuestos activos. La aplicación puede llevarse a cabo tanto antes como después de la infección de los materiales, plantas o materiales de propagación de plantas (preferiblemente semillas) por las plagas.

35 Preferiblemente, las composiciones de la invención se emplean para el tratamiento de las plagas animales o las plantas o el suelo a proteger del ataque pesticida vía aplicación foliar con una cantidad eficaz pesticidamente de los compuestos activos. Igualmente en la presente invención, la aplicación puede llevarse a cabo tanto antes como después de la infección de las plantas por las plagas.

40 En el uso de la composición de la invención para combatir las plagas animales (insectos, acáridos o nematodos) dependiendo del tipo de compuesto y del efecto deseado, las proporciones de aplicación de las composiciones de acuerdo con la invención son desde 0,1 g/ha hasta 10.000 g/ha, preferiblemente 1 g/ha hasta 5.000 g/ha, más preferiblemente desde 20 hasta 1.000 g/ha, lo más preferiblemente desde 10 hasta 750 g/ha, en particular desde 10 hasta 500 g/ha.

45 En el contexto de la presente invención, el termino planta se refiere a la planta entera, a una parte de la planta o al material de propagación de la planta.

50 Las plantas así como el material de propagación de dichas plantas, que puede tratarse con las composiciones de la invención, incluye todas las plantas modificadas genéticamente o plantas transgénicas, por ejemplo, cultivos que toleran la acción de herbicidas o fungicidas o insecticidas a causa de la selección, incluyendo procedimientos de ingeniería genética, o plantas que tienen características modificadas en comparación con plantas existentes, que pueden generarse, por ejemplo, mediante procedimientos de selección tradicionales y/o la generación de mutantes, o mediante procedimientos recombinantes.

55 Por ejemplo, las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse (como tratamiento de semillas, tratamiento por pulverización, en surcos o por cualquier otro medio) igualmente a plantas que han sido modificadas mediante selección, mutagénesis o ingeniería genética, incluyendo pero sin limitarse a ellos, a productos de biotecnología agrícola en el mercado o en desarrollo (cf. <http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri-products.asp>). Las plantas modificadas genéticamente son plantas, cuyo material genético ha sido modificado mediante el uso de técni-

cas de ADN recombinante que, bajo circunstancias naturales, no podrían fácilmente obtenerse mediante selección cruzada, mutaciones o recombinación natural. Típicamente, uno o más genes han sido integrados dentro del material genético de una planta modificada genéticamente con el fin de mejorar ciertas propiedades de la planta. Dichas modificaciones genéticas incluyen igualmente, pero sin limitarse a ellas, la modificación post-transicional de proteína(s), oligo- o polipéptidos, por ejemplo, mediante glicosilación o adiciones polímeras tales como restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos PEG.

Las plantas que han sido modificadas mediante selección, mutagénesis o ingeniería genética, por ejemplo, se han vuelto tolerantes a aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores hidroxifenilpiruvato dihidrogenasa (HPPD); inhibidores acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonil ureas (véanse, por ejemplo, Patentes EE.UU. 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/26390, WO 97/41218, WO 98/02526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073) o imidazolinonas (véanse, por ejemplo, Patentes EE.UU. 6.222.100, WO 01/82685, WO 00/026390, WO 97/41218, WO 98/002526, WO 98/02527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/014357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), inhibidores enolpiruvilshikimato-3-fosfato sintasa (EPSPS), tal como glifosato (véase, por ejemplo, Patente WO 92/00377); inhibidores glutamino sintetasa (GS), tal como glufosinato (véanse, por ejemplo, Patentes EP-A 242 236, EP-A 242 246) o herbicidas oxinilo (véase, por ejemplo, Patente EE.UU. 5.559.024) como un resultado de procedimientos convencionales de selección o de ingeniería genética. Diversas plantas cultivadas se han vuelto tolerantes a herbicidas mediante procedimientos convencionales de selección (mutagénesis), por ejemplo, la nabina de verano Clearfield® (Canola, BASF, SE, Alemania) se ha vuelto tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, imazamox. Los procedimientos de ingeniería genética se han usado para volver a plantas cultivadas, tales como soja, algodón, maíz, remolachas y nabina, tolerantes a herbicidas tales como glifosato y glufosinato, algunos de los cuales se encuentran comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales de RoundupReady® (tolerante a glifosatos, Monsanto, USA) y LibertyLink® (tolerante a glifosatos, Bayer CropScience, Alemania).

Además, existen igualmente plantas protegidas mediante el uso de técnicas recombinantes capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente las conocidas a partir del género bacteriano *Bacillus*, particularmente del *Bacillus thuringiensis*, tales como δ -endotoxinas, por ejemplo, CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIA, CryIIIB(b) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de bacterias colonizantes de nematodos, por ejemplo, *Photorhabdus* spp. o *Xenorhabdus* spp.; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpiones, toxinas de arácnidos, toxinas de avispas, u otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de *Streptomicetos*, lectinas de plantas, tales como lectinas del guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteínaasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivantes de ribosomas (RIP), tales como ricino, maíz-RIP, abrina, luffina, saporina o brodina; enzimas del metabolismo de esteroides, tales como 3-hidroxiesteroide oxidasa, ecdiesteroide-IDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasas, inhibidores de ecdisoma o HMG-CoA-reductasa; bloqueadores del canal de iones, tales como bloqueadores de canales de sodio o potasio; esterasa de hormona juvenil; receptores de hormonas diuréticas (receptores de helicoquinina); estilben sintasa, bibencil sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención, estas proteínas insecticidas o toxinas han de ser entendidas expresamente también como pre-toxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o de cualquier otra forma modificadas. Las proteínas híbridas están caracterizadas por una nueva combinación de dominios de proteínas (véase, por ejemplo, Patente WO 02/015701). Ejemplos adicionales de dichas toxinas o plantas modificadas genéticamente capaces de sintetizar dichas toxinas, se divulgan, por ejemplo, en las Patentes EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los procedimientos para la producción de dichas plantas modificadas genéticamente son generalmente conocidos por las personas expertas en la técnica y se encuentran descritos, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas modificadas genéticamente imparten a las plantas que producen estas proteínas tolerancia a plagas perjudiciales procedentes de todos los grupos taxonómicos de artrópodos, especialmente escarabajos (Coleópteros), insectos de dos alas (Dípteros), y polillas (Lepidópteros) y a nematodos (Nematodos). Las plantas modificadas genéticamente capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas están descritas, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas, y algunas de las cuales se encuentran comercialmente disponibles, tales como YieldGard® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab), YielGard® Plus (cultivares de maíz que producen las toxinas Cry1Ab y Cry3B1), Starlink® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry9c), Herculex® RW (cultivares de maíz que producen las toxinas Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfotricin-A-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Boligard® I (cultivares de algodón que produce la toxina Cry1Ac), Boligard® II (cultivares de algodón que producen las toxinas Cry1Ac y CryAb2); VIPCOT® (cultivares de algodón que produce una toxina VIP); NewLeaf® (cultivares de patata que producen la toxina Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, KnockOut®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo, Agrisure® CB) y Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Francia (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Francia (cultivares de maíz que producen una versión modificada de la toxina Cry3A, véase, Patente WO 03/018810), MON 863 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (cultivares de maíz que producen la toxina Cry3Bb1), IPC 531 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (cultivares de algodón que producen una versión modificada de la toxina Cry1Ac) y 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1F y la enzima PAT).

Además, existen igualmente plantas protegidas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para incrementar la resistencia o la tolerancia de estas plantas a patógenos bacterianos, víricos o fúngicos. Los ejemplos de dichas proteínas son las denominadas "proteínas relacionadas con la patogénesis" (proteínas PR, véase, por ejemplo, la Patente EP-A 392 225), genes de resistencia a enfermedades de plantas (por ejemplo, cultivares de patata, que expresan genes de resistencia que actúan contra la *Phytophthora infestans* obtenidos de la patata salvaje mejicana *Solanum bulbocastanum*) o T4-lisozima (por ejemplo, cultivares de patata capaces de sintetizar estas proteínas con resistencia incrementada contra bacterias tales como *Erwinia amylovora*). Los procedimientos para la producción de dichas plantas modificadas genéticamente son generalmente conocidos por las personas expertas en la técnica y están descritos, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas.

Además, existen igualmente plantas protegidas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para incrementar la productividad (por ejemplo, producción de biomasa, rendimiento del grano, contenido en almidón, contenido en aceite o contenido en proteína), tolerancia a la sequía, salinidad u otros factores medioambientales limitantes del crecimiento o tolerancia a plagas y patógenos fúngicos, bacterianos o víricos de dichas plantas.

Además, existen igualmente plantas protegidas que contienen mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo, cultivos de aceite que producen ácidos grasos con omega-3 de cadena larga o ácidos grasos omega-9 insaturados promotores de salud (por ejemplo, nabina Nexera[®], DOW Agro Sciences, Canada).

Además, existen igualmente plantas protegidas que contienen mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materia prima, por ejemplo, patatas que producen cantidades incrementadas de amilopectina (por ejemplo, patata Amflora[®], BASF SE, Alemania).

La composición de la invención son eficaces tanto mediante contacto (vía suelo, vidrio, pared, mosquitero, alfombra, partes de planta, o partes de animales), como ingestión (cebo, o parte de planta) y mediante trofolaxis y transferencia.

Los procedimientos de aplicación preferidos son dentro de masas de agua, vía suelo, fisuras y grietas, pastos, apliados de abono, sumideros, dentro de agua, sobre el suelo, pared, o mediante aplicación por pulverización del perímetros y cebo.

De acuerdo con otra realización referida de la invención, para uso contra plagas no fitopatógenas tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, langostas, o cucarachas, la composición de la invención se prepara dentro de una preparación de cebo.

El cebo puede ser un líquido, un sólido o una preparación semisólida (por ejemplo, un gel). El cebo usado en la composición es un producto que es suficientemente atractivo para incitar a insectos tales como hormigas, termitas, avispas, moscas, mosquitos, grillos, etc., o cucarachas para comerlo. Este atrayente puede elegirse entre estimulantes alimenticios o para y/o feromonas sexuales fácilmente conocidas en la técnica.

Los procedimientos para controlar enfermedades infecciosas transmitidas por insectos no fitopatógenos (por ejemplo, malaria, dengue y fiebre amarilla, filariasis infática, y leishmaniasis) con las composiciones de la invención y sus composiciones respectivas, comprenden igualmente el tratamiento de superficies de cabañas o casas, pulverización del aire e impregnación de cortinas, pabellones, prendas de vestir, mosquiteros, trampas para moscas tsetsé o similares. Las composiciones insecticidas para aplicación a fibras, tejidos, géneros de punto, artículos no tejidos, material de mallas u hojas y lienzos encerados, comprenden, preferiblemente, una composición que incluye las composiciones de la invención, opcionalmente un repelente y al menos un aglomerante.

Las composiciones de la invención pueden usarse para proteger materiales de madera tales como maderos, vallas de madera, travesaños, etc., y edificios tales como casas, dependencias exteriores, fábricas, pero igualmente materiales de construcción, muebles, artículos de cuero, fibras, artículos de vinilo, hilos y cables eléctricos, etc., del ataque de hormigas y/o termitas, y para controlar el que hormigas y termitas sean perjudiciales para cultivos o seres humanos (por ejemplo, cuando las plagas invaden casas e instalaciones públicas).

En el caso del tratamiento de suelos o de aplicación a las plagas de viviendas o nidos, la cantidad de ingrediente activo varía desde 0,0001 hasta 500 g por 100 m², preferiblemente desde 0,001 hasta 20 g por 100 m².

Las proporciones de aplicación usuales en la protección de materiales son, por ejemplo, desde 0,01 g hasta 1000 g de compuesto activo por m² de material tratado, de manera desable desde 0,1 hasta 50 g por m².

Las composiciones insecticidas para uso en la impregnación de materiales contienen típicamente desde 0,001 hasta 95% en peso, preferiblemente desde 0,1 hasta 45% en peso, y más preferiblemente desde 1 hasta 25% en peso de al menos un repelente y/o insecticida.

- 5 Para uso en composiciones para cebos, el contenido típico de ingrediente activo es desde 0,0001% en peso hasta 15% en peso, de manera deseable desde 0,001% en peso hasta 5% en peso de compuesto activo. La composición usada puede comprender igualmente otros aditivos tales como un disolvente del material activo, un agente aromatizante, un agente conservante, un colorante o un agente amargo. Su atractividad puede igualmente potenciarse mediante un color, forma o textura especial.
- Para uso en composiciones para pulverización, el contenido de la composición de los ingredientes activos es desde 0,001 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 0,01 hasta 50% en peso, y lo más preferiblemente desde 0,01 hasta 15% en peso.
- 10 La invención se refiere además al uso de una composición de acuerdo con la invención para la protección de material de propagación de plantas que comprende la puesta en contacto del material de propagación de plantas con una composición de acuerdo con la invención en cantidades eficaces pesticidamente.
- Tal como se ha mencionado en el principio, en una realización preferida de la invención, las composiciones de la invención se usan para la protección de la semilla y las raíces y vástagos de la plántula, preferiblemente las semillas.
- El tratamiento de semillas puede realizarse en el semillero antes la plantación en el campo.
- 15 Para fines de tratamiento de semillas, la relación en peso en la composición de la invención, generalmente depende de las propiedades de los compuestos de las composiciones de la invención.
- Las formulaciones usuales, que son especialmente útiles para tratamiento de semillas, son, por ejemplo:
- A Concentrados solubles (SL, LS)
 - D Emulsiones (EW, EO, ES)
 - 20 E Suspensiones (SC, OD, FS)
 - F Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)
 - G Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, WS)
 - H Formulaciones de gel (GF)
 - I Polvos espolvoreables (DP, DS)
- 25 Estas composiciones pueden aplicarse a materiales de propagación de plantas, particularmente semillas, diluidas o sin diluir. Las composiciones en cuestión proporcionan, después de dilución de dos a diez veces, concentraciones de sustancias activas de desde 0,01 hasta 60% en peso, preferiblemente desde 0,1 hasta 40% en peso, en las preparaciones listas para usar. Las aplicaciones pueden llevarse a cabo antes o durante la siembra.
- 30 Los procedimientos para la aplicación de la composición de la invención y sus composiciones, respectivamente, sobre el material de propagación de la planta, especialmente semillas, son conocidos en la técnica, e incluyen pero sin limitarse a ellos, depuración de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreado de semillas, maceración de semillas, recubrimiento con película de semillas, recubrimiento multicapa de semillas, encrustamiento de semillas, exudamiento de semillas, y peletizado de semillas.
- 35 En una realización preferida, los compuestos o sus composiciones, respectivamente, se aplican sobre el material de propagación de la planta mediante un procedimiento de manera tal que no se induzca la germinación, por ejemplo, mediante depuración, peletizado, recubrimiento y espolvoreado de la semilla.
- En el tratamiento del material de propagación de la planta (preferiblemente semilla), las proporciones de aplicación de la composición de la invención son generalmente para el producto formulado (el cual, usualmente, comprende desde 10 hasta 750 g/l del compuesto(s) activo).
- 40 El uso para la protección de materiales de propagación de plantas, y especialmente la semilla, comprende los que están recubiertos con y/o contienen una composición de la invención tal como se ha definido anteriormente. El material de propagación de la planta (preferiblemente semillas) usualmente comprende las composiciones de la invención en una cantidad de desde 0,1 g hasta 10 kg por 100 kg del material de propagación de la planta (preferiblemente semilla), preferiblemente 0,1 g hasta 1 kg por 100 kg del material de propagación de la planta (preferiblemente semilla).
- 45 La aplicación separada o conjunta de los compuestos de las composiciones de la invención, se lleva a cabo mediante pulverización o espolvoreado de las semillas, plántulas, las plantas o los suelos, antes o después de la siembra de las plantas, o antes o después del brote de las plantas.
- 50 De acuerdo con una variante de aplicación al suelo, un objeto adicional de la invención es el tratamiento en surco, el cual comprende la adición de una formulación sólida o líquida que comprende los compuestos de la invención al

surco abierto, en el cual la semilla ha brotado o, como alternativa, la aplicación de semillas y formulaciones simultáneamente al surco abierto.

5 De acuerdo con la presente invención, la composición puede ser un concentrado en emulsión (también denominado concentrado emulsificable o EC). El concentrado en emulsión comprende, generalmente, al menos 10% en peso, por ejemplo, 10 a 70% en peso, en base al peso del concentrado en emulsión, del adyuvante. Preferiblemente, el EC comprende 0,5 a 30% en peso de Insecticida A, 10 a 70% en peso de adyuvante, y productos auxiliares de formulación hasta 100%, comprendiendo los productos auxiliares de formulación en particular al menos un disolvente orgánico, preferiblemente en cantidades de desde 20 hasta 70% en peso, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

10 En particular, el EC comprende 1 a 15% en peso de Insecticida A, 15 a 60% en peso de adyuvante, 25 a 60% en peso de disolvente orgánico, y opcionalmente además productos auxiliares de formulación hasta 100%, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

15 En realizaciones igualmente preferidas, el EC comprende 0,5 a 30% en peso de Insecticida B, 10 a 70% en peso de adyuvante, y productos auxiliares de formulación hasta 100%, comprendiendo los productos auxiliares de formulación en particular al menos un disolvente orgánico, preferiblemente en cantidades de desde 20 hasta 70% en peso, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso. En particular, el EC comprende 1 a 15% en peso de Insecticida B, 15 a 60% en peso de adyuvante, 25 a 60% en peso de disolvente orgánico, y opcionalmente además productos auxiliares de formulación hasta 100%, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

20 Generalmente, las composiciones de la invención se preparan mediante la puesta en contacto del pesticida y el adyuvante. Usualmente, la puesta en contacto tiene lugar cuando se prepara una formulación agroquímica por medios conocidos. La puesta en contacto de los componentes puede llevarse a cabo mediante equipo convencional a cualquier temperatura, tal como a temperatura ambiente. Los procedimientos de mezclado preferidos son aquellos que se aplican para preparar composiciones agroquímicas.

25 La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una mezcla para tanque acuosa que comprende las etapas de

- a) proporcionar una composición que contiene el pesticida;
- b) proporcionar una composición que contiene el adyuvante; y
- c) la puesta en contacto de las composiciones de las etapas a) y b),

30 en la que la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

Preferiblemente, la composición de la etapa a), es un concentrado en emulsión (EC), concentrado en suspensión (SC), o una mini emulsión (ME). En particular, la composición de la etapa a) es una SC acuosa, la cual comprende el pesticida en forma suspendida.

35 En otra realización particular, la composición de la etapa a) es una ME acuosa, la cual comprende el pesticida en forma emulsificada. Generalmente, la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso del adyuvante.

En una realización preferida, el procedimiento para la preparación de una mezcla para tanque acuosa comprende las etapas de

- a) proporcionar una composición EC, SC o ME que contiene el pesticida;
- b) proporcionar una composición que contiene el adyuvante; y
- 40 c) la puesta en contacto de las composiciones de las etapas a) y b),

en la que la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante y en la que el adyuvante es un concentrado de aceite de protección de cultivo.

La presente invención se refiere además al uso de un adyuvante para incrementar la eficacia del pesticida.

45 Las ventajas de la presente invención son, por ejemplo, que la composición de acuerdo con la invención tiene eficacia insecticida incrementada, y que la eficacia está prolongada.

En una realización preferida, la composición de acuerdo con la invención es un concentrado en emulsión (EC), el cual comprende al menos un alcohol alifático alcoxilado tal como se ha definido anteriormente. La cantidad de alcohol alifático alcoxilado será generalmente de al menos 10% en peso, en base al peso del concentrado en emulsión. Preferiblemente, el EC contiene 0,5 a 30% en peso de Insecticida A, 10 a 70% en peso de alcohol alifático etoxilado, en particular el alcohol de la fórmula (A), y productos auxiliares de formulación hasta el 100%, comprendiendo los

50

productos auxiliares de formulación en particular al menos un disolvente orgánico, preferiblemente en cantidades de desde 20 hasta 70% en peso, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

En particular, el EC comprende 1 a 15% en peso de Insecticida A, 15 a 60% en peso de alcohol etoxilado de la fórmula (A), en la que R^a en particular representa alquilo de C_{12} - C_{22} lineal, o una mezcla de los mismos, R^b en particular representa H o alquilo de C_1 - C_4 (más preferiblemente H), m, n, p preferiblemente representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 2 hasta 5 (más preferiblemente desde 2 hasta 3), x, y, z preferiblemente representan, independientemente entre sí, un número de desde 0 hasta 50, y $x+y+z$ preferiblemente corresponden a un valor de desde 5 hasta 50, más preferiblemente desde 8 hasta 25), 25 a 60% en peso de disolvente orgánico, y además productos auxiliares hasta 100%, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

Igualmente de manera preferible, el EC comprende 0,5 a 30% en peso de Insecticida A, 10 a 70% en peso de alcohol alifático etoxilado, en particular el alcohol de la fórmula (A), y productos auxiliares hasta el 100%, comprendiendo los compuestos auxiliares de la formulación en particular al menos un disolvente orgánico, preferiblemente en cantidades de desde 20 hasta 70% en peso, en la que los componentes suman hasta 100% en peso. En particular, el EC comprende 1 hasta 15% en peso de Insecticida B, 15 a 60% en peso de alcohol etoxilado de la fórmula (A), en la que R^a en particular representa alquilo de C_{12} - C_{22} lineal, o una mezcla de los mismos, R^b en particular representa H o alquilo de C_1 - C_4 (más preferiblemente H), m, n, p preferiblemente representan, independientemente entre sí, un número entero de desde 2 hasta 5 (más preferiblemente desde 2 hasta 3), x, y, z preferiblemente representan, independientemente entre sí, un número de desde 0 hasta 50, y $x+y+z$ preferiblemente corresponden a un valor de desde 5 hasta 50, más preferiblemente desde 8 hasta 25), 25 a 60% en peso de disolvente orgánico, y además productos auxiliares hasta 100%, en la que todos los componentes suman hasta 100% en peso.

Un procedimiento para la preparación de la composición de la invención que comprende el alcohol alifático etoxilado, comprende la puesta en contacto del pesticida y el alcohol alifático etoxilado. Usualmente, la puesta en contacto tiene lugar cuando se prepara una formulación agroquímica por medios conocidos. La puesta en contacto de los componentes puede llevarse a cabo mediante equipo convencional a cualquier temperatura, tal como a temperatura ambiente. Los procedimientos de mezclado preferidos son aquellos que se aplican para preparar composiciones agroquímicas.

La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de una mezcla para tanque acuosa que comprende las etapas de

- a) proporcionar una composición que contiene el pesticida;
- b) proporcionar una composición que contiene el alcohol alifático etoxilado; y
- c) la puesta en contacto con agua y las composiciones de las etapas a) y b),

en la que la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

La presente invención se refiere igualmente a una formulación pesticida acuosa que comprende un compuesto pesticida de la fórmula I tal como se ha definido anteriormente, en la forma de partículas suspendidas en un líquido acuoso.

En la formulación pesticida acuosa de la presente invención, el compuesto pesticida de la fórmula I está presente en la forma de partículas finas, las cuales están suspendidas en el líquido acuoso. El diámetro de partícula promedio de las partículas finas no excederá generalmente de 10 μm y preferiblemente está dentro del intervalo de 1 a 5 μm , especialmente dentro del intervalo de 1 a 3 μm . El diámetro de partícula promedio tal como se refiere en la presente invención, son los diámetros de partícula promedio en volumen $d(0,5)$ o $d(v, 0,5)$, es decir, 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por encima y 50% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por debajo del valor citado. Por ello, los diámetros de partícula promedio se denominan igualmente "diámetros medios en volumen". Dichos diámetros de partícula promedio pueden determinarse mediante dispersión dinámica de luz (usualmente llevada a cabo sobre suspensiones diluidas que contienen desde 0,01 hasta 1% en peso del ingrediente activo A). Una persona experta está familiarizada con estos procedimientos los cuales están descritos, por ejemplo, por H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Wässrige Polymerdispersionen), Wiley-VCH, Cap. 4.2.1, pág. 40ff, (1999), y la literatura citada en ella; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci., vol. 105, pág. 399, (1965); D. Liige, D. Horn, Colloid Polym. Sci., vol. 269, pág. 704, (1991); y H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys., vol. 94, pág. 6429, (1991). Preferiblemente, las partículas suspendidas tienen un valor d_{90} que no excede de 20 μm , en particular 10 μm , es decir, no más del 10% en volumen de las partículas suspendidas tienen un diámetro que es superior y al menos el 90% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por debajo del valor d_{90} citado. Preferiblemente, las partículas suspendidas tienen un valor d_{10} que no excede de 0,2 μm , en particular 0,3 μm , es decir, no más del 10% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por debajo y al menos el 10% en volumen de las partículas tienen un diámetro que está por encima del valor d_{10} citado.

La cantidad del compuesto pesticida de la fórmula I en la formulación acuosa es del 5 a 30% en peso, en particular 6 a 20% en peso, especialmente 8 a 15% en peso, en base al peso total de la formulación.

El líquido acuoso puede ser agua o mezclas de agua con disolventes orgánicos miscibles en agua, por ejemplo, alcoholes de C₁-C₄, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, terc-butanol o polioles de C₂-C₄ tales como eteno glicol, propileno glicol o glicerol. En el líquido, la cantidad de disolvente generalmente no excederá del 20% en peso, en base a la cantidad de líquido acuoso o del 10% , en base al peso de la formulación.

5 Preferiblemente, la cantidad total de disolvente orgánico en la formulación acuosa no excederá del 10% en peso, en particular 5% en peso, especialmente 1% en peso, en base al peso total de la formulación. La cantidad de agua es del 40 al 88,9%, en particular 55 a 86,5% en peso, especialmente 65 a 82% en peso, en base al peso total de la formulación.

10 Fue sorprendente encontrar que en esta formulación pesticida acuosa particular, el compuesto de la fórmula I está presente en la forma de al menos un material parcialmente cristalino. El al menos material parcialmente cristalino se caracteriza por el hecho de que muestra al menos tres, en particular al menos 4 o al menos 5 o al menos 6 o todos reflejos siguientes, dados en la Tabla siguiente 2, como valores 2θ a espaciamientos d, cuando se analiza el material mediante XRPD (difracción de polvo mediante rayos X) a 25°C.

Tabla 2: Valores 2θ y espaciamientos d de la forma A

Valores 2θ	d [Å]
9,7 ± 0,2°	9,09
10,3 ± 0,2°	8,60
11,3 ± 0,2°	7,80
14,0 ± 0,2°	6,34
15,5 ± 0,2°	5,72
16,4 ± 0,2°	5,40
17,6 ± 0,2°	5,03

15 Esta forma al menos parcialmente cristalina del compuesto de fórmula I se denomina igualmente en adelante en la presente invención como hidrato A o forma Y. Sin desear teorizar, se estima que la formación de hidrato A es debida a la interacción específica del compuesto de fórmula I y el sistema tensioactivo presente en la formulación acuosa. Se estima igualmente que el sistema tensioactivo específico previene la formación y la cristalización del compuesto de fórmula I y, en consecuencia, permite la preparación de una formulación acuosa estable del compuesto de fórmula I.

20 La formulación pesticida acuosa contiene igualmente desde 6 hasta 20% en peso, en particular 8 a 17% en peso, especialmente 9 a 15% en peso, en base al peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO³⁻. Los tensioactivos poliméricos aniónicos adecuados que tienen una pluralidad de grupos SO³⁻ incluyen, pero sin limitarse a ellos:

- 30 i. condensados de ácido arilsulfónico, tales como ácido benceno sulfónico, ácido fenol sulfónico, ácido alquilbenceno sulfónico (por ejemplo, ácido tolueno sulfónico), ácido naftaleno o alquilnaftaleno sulfónico tal como ácido alquilo de C₁-C₁₀naftaleno sulfónico con formaldehído y opcionalmente con urea y las sales de los mismos, por ejemplo, las sales alcalinotérricas, sales alcalinas o sales de amonio;
- ii. lignosulfonatos; y
- 35 iii. homo- y co-polímeros de ácidos sulfónicos etilénicamente insaturados, tales como ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido 2-acriloxietano sulfónico, ácido 2-acriloxi-2-metilpropano sulfónico, ácido estirenosulfónico o ácido vinilsulfónico, opcionalmente en la forma de un copolímero con un monómero monoetilénicamente insaturado, el cual, por ejemplo, está seleccionado entre monómeros de ácido carboxílico de C₃-C₅ monoetilénicamente insaturados tal como ácido acrílico ácido metacrílico, ésteres de alquilo de C₁-C₆ de monómeros de ácido carboxílico de C₃-C₅ monoetilénicamente insaturados tales como acrilatos y metacrilatos de alquilo de C₁-C₆, ésteres de hidroxialquilo de C₂-C₆ de monómeros de ácido carboxílico de C₃-C₅ monoetilénicamente insaturados tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo de C₂-C₆, monómeros vinilaromáticos tales como estireno y monoolefinas de C₂-C₁₂ tales como eteno, propeno, 1-buteno, isobuteno, hexeno, 2-etilhexeno, diisobuteno (mezcla de dímeros de isobuteno), tripropeno, tetrapropeno, triisobuteno, etc.

Preferiblemente, el tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO^{3-} , está seleccionado entre las sales de condensados de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído, sales de condensados de ácido alquilnaftaleno sulfónico y formaldehído, y las sales de co-condensados de ácido naftaleno sulfónico, formaldehído y urea. En una realización particularmente preferida, el tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO^{3-} , es una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído; ejemplos particularmente adecuados son los grados Morwet[®] tales como Morwet[®] D400, D425, D440 o D500 (Akzo Nobel), los grados Tamol[®] NN de BASF SE, Surfaron[®] A 1530 N100 o Surfaron[®] A 1543 N100 (Synthron) y los grados Terperse[®] tales como Terperse[®] 2001, 2020, 2100 ó 2425 de Huntsman.

La formulación pesticida acuosa contiene igualmente desde 0,1 hasta 10% en peso, en particular 0,5 hasta 8% en peso, especialmente 1 hasta 5% en peso, en base al peso total de la formulación, de un tensioactivo no iónico. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen los tensioactivos no iónicos anteriormente mencionados. Se da particular preferencia a los tensioactivos no iónicos poliméricos que tienen al menos un resto polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$), los cuales se denominan igualmente más adelante en la presente invención como polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$). Los ejemplos de polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$) son los copolímeros no iónicos que comprenden unidades de repetición de óxido de etileno y unidades de repetición de óxido de alquileo de $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, en particular copolímeros de bloque que tienen al menos un resto de poli(óxido de etileno) PEO y al menos un resto poliéter PAO obtenido de óxido de alquileo de $\text{C}_3\text{-C}_4$, en particular copolímeros de bloque de polioxitileno-polioxiopropileno. Ejemplos adicionales de polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$) son copolímeros de injerto no iónicos que contienen resto de óxido de polietileno PEO injertado sobre una cadena principal polimérica hidrófila, no iónica.

Entre los polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$) se da preferencia particular a polímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), en particular los polímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), en los que las unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno están dispuestas en forma de bloques.

Entre los polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$) se da preferencia particular a polímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) que tienen un valor HLB (HLB = equilibrio hidrófilo-lipófilo) de al menos 14, en particular al menos 15, por ejemplo, desde 15 hasta 19, en particular desde 15 hasta 19, en particular los polímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), en los que las unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno están dispuestas en forma de bloques. El valor HLB referido en la presente invención es el valor HLB de acuerdo con Griffin (W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 1, pág. 311, (1950); vol. 5, pág. 249, (1954); - véase, igualmente, H.Mollet y otros, *Formulation Technology*, 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001, págs. 70-73 y referencias en él citadas).

Preferencia particular se da a formulaciones acuosas, en las que el tensioactivo no iónico está seleccionado entre el grupo de copolímeros de bloque no iónicos. Estos copolímeros de bloque no iónicos comprenden al menos un resto de poli(óxido de etileno) PEO y al menos un resto poliéter hidrófobo PAO. El resto PAO comprende usualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, en particular 10 a 100 unidades de repetición (promedio en número) obtenidos de óxidos de alquileo de $\text{C}_3\text{-C}_4$, tales como óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido cis- o trans-2,3-butileno u óxido de isobutileno. Preferiblemente, los restos PAO comprenden al menos 50% en peso, y más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades de repetición obtenidas de óxido de propileno. Los restos PEO comprenden usualmente al menos 3, preferiblemente al menos 5, y más preferiblemente al menos 10 unidades de repetición obtenidas de óxido de etileno (promedio en número). La relación en peso de restos PEO y restos PAO (PEO:PAO) varía usualmente desde 1:10 hasta 10:1, preferiblemente desde 1:2 hasta 5:1, más preferiblemente desde 1:1 hasta 4:1, y en particular desde 1,1:1 hasta 3:1. Los preferidos son aquellos que tienen un peso molecular promedio en número M_N que varía desde más de 1.000 hasta 10.000 Dalton, preferiblemente desde 1.100 hasta 30.000 Dalton, más preferiblemente desde 1.200 hasta 20.000 Dalton. En general, los restos PEO y los restos PAO constituyen al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, por ejemplo, 90 a 95% en peso, de los tensioactivos de copolímero de bloque no iónicos.

Los copolímeros de bloque adecuados están descritos en la Patente WO 2006/002984, en particular los que tienen las fórmulas P1 a P5 dadas en ella. Los tensioactivos de copolímero de bloque no iónicos de la misma se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales de Pluronic[®], tales como Pluronic[®] P 65, P 84, P 103, P 105, P 123 y Pluronic[®] L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121, Pluraflo[®], tales como Pluraflo[®] L 860, L1030 y L1060; Pluriol[®], tal como Pluriol[®] WSB-125, Tetronic[®], tales como Tetronic[®] 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF SE), Agrilan[®] AEC 167 y Agrilan[®] AEC 178 (Akcros Chemicals), Antarox[®] B/484 (Rhodia), Berol[®] 370 y Berol[®] 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry), Dowfax[®] 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe), Genapol[®] PF (Clariant), Monolan[®], tal como Monolan[®] PB, Monolan[®] PC, Monolan[®] PK (Akcros Chemicals), Panox[®] PE (Pan Asian Chemical Corporation), Symperonic[®], tal como Symperonic[®] PE/L, Symperonic[®] PE/F, Symperonic[®] PE/P, Symperonic[®] PE/T (ICI Surfactants), Tergitol[®] XD, Tergitol[®] XH y Tergitol[®] XJ (Union Carbide), Triton[®] CF-32 (Union Carbide), Teric PE Series (Huntsman) y Witconol[®], tales como Witconol[®] APEB, Witconol[®] NS 500K, y similares. Igualmente, se da preferencia particular a poli(etoxilato-co-propoxilatos) de alcanoles de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, que tienen un peso molecular promedio en número M_N de desde 1.000 a 5.000 Dalton. Los ejemplos particularmente preferidos incluyen Atlox[®] G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol[®] KD, Pluronic[®] P105 y Pluronic[®] WSB-125 y similares.

Los copolímeros de injerto no iónicos preferidos contienen, en forma polimerizada, (i) ésteres de metilo o ésteres de alquilo de C₂-C₃ de monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado de C₃-C₅, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo y (ii) grupos de polióxido de etileno que están unidos o bien vía enlaces éster o bien enlaces éter a la cadena principal polímera. En una realización preferida, la cadena principal de estos copolímeros de injerto contiene, en forma polimerizada, metacrilato de metilo y ésteres de polióxido de etileno de ácido metacrílico, siendo un ejemplo particularmente adecuado Atlox[®] 4913 (Akzo Nobel), y similares.

Las formulaciones acuosas de acuerdo con la invención pueden igualmente comprender aditivos usuales, por ejemplo aditivos modificadores de la viscosidad (espesantes), antiespumantes, bactericidas y agentes anticongelantes. La cantidad de aditivos no excederá generalmente del 5% en peso, en particular 2% en peso del peso total de la composición.

Los espesantes adecuados son compuestos que confieren un comportamiento de flujo pseudoplástico a la formulación, es decir, alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en la fase agitada. A este respecto, puede mencionarse, por ejemplo, espesantes comerciales basados en polisacáridos, tal como Xantham Gum[®] (Kelzan[®] de Kelco; Rhodopol[®] 23 de Rhone Poulenc o Veegum[®] de R.T. Vanderbilt), o filosilicatos los cuales pueden estar hidrofobizados, tal como Attaclay[®] (de Engelhard). Xantham Gum[®] es un espesante preferido.

Los agentes antiespuma adecuados para las dispersiones de acuerdo con la invención son, por ejemplo, emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silkon[®] SER, Wacker o Rhodorsil[®] de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos.

Pueden agregarse bactericidas para estabilizar las composiciones de acuerdo con la invención contra el ataque por microorganismos. Los bactericidas adecuados están basados, por ejemplo, en isotiazolonas tales como los compuestos comercializados bajo las marcas comerciales de Proxel[®] de Avecia (o Arch) o Articide[®] RS de Thor Chemie y Kathon[®] MK de Rohm & Haas.

Las formulaciones de pesticidas acuosos de la presente invención pueden prepararse mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- (i) proporcionar una suspensión del compuesto de fórmula I en una mezcla del líquido acuoso y el tensioactivo;
- (ii) reducir el tamaño de partícula del compuesto de fórmula I presente en la suspensión de la etapa (i) al tamaño de partícula deseado;
- (iii) opcionalmente, agregar otros productos auxiliares de la formulación y líquido acuoso.

Con el fin de preparar la suspensión de la etapa (i), el compuesto pesticida de fórmula I, al menos parte del líquido acuoso y los tensioactivos b) y c) se mezclan en cualquier dispositivo de mezclado convencional que sea capaz de proporcionar suficiente cizallado como para formar la suspensión deseada. Los dispositivos de mezclado adecuados incluyen, en particular, mezcladores de alto cizallado, tales como aparatos Ultra-Turrax, mezcladores estáticos, por ejemplo, sistemas que tienen boquillas de mezclado, molinos de cuentas agitadores, molinos coloidales, molinos de conos y otros homogeneizadores.

En general, la secuencia en la cual se combinan los componentes individuales no es crítica. No obstante, puede ser ventajoso llevar a cabo la etapa (i) mezclando, primeramente, al menos una parte del líquido acuoso y los tensioactivos hasta obtener una mezcla homogénea y, a continuación, agregando el compuesto de fórmula I con cizallado a dicha mezcla homogénea. De esta forma, la etapa (i) proporciona una mezcla de los componentes a), b), c) y d), en la que el compuesto de fórmula I está presente en la forma de partículas sólidas que están dispersadas en la fase homogénea formada por el líquido acuoso y el tensioactivo. Típicamente, la mezcla de los componentes a), b), c) y d) se obtiene a partir de la etapa (i) en la forma de una lechada que tiene un contenido del compuesto de la fórmula I en el intervalo de desde 5 hasta 40% en peso, en particular 6 hasta 30% en peso, especialmente 8 hasta 25% en peso, en base al peso total de la lechada.

En general, el compuesto sólido de la fórmula I que se usa en la preparación de la suspensión de la etapa (i) puede ser amorfo, cristalino o semicristalino y se usa en forma de partículas, por ejemplo, como un polvo, como cristales, como un granulado o como un fundido solidificado pulverizado. Las partículas del compuesto activo sólido pueden ser de forma regular o irregular, por ejemplo, de forma esférica o virtualmente esférica o en la forma de agujas. Generalmente, antes de introducir las en la etapa (i), las partículas de compuesto insecticida sólido tendrán esencialmente dimensiones medias de más de 1 µm, por ejemplo, dentro del intervalo de desde 1,5 hasta 1.000 µm, particularmente desde 2 hasta 100 µm, y más particularmente desde 2,5 hasta 50 µm, determinada mediante dispersión dinámica de luz.

La mezcla obtenida en la etapa (i), es decir, en la forma de una suspensión, es sometida a medios adecuados para reducir el tamaño de partícula de las partículas (i) presentes en la mezcla al tamaño de partícula deseado. La etapa (ii) puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento de desgaste por rozamiento físico, tal como pulverizado,

triturado o molienda, en particular mediante pulverizado en húmedo o molienda en húmedo, incluyendo, por ejemplo, molienda con bolas, molenda con martillo, molienda con chorro, molienda clasificatoria por aire, molienda con agujas, procedimientos de molienda criogénica y similares. Las etapas (i) y (ii) se realizan usualmente, de manera posterior. No obstante, es posible igualmente realizar a cabo estas etapas conjuntamente.

- 5 En una realización preferida de la invención, la etapa (ii) se lleva a cabo mediante molienda con esferas. En particular, se ha encontrado que son adecuados los tamaños de esferas dentro del intervalo de desde 0,05 hasta 5 mm, preferiblemente desde 0,2 hasta 2,5 mm, y lo más particularmente desde 0,5 hasta 1,5 mm. En general, pueden usarse cargas de esferas dentro del intervalo de desde 40 hasta 99%, particularmente desde 70 hasta 97%, y más particularmente desde 65 hasta 95%.
- 10 La etapa (ii) se lleva a cabo en aparatos adecuados para este propósito, en particular aparatos adecuados para procedimientos de pulverizado en húmedo o de molienda en húmedo, según se necesite, mediante la presencia del disolvente b. Dichos aparatos son generalmente conocidos. De acuerdo con ello, la etapa (ii) se lleva a cabo preferiblemente en molinos, tales como molinos de bolas o molinos de esferas, molinos de bolas agitadoras, molinos circulares (molinos de bolas agitadores con sistema de molienda de agujas), molinos de disco, molinos de cámara anular, molinos de cono doble, molinos de rodillo triple, molinos discontinuos, molinos coloidales, y molinos de medios, tales como molinos de arena. Para disipar la energía calorífica introducida durante el procedimiento de molienda, las cámaras de molienda están provistas preferiblemente con sistemas de enfriamiento. Particularmente adecuado es molino de bolas Drais Super-flow DCP SF 12 de DRAISWERKE, INC., 40 Whitney Road, Mahwah, NJ 07430, USA, un Drais Perl Mill PMC de DRAISWERKE, INV., el sistema de molino circulante ZETA de Netzsch-Feinmahltechnik GmbH, el molino de disco de Netsch Feinmahltechnik GmbH, Selb, Alemania, el molino de esferas Eiger Mini 50 de Eiger Machinery, Inc., 888 East Belvidere Rd., Grayslake, IL., 60030, USA, y el molino de esferas DYNO-Mill KDL, de WA Bachofen AG, Suiza.
- 15
20

25 El tiempo requerido para la reducción del tamaño de partícula depende de una manera conocida *per se* del grado deseado de finura o del tamaño de partícula deseado de la partícula de compuesto activo y puede ser determinada por la persona experta en la técnica en experimentos convencionales. Los tiempos de molienda dentro del intervalo de desde 1 hasta 48 horas se ha encontrado que son adecuados, aunque son concebibles igualmente periodos de tiempo superiores. Un tiempo de molienda de 2 a 24 horas es el preferido.

30 Las condiciones de presión y temperatura durante el pulverizado no son generalmente críticas; de acuerdo con ello, por ejemplo, se ha encontrado que la presión atmosférica es adecuada. Las temperaturas, por ejemplo, dentro del intervalo de desde 10°C hasta 100°C se ha encontrado que son adecuadas; las temperatura elegidas son usualmente temperaturas a las cuales el compuesto activo a) está presente como un sólido.

A la formulación acuosa obtenida a partir de la etapa ii, pueden agregarse aditivos de formulación adicionales, por ejemplo, espesantes, opcionalmente conjuntamente con agua/líquido acuoso adicional, si se requiere.

35 La formulación acuosa muestra estabilidad al almacenamiento incrementada, en particular sin ningún incremento o un incremento no significativo en el tamaño de partícula de las partículas suspendidas debido a la no deseable coalescencia de Ostwald.

El hidrato A, tal como se ha definido anteriormente, es un hidrato no estequiométrico, al menos parcialmente cristalino, del compuesto de fórmula I. Se estima que es estable en la formulación pesticida acuosa tal como se ha descrito anteriormente, pero parece ser inestable, en la ausencia del líquido acuoso y de tensioactivo.

40 La forma de hidrato B es un hidrato no estequiométrico del compuesto de fórmula I. El contenido típico en agua está dentro del intervalo de desde 7,5 hasta 9% en peso, y en particular aproximadamente 8,5% en peso, es decir, $8,5 \pm 0,2\%$ en peso. El contenido en agua puede determinarse mediante análisis termogravimétrico (TGA). La forma B muestra desolvatación a una temperatura dentro del intervalo de desde 65 a 70°C, en particular 66 a 68°C, dando como resultado el compuesto amorfo de fórmula I. La forma B es estable a temperatura ambiente en la presencia de licor madre o de agua, pero se convierte lentamente en la forma C descrita anteriormente en la presente invención, cuando el licor madre se elimina o en material amorfo, si la forma B se seca.

45

La forma B puede prepararse mediante técnicas de cristalización convencionales, por ejemplo, mediante cristalización a partir de un disolvente orgánico conteniendo agua, en particular un disolvente orgánico conteniendo agua, la cual es al menos parcialmente miscible (miscibilidad de al menos 20% en peso, a 25°C), o preferiblemente completamente miscible con agua (a 25°C). Los disolventes orgánicos adecuados son alcanoles de C₁-C₄, tales como etanol o isopropanol, acetona, dimetil sulfóxido, acetonitrilo o éteres cíclicos tal como tetrahidrofurano. Para la obtención de la forma B, el contenido de agua en el disolvente orgánico conteniendo agua es desde 20 hasta 90% en peso.

50

La cristalización puede llevarse a cabo mediante técnicas convencionales tales como cristalización por evaporación o cristalización por precipitación. Para la cristalización por precipitación o la cristalización por evaporación, el compuesto de fórmula I se disuelve en el disolvente orgánico acuoso conteniendo agua o en disolvente orgánico seco, seguido de la adición de agua. La cristalización puede efectuarse mediante enfriamiento o mediante adición de agua adicional para reducir la solubilidad del compuesto de fórmula I en el disolvente orgánico conteniendo agua. Como

55

alternativa, la cristalización puede efectuarse mediante la eliminación del disolvente, por ejemplo, mediante evaporación. La adición de cristales de siembra de la forma B ayudará a lograr la conversión cuantitativa del compuesto de fórmula I en la forma B. Preferiblemente, la cristalización por precipitación o la cristalización por evaporación se lleva a cabo a temperaturas dentro del intervalo de desde 0 hasta 60°C, en particular desde 5 hasta 50°C.

- 5 La forma B puede prepararse igualmente mediante cristalización por lechada, la cual comprende el proporcionar una lechada del compuesto de fórmula I en agua o en el disolvente orgánico conteniendo agua. De esta forma, el compuesto sólido de fórmula I se convierte en la forma B. Para el propósito de la cristalización por lechada, puede usarse disolventes orgánicos acuosos o agua. La cantidad de agua en el disolvente usado para la cristalización por lechada puede variar desde 10 hasta 100% en peso. Los disolventes orgánicos adecuados son alcoholes de C₁-C₄,
10 tales como etanol o isopropanol, etileno glicol, glicerol, acetona, dimetil sulfóxido, acetonitrilo o éteres cíclicos tal como tetrahidrofurano. Preferiblemente, la cristalización por lechada se lleva a cabo a temperaturas dentro del intervalo de desde 0 hasta 60°C, en particular desde 5 hasta 50°C. El tiempo requerido para la conversión en la forma B puede variar desde 1 hora hasta 10 días, dependiendo de la temperatura y del disolvente. La conversión en la forma B puede acelerarse ejerciendo cizallamiento mecánico a la lechada, por ejemplo, mediante molienda. La adición de
15 cristales de semilla de forma B ayudará a lograr la conversión cuantitativa del compuesto I en la forma B.

Como un material de partida para la cristalización, puede usarse cualquier forma cristalina o amorfa del compuesto de la fórmula I.

- 20 La forma B es estable a temperatura ambiente cuando está en contacto con disolvente acuoso o agua o a altos grados de humedad, por ejemplo, 90%, pero se convierte lentamente en la forma C descrita anteriormente en la presente invención, cuando se elimina el licor madre o se reduce la humedad. La forma B se convierte lentamente en material amorfo, si la forma B se seca a temperaturas elevadas, por ejemplo, >50°C. La forma B puede proporcionar estabilidad a la formulación superior a las formulaciones acuosas.

- 25 La forma C es un hidrato no estequiométrico adicional del compuesto de fórmula I. El contenido típico en agua está dentro del intervalo de desde 6,5 hasta 8% en peso y, en particular, aproximadamente 7,6% en peso, es decir 7,6 ± 0,2% en peso. El contenido en agua puede determinarse mediante análisis termogravimétrico (TGA). La forma C muestra desolvatación a una temperatura dentro del intervalo de desde 55 hasta 60°C, en particular 56 a 58°C, dando como resultado el compuesto amorfo de fórmula I.

- 30 La forma C puede obtenerse a partir de la forma B mediante la eliminación del licor madre procedente del material cristalino de la forma B y almacenando los sólidos así obtenidos en condiciones ambientes (por ejemplo, 5 a 30°C, humedad de 10 a <90%). La forma C puede obtenerse igualmente como un compuesto intermedio en los experimentos de lechada para la producción de la forma B.

Las figuras y ejemplos siguientes ilustran adicionalmente la presente invención:

Figura 1: Difractograma de polvo mediante rayos X (XRPD) de la Forma A, obtenido a partir del concentrado en suspensión del Ejemplo 1.

- 35 Figura 2: Difractograma de polvo mediante rayos X (XRPD) de la Forma B.

Figura 3: Difractograma de polvo mediante rayos X (XRPD) de la Forma C.

Ejemplos

Materiales de partida:

- 40 Insecticida A: Insecticida de fórmula (I).
Insecticida B: Insecticida de fórmula (II).
Adyvante A: 83% de aceite de petróleo con base parafínica, 17% de éster de ácido graso sorbitano y éster de ácido graso sorbitano polietoxilado, comercialmente disponible como Agridex® de Bayer Crop Science.
45 Adyvante B: Polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileo, poli(óxido de etileno-bloque-óxido de propileno), y como componente menor antiespuma de polioxipropileno oleato butil éter, comercialmente disponible como KinetiC® Molecular Zipping Action de Helena.
Adyvante C: Alcohol de C₁₆-C₁₈ lineal, etoxilado y propoxilado, líquido a temperatura ambiente, poder de humectación por inmersión: >240 s (de acuerdo con la DIN 1772 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l en 2 g/l de carbonato sódico), contenido en agua 5-10% en peso, tensión superficial: 30-35 mN/m (de acuerdo con la DIN 14370 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l), pH en agua de aproximadamente 7.
50

Tensioactivo 1: Sal sódica de un condensado de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído – Morwet® D425 (Akzo Nobel).

Tensioactivo 2: Alquilo de C₁-C₉ éter de polialquileno de C₂-C₃ glicol (M 2900) – Atlox® G5000 (Croda), HLB 17.

5 Tensioactivo 3: Copolímero de injerto de polioxietileno Atlox® 4913, Croda.

Agente anti-

espumante: Desespumador a base de silicona.

Conservante: Acticide MBS (Thor).

Espesante: Goma xantano.

10 Procedimientos analíticos

Los difractogramas de polvo mediante rayos X (XRPD) reportados en la presente invención y representados en las Figuras 1, 2 y 3, se registraron usando un difractómetro Panalytical X'Pert Pro (fabricante: Panalytical) en geometría de reflexión dentro del intervalo de $2\theta = 3^{\circ}$ - 35° C con incrementos de $0,0167^{\circ}$ C usando radiación de Cu-K α (a 25° C). Los valores de 2θ registrados se usaron para calcular los espaciamentos interplanares establecidos d. La intensidad de los picos (eje y: recuentos de intensidad lineal) se representaron frente al ángulo 2θ (eje x en grados 2θ).

15

La DSC se realizó sobre un módulo Mettler Toledo DSC 822e. Las muestras se colocaron en bandejas de aluminio onduladas pero ventiladas. El tamaño de las muestras en cada caso fue de 5 a 10 mg.

El comportamiento térmico se analizó dentro del intervalo de 30 - 250° C. La velocidad de calentamiento fue de 5° C/min. Las muestras se purgaron con una corriente de nitrógeno que fluía a 150 ml/ durante el experimento.

20 Los valores de los puntos de fusión se confirmaron mediante un Mettler Hot Stage en combinación con un microscopio óptico.

Las distribuciones de tamaños de partículas se determinaron usando un Malvern Mastersize 2000.

Ejemplo 1 . Concentrado en suspensión estable

25 Se preparó un concentrado en suspensión estable (SC A) conteniendo la composición siguiente mediante molienda con esferas en húmedo: 9,4% en peso de Insecticida A, 3% en peso de tensioactivo 2, 10% en peso de tensioactivo 1, 0,2% en peso de goma xantano, 0,4% en peso de agente antiespuma, 0,16% en peso de conservante y agua hasta el 100%. El tamaño de partícula medio fue de 1 a 2 μ m.

30 La formulación se preparó como sigue: El Insecticida A, tensioactivo 1, tensioactivo 2, parte del agua, parte del desespumante y del conservante se mezclaron conjuntamente en un recipiente adecuado usando un mezclador de alto cizallado Silverson. A continuación, la mezcla se molió en un molino de esferas con suficiente carga de bolas como para asegurar la efectiva eficiencia de la molienda. La temperatura del cabezal de molido se controló a 5° C. La molienda se interrumpió cuando se obtuvo la distribución de tamaño de partícula deseada (medida con un Malvern Mastersize 2000). Finalmente, se agregaron el espesante y el agente antiespuma remanente a la muestra anterior con agitación para asegurar la homogénea distribución de los componentes.

35 Las muestras de la formulación acuosa así obtenida se almacenaron durante 3 meses a diferentes condiciones de almacenamiento y antes y después se analizaron con respecto al tamaño de partícula de las partículas suspendidas. En la Tabla 3 se resumen los resultados.

Tabla 3: Condiciones de almacenamiento y distribución de tamaño de partícula

Temperatura de almacenamiento ($^{\circ}$ C)	Tamaño de partícula (μ m)		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Inicial	0,741	2,076	6,037
-10	0,716	1,993	5,735
5	0,702	1,977	5,774
Congelación/Descongelación ¹⁾	0,649	1,769	5,045
25	0,663	1,811	5,155

Tabla 3: (Cont.)

Temperatura de almacenamiento (°C)	Tamaño de partícula (µm)		
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
40	0,705	1,824	4,814
54	0,857	2,370	6,072
1) ciclos desde -5°C hasta 30°C cada 24 horas			

5 Se almacenaron dos muestras adicionales a -20°C así como a 60°C durante un mes, respectivamente. La forma del cristal antes/después del almacenamiento se caracterizó mediante XRPD. El difractogramas de polvo mediante rayos X, medido a 25°C y radiación de Cu-K_α, antes de almacenamiento es la representada como Figura 1 y muestra los reflejos siguientes, dados como valores 2θ: 9,7 ± 0,2°, 10,3 ± 0,2°, 11,3 ± 0,2°, 14,0 ± 0,2°, 15,5 ± 0,2°, 16,4 ± 0,2°, 17,6 ± 0,2°. Después del almacenamiento se encontró un XRPD similar con los mismos reflejos, lo que indica que la forma A estuvo presente en la formulación antes y después del almacenamiento.

Ejemplo Comparativo C1

10 Se preparó un concentrado en suspensión estable (SC B) conteniendo la composición siguiente mediante molienda con esferas en húmedo: 9,4% en peso de Insecticida A, 3% en peso de tensioactivo 2, 10% en peso de tensioactivo 3, 0,2% en peso de goma xantano, 0,4% en peso de agente antiespuma, 0,15% en peso de conservante, 10% de urea y agua hasta el 100%. El tamaño de partícula medio (d₅₀) fue de 1 a 2 µm.

15 Después de almacenamiento a 54°C durante dos semanas, se observó un incremento significativo en el tamaño de partícula. El incremento del valor d₅₀ fue superior al 50% del valor inicial.

Ejemplo 2 - Mejora en la eficacia de la formulación SC con adyuvante de mezcla para tanque

20 Se preparó un concentrado en suspensión (SC A) conteniendo la composición siguiente mediante molienda con esferas en húmedo: 9,4% en peso de Insecticida A, 3% en peso de poli(etileno glicol-bloque-propileno glicol), 10% en peso de sal de condensado de naftaleno sulfonato, 0,2% en peso de goma xantano, 0,4% en peso de agente antiespuma, 0,16% en peso de conservante y agua hasta el 100%. El tamaño de partícula medio fue de aproximadamente 1 a 2 µm. El SC A se mezcló antes de aplicación con agua para obtener un mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. A continuación, se agregó Adyuvante A o B a la composición anterior a la concentración deseada. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de Insecticida A 10g/ha, concentración de Adyuvante A o B en la mezcla de pulverización 1% en peso o 0,25% en peso, respectivamente, 0,25% en peso, ó 0,1% en peso, respectivamente.

30 Aplicación por pulverización y ensayo biológico: La aplicación por pulverización se llevó a cabo en una cámara de pulverización con dicha mezcla de pulverización. Se pulverizaron plantas de pimienta, variedad California Wonder, usando un cargador en forma de "U" equipado con tres boquillas que pulverizaron la parte superior e inferior de la superficie de las hojas. Cada tratamiento se repitió por cuadruplicado, representando cada repetición una planta de pimienta. Las plantas de pimienta tratadas se mantuvieron en un invernadero que permitió el paso de la luz UV. A continuación, las plantas se infestaron con áfidos (pulgón verde del melocotonero) a varios intervalos después del tratamiento (2, 7 y 15 días; DAT) Las plantas tratadas que fueron posteriormente infestadas, se mantuvieron en una habitación de mantenimiento a 27°C bajo luz fluorescente constante durante 6 días y, a continuación, se comprobó el tanto por ciento de control comparando el número de áfidos vivos con relación a las plantas de control. En la Tabla 4 se resumen los resultados. Se encontró una mejora significativa en la eficacia para la composición que contenía el adyuvante en comparación con la composición sin adyuvante.

Tabla 4: Control de áfidos [%] con concentrado en suspensión

Adyuvante	2 DAT	7 DAT	15 DAT
-- ^{a)}	49	70	9
1% en peso de Adyuvante A	99	100	99
0,25% en peso de Adyuvante B	68	100	82
a) sin adyuvante			

Ejemplo 3 - Mejora en la eficacia de la formulación EC con adyuvante incorporado

Se preparó un concentrado en emulsión (EC A) conteniendo la composición siguiente: 5,0% en peso de Insecticida A, 6% en peso de sal cálcica de ácido dodecilbenzeno sulfónico, 11,5% en peso de iso-alcohol de C₁₃ etoxilado (tensión superficial 27-29 mN/m de acuerdo con la DIN 53914, a una concentración de 1 g/l a 23°C en agua destilada), 8% en peso de poli(etileno glicol-bloque-propileno glicol), 30% en peso de Adyuvante B, 10,5% en peso de 2-heptanona, y 29% en peso de nafta disolvente aromática pesada (punto de ebullición inicial 240°C). Se preparó un Comp. EC 1 comparativo como EC A, en el cual el Adyuvante B se substituyó por la cantidad correspondiente de nafta disolvente aromática pesada.

El EC A se mezcló antes de aplicación con agua para obtener una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de Insecticida A 10 g/ha. La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. En la Tabla 5 se resumen los resultados. Se encontró que el Adyuvante B mejora significativamente la eficacia de las formulaciones en comparación con formulaciones sin adyuvante B.

Tabla 5: Control de áfidos [%] con concentrado en emulsión

Formulación	2 DAT	7 DAT	15 DAT
Comp. EC 1 ^{a)}	95	95	22
EC A	100	100	100
a) comparativa, no de acuerdo con la invención			

Ejemplo 4 - Mejora en la eficacia de la formulación ME con adyuvante de mezcla para tanque

Se preparó una miniemulsión/microemulsión (ME A) que contenía la composición siguiente a partir de 5,0% en peso de Insecticida A, 6% en peso de sal cálcica de ácido dodecilbenzeno sulfónico, 13% en peso de iso-alcohol de C₁₃ etoxilado (tensión superficial 27-29 mN/m de acuerdo con la DIN 53914, a una concentración de 1 g/l a 23°C en agua destilada), 4% en peso de polímero tribloque de EO/PO/EO, 12% en peso de 2-heptanona, 18% en peso de nafta disolvente aromática pesada (punto de ebullición inicial 240°C), 20% de propileno glicol, 0,02% en peso de ácido cítrico monohidrato, y agua hasta 100% en peso.

La ME A se mezcló antes de aplicación con agua para obtener una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de Insecticida A 10 g/ha, Adyuvante A 1% en peso. La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. En la Tabla 6 se resumen los resultados. Se encontró que el Adyuvante A mejora significativamente la eficacia de la formulación en comparación con formulaciones sin adyuvante A.

Tabla 6: Control de áfidos [%] con miniemulsión

Adyuvante	2 DAT	7 DAT	15 DAT
-- ^{a)}	100	93	73
1% en peso de Adyuvante A	100	100	98
a) comparativa, no de acuerdo con la invención			

Ejemplo 5 - Mejora en la eficacia de la formulación SC con adyuvante de mezcla para tanque

El concentrado en suspensión SC A del Ejemplo 2 se mezcló antes de aplicación con agua para proporcionar una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. A continuación, se agregó el Adyuvante C a la mezcla anterior a la concentración deseada. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de Insecticida A 10 g/ha, concentración de Adyuvante C en la mezcla de pulverización 1% en peso, 0,25% o 0,1% en peso, respectivamente.

Aplicación de la pulverización y ensayo biológico: La aplicación por pulverización se llevó a cabo en una cámara de pulverización con dicha mezcla de pulverización. Se pulverizaron plantas de pimienta, variedad California Wonder, usando un cargador en forma de "U" equipado con tres boquillas que pulverizaron la parte superior e inferior de la superficie de las hojas. Cada tratamiento se repitió por cuadruplicado, representando cada repetición una planta de pimienta. Las plantas de pimienta tratadas se mantuvieron en un invernadero que permitió el paso de la luz UV. A

continuación, las plantas se infestaron con áfidos (pulgón verde del melocotonero) a varios intervalos después del tratamiento (2, 7 y 15 días; DAT) Las plantas tratadas que fueron posteriormente infestadas, se mantuvieron en una habitación de mantenimiento a 27°C bajo luz fluorescente constante durante 6 días y, a continuación, se comprobó el tanto por ciento de control comparando el número de áfidos con relación a las plantas de control.

- 5 En la Tabla 7 se resumen los resultados. Se encontró que el Adyuvante C a todas las concentraciones mejora significativamente la eficacia de la formulación en comparación con formulaciones sin adyuvante C.

Tabla 7: Control de áfidos [%] con SC A

Adyuvante C	2 DAT	7 DAT	15 DAT
-- ^{a)}	49	70	9
1% en peso	90	100	100
0,25% en peso	83	100	99
0,1% en peso	78	100	97
a) sin adyuvante			

Ejemplo 6 - Mejora en la eficacia de la formulación EC con adyuvante incorporado

- 10 Se preparó un concentrado en emulsión (EC B) conteniendo la composición siguiente a partir de 5,0% en peso de Insecticida A, 6% en peso de sal amónica de sulfato de poliarilfenil éter, 11,5% en peso de alcohol alifático etoxilado con un promedio de 5 mol de EO (valor HLB 10-11), 8% en peso de poli(etileno glicol-bloque-propileno glicol), 20% en peso de Adyuvante C, 10,5% en peso de 2-heptanona, y 39% en peso de nafta disolvente aromática pesada (punto de ebullición inicial 240°C). Se preparó una formulación comparativa "Comp. EC 2" como EC B, en el cual el
- 15 Adyuvante C se substituyó por la cantidad correspondiente de nafta disolvente aromática pesada.

- El EC A se mezcló antes de aplicación con agua para obtener una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, 1500 l/ha, respectivamente, proporción de uso de Insecticida A 10 g/ha. La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se
- 20 llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5. En la Tabla 8 se resumen los resultados. Se encontró que el Adyuvante C mejora significativamente la eficacia de la formulación en comparación con formulaciones sin adyuvante C.

Tabla 8: Control de áfidos [%] con concentrado en emulsión

Formulación	2 DAT	7 DAT	15 DAT
Comp. EC 2 (300 l/ha) ^{a)}	95	95	22
EC B (300 l/ha)	99	100	91
Comp. EC 2 (1500 l/ha) ^{a)}	92	76	50
EC B (1500 l/ha)	96	99	85
a) sin adyuvante			

Ejemplo 7 - Mejora en la eficacia de la formulación SC con adyuvante de mezcla para tanque

- 25 Se preparó la mezcla Adyuvante D mezclando 50% en peso de Adyuvante C, 10% en peso de Atplus[®] 300F-SP (de Croda, una mezcla de bajo contenido en humedad de dodecil benceno sulfonato cálcico y trioleato de sorbitano, y ésteres de ácido graso de polioxietileno sorbitano), y 40% en peso de aceite parafínico de bajo peso molecular (CAS 64741-89-5).

- 30 Se preparó la mezcla Adyuvante E mezclando 50% en peso de Adyuvante C, 10% en peso de Atplus[®] 300F-SP y 40% en peso de aceite parafínico de bajo peso molecular (punto de ebullición 270-320°C).

El SC A (procedente del Ejemplo 2) se mezcló antes de aplicación con agua para proporcionar una mezcla de pulverización con la concentración deseada de ingrediente activo. A continuación, se agregó o bien la mezcla adyuvante D o bien la mezcla adyuvante E a la mezcla anterior a la concentración deseada. En este experimento, se usaron las

condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de ingrediente activo 10 g/ha, concentración de mezcla Adyuvante A o B 0,2% en peso.

La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5. En la Tabla 9 se resumen los resultados. Se encontró una mejora significativa de eficacia para las composiciones que contenían los adyuvantes en comparación con la composición sin adyuvante.

Tabla 9: Control de áfidos [%] con SC A

Formulación	2 DAT	7 DAT	15 DAT
SC A ^{a)}	49	70	9
SC A + mezcla Adyuvante D	99	100	100
SC A + mezcla Adyuvante E	100	99	100
a) sin adyuvante			

Ejemplo 8 - Mejora en la eficacia de la formulación SC con adyuvante de mezcla para tanque

Se preparó la mezcla Adyuvante F mezclando 50% en peso de Adyuvante C y 50% en peso de alcoxilato de alcohol graso lineal (humectación 22-32 s, de acuerdo con la EN 1772 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l). La mezcla adyuvante G se preparó mezclando 90% en peso de Adyuvante C y alcoxilato de alcohol graso (el mismo que en la mezcla F). La mezcla Adyuvante H se preparó mezclando 75% en peso de alcoxilato de alcohol A y 25% en peso de alcoxilato de alcohol graso (el mismo que en la mezcla F).

El SC A (del Ejemplo 2) se mezcló antes de aplicación con agua para proporcionar una mezcla de pulverización con la concentración deseada de ingrediente activo. A continuación, se agregó la mezcla Adyuvante F, G, o H a la mezcla anterior a la concentración deseada. En este experimento, se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de ingrediente activo 10 g/ha, concentración de mezcla Adyuvante F, G, o H 0,1% en peso.

La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 5. En la Tabla 10 se resumen los resultados. Se encontró una mejora significativa de eficacia para las composiciones que contenían bajas proporciones de los adyuvantes en comparación con la composición sin adyuvante.

Tabla 10: Control de áfidos [%] con SC A

Formulación	2 DAT	7 DAT	15 DAT
SC A ^{a)}	49	70	9
SC A + mezcla Adyuvante F	100	99	97
SC A + mezcla Adyuvante G	100	99	99
SC A + mezcla Adyuvante H	100	99	100
a) sin adyuvante			

Ejemplo 9 - Mejora en la eficacia de la formulación EC con adyuvante incorporado

Se preparó un concentrado en emulsión (EC C) conteniendo la composición siguiente a partir de 5,5% en peso de Insecticida A, 14% en peso de sal amónica de sulfato de poliarilfenil éter, 18% en peso de poli(etileno glicol-bloque-propileno glicol), 40% en peso de alcoxilato de alcohol graso ramificado (poder de humectación por inmersión 10-100 s de acuerdo con la DIN 1772 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l en 2 g/l de carbonato sódico; tensión superficial: 20-29 mN/m (de acuerdo con la DIN 14370 a temperatura ambiente a una concentración de 1 g/l)), 14% en peso de 2-heptanona, y 19% en peso de nafta disolvente aromática pesada (punto de ebullición inicial 240°C).

Se preparó un Comp. EC 3 comparativo como EC C, en el cual el alcoxilato de alcohol graso ramificado se substituyó por la cantidad correspondiente de nafta disolvente aromática pesada.

El EC C se mezcló antes de aplicación con agua para obtener una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de

uso de Insecticida A 10 g/ha. La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. En la Tabla 11 se resumen los resultados.

Tabla 11: Control de áfidos [%] con concentrado en emulsión

Formulación	2 DAT	7 DAT	15 DAT
Comp. EC 3	95	95	22
EC B ^{a)}	99	100	91
EC C	96	95	35
a) véase Ejemplo 6			

5 **Ejemplo 9 - Mejora en la eficacia de la formulación EC sin adyuvante incorporado**

Se preparó un concentrado en emulsión (EC D) conteniendo la composición siguiente a partir de 5% en peso de Insecticida B, 14% en peso de sal amónica de sulfato de poliarilfenil éter, 8% en peso de poli(etileno glicol-bloque-propileno glicol), 14% en peso de 2-heptanona, y 59% en peso de nafta disolvente aromática pesada (punto de ebullición inicial 240°C).

10 El EC D se mezcló antes de aplicación con agua (comparativa) o con agua conteniendo 0,5% v/v de o bien Adyuvante A o bien Adyuvante C para obtener una mezcla de pulverización con la concentración deseada de Insecticida A. Se usaron las condiciones siguientes: volumen de pulverización 300 l/ha, proporción de uso de Insecticida A 10 g/ha. La aplicación de la pulverización y el ensayo biológico se llevaron a cabo tal como se describe en el Ejemplo 2. En la Tabla 11 se resumen los resultados.

15 Tabla 11: Control de áfidos [%] con concentrado en emulsión

Formulación	Adyuvante	Proporc. de aplic.	1 DAT	7 DAT
EC D ^{a)}	-	0,3 g/ha	10	18
EC D ^{a)}	-	10 g/ha	62	24
EC D	A	0,3 g/ha	68	15
EC D	A	10 g/ha	69	27
EC D	C	0,3 g/ha	100	39
EC D	C	10 g/ha	100	54
a) comparativa				

Ejemplo 10 - Mejora en la eficacia de la forma B mediante experimentos de lechada

20 El compuesto amorfo de fórmula I o el compuesto de fórmula I en la forma de una mezcla de material amorfo y material parcialmente cristalino se suspendieron en agua o en disolvente acuoso tal como se muestra en la Tabla 12 siguiente con agitación. Después del periodo de tiempo mostrado en la Tabla 12, la lechada se filtró y el material resultante se sometió inmediatamente a análisis mediante análisis de difracción de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de Cu-K α . En cada caso, se obtuvo la forma B. En el Ejemplo 10-L, la suspensión se sometió a molienda tal como se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 12

Ejemplo 10	Disolvente	T[°C]	Experimento
A	Agua/tetrahidrofurano (95:5 v/v)	22	Lechada, 6 días
B	Etilenoglicol/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 1 días
C	Acetona/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 7 días

Tabla 12: (Cont.)

Ejemplo 10	Disolvente	T[°C]	Experimento
D	Etilenoglicol/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 1 semana
E	Glicerina/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 1 semana
F	Etilenoglicol/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 5 semanas
G	Glicerina/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 5 semanas
H	Isopropanol/agua (1:1 v/v)	22	Lechada, 1 día
J	Agua	22	Lechada, 1 día
K	Agua	40	Lechada, 1 hora
L	Agua/EtOH (9:1 v/v)	22	Molienda de la lechada, 1 hora
M	Agua/MeOH (3:7 v/v)	22	Lechada, 1 día

5 El hidrato de forma B así obtenido tiene un difractograma de polvo mediante rayos X tal como se muestra en la Figura 2. El XRPD (a 25°C y radiación de Cu-K α) mostró los reflejos siguientes, dados como valores 2 θ : 8,0 \pm 0,2°, 9,5 \pm 0,2°, 10,7 \pm 0,2°, 11,0 \pm 0,2°, 11,2 \pm 0,2°, 11,7 \pm 0,2°, 14,2 \pm 0,2°, 15,6 \pm 0,2°, 16,5 \pm 0,2°, 17,7 \pm 0,2°, 21,5 \pm 0,2°.

Ejemplo 11 – Preparación de la forma B mediante experimentos de precipitación

10 El compuesto de fórmula I en la forma de una mezcla de material amorfo y material parcialmente cristalino se disolvió a 22°C en el disolvente orgánico tal como muestra en la Tabla 13 siguiente, con agitación. A continuación, se agregó agua gota a gota con agitación hasta que se produjo precipitación. El material precipitado se filtró e inmediatamente se sometió a análisis mediante difracción de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de Cu-K α . En cada caso, se obtuvo la forma B.

Tabla 13

Ejemplo 11	Disolvente	T[°C]
A	Isopropanol	22
B	Dimetilsulfóxido	22

Ejemplo 12 – Preparación de la forma C mediante secado de la forma B

15 La forma B obtenida del Ejemplo 11 se dejó durante 18 horas a condiciones ambientales sobre papel de filtro. El material así obtenido se sometió a análisis por difracción de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de Cu-K α . La XRPD así obtenida mostró los reflejos siguientes, dados como valores 2 θ : 7,5 \pm 0,2°, 9,6 \pm 0,2°, 11,0 \pm 0,2°, 11,7 \pm 0,2°, 12,1 \pm 0,2°, 12,5 \pm 0,2°, 15,8 \pm 0,2°, 16,3 \pm 0,2°, 17,4 \pm 0,2°, 19,3 \pm 0,2° y 19,6 \pm 0,2°.

Ejemplo 13 – Preparación de la forma CB mediante experimentos de lechada seguido de secado

20 El compuesto amorfo de fórmula I o el compuesto de fórmula I en la forma de una mezcla de material amorfo y material parcialmente cristalino se suspendió en agua o disolvente acuoso tal como muestra en la Tabla 14 siguiente, con agitación durante al menos 2 días. A continuación, la lechada se filtró y el material resultante se dejó durante 16 horas en condiciones ambiente sobre papel de filtro. El material así obtenido se sometió a análisis mediante difracción de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de Cu-K α . En cada caso, se obtuvo la forma C.

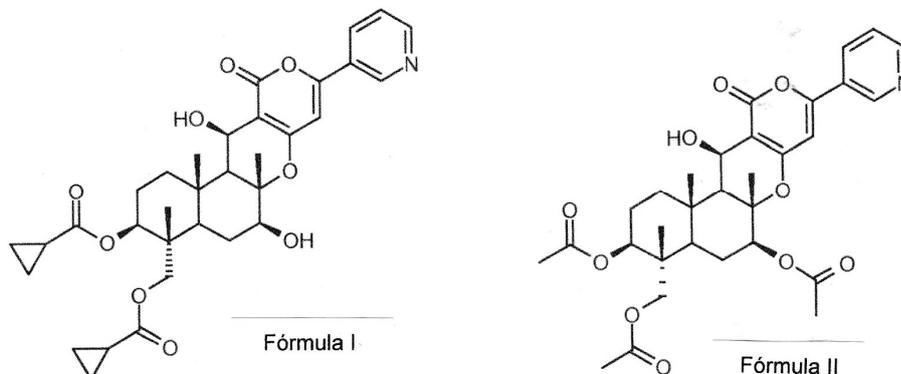
25

Tabla 14

Ejemplo 13	Disolvente	T[°C]
A	Agua	22
B	Agua/tetrahidrofurano (95:5 v/v)	22

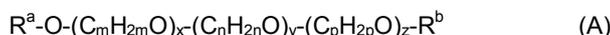
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un pesticida piripiropeno de fórmula I o de fórmula II



y un adyuvante, en la que el adyuvante comprende al menos uno de los adyuvantes siguientes:

- 5 un tensioactivo no iónico, el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, un adyuvante a base de silicona, que comprende un polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileo de C₂-C₄, y un concentrado de aceite para cultivos en el que la composición está en la forma de un concentrado emulsificable que comprende al menos 10% en peso del adyuvante, en base a la composición.
- 10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el adyuvante comprende un tensioactivo no iónico, el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, y que está seleccionado entre ésteres de ácido graso de sorbitano polietoxilado, copolímeros de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) y polidimetilsiloxanos modificados con polióxido de alquileo de C₂-C₄.
- 15 3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el adyuvante comprende un adyuvante a base de silicona, que comprende un polidimetilsiloxano modificado con polióxido de alquileo de C₂-C₄.
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el adyuvante comprende un concentrado de aceite para cultivos.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el concentrado de aceite para cultivos contiene al menos un disolvente hidrocarburo y al menos un tensioactivo no iónico.
- 20 6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el adyuvante comprende un alcohol alifático alcoxiado.
7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el alcoxiado está seleccionado entre alcoxiados de la fórmula (A)



25 en la cual

R^a representa alquilo de C₅-C₃₆, alqueno de C₅-C₃₆ o una mezcla de los mismos;

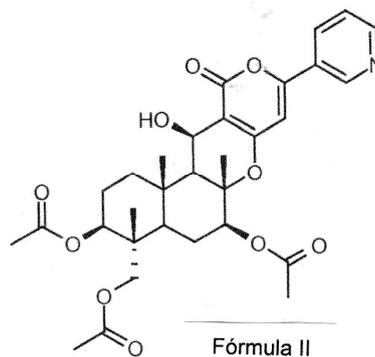
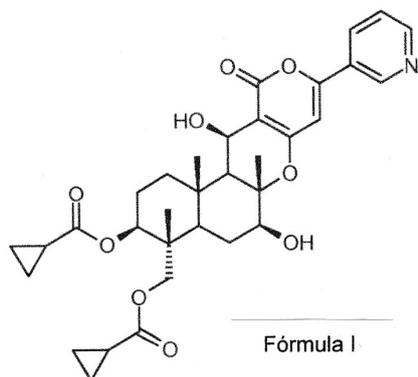
R^b representa H o alquilo de C₁-C₁₂;

m, n, p representan, independientemente entre sí, un número de desde 2 hasta 16;

x, y, z representan, independientemente entre sí, un número de desde 0 hasta 100; y

30 x+y+z corresponden a un valor de desde 1 hasta 100.

8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, que comprende al menos 10% en peso del alcohol alifático etoxilado, en base a la composición.
9. Una composición que comprende un pesticida de piripiropeno de fórmula I o de fórmula II



y un adyuvante, en la que el adyuvante comprende al menos uno de los adyuvantes siguientes:

un tensioactivo no iónico, el cual porta al menos un resto de polióxido de alquileo de C₂-C₄, y

un concentrado de aceite para cultivos,

5 y en la que la composición está en la forma de una mezcla para tanque acuosa, la cual contiene 0,01% a 5% en peso, en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, la cual contiene 0,01% a 5% en peso, en base al peso total de la mezcla para tanque, del concentrado de aceite para cultivos.

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, la cual contiene 0,01% a 5% en peso, en base al peso total de la mezcla para tanque, del alcohol alifático alcoxilado.

12. Un procedimiento de preparación de una mezcla para tanque acuosa de la reivindicación 9 a 11, que comprende las etapas de

a) proporcionar una composición que contiene un pesticida tal como se define en la reivindicación 1;

b) proporcionar una composición que contiene el adyuvante; y

15 c) la puesta en contacto de las composiciones de las etapas a) y b)

en la que la mezcla para tanque contiene 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la mezcla para tanque, del adyuvante.

13. Un uso del adyuvante tal como se define en las reivindicaciones 1 a 7, para incrementar la eficacia del pesticida tal como se define en la reivindicación 1.

20 14. Un kit de partes que comprende, como componentes separados, a) el pesticida tal como se define en la reivindicación 1 ó 2, y b) el adyuvante tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para uso combinado.

15. Una formulación pesticida acuosa que comprende un compuesto pesticida de la fórmula I tal como se define en la reivindicación 1, en la forma de partículas finas suspendidas en un líquido acuoso, la cual comprende

25 a) 5 a 30% en peso, en base al peso total de la formulación, del compuesto pesticida de la fórmula I;

b) 6 a 20% en peso, en base al peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO³⁻;

c) 0,1 a 10% en peso, en base al peso total de la formulación, de al menos un tensioactivo no iónico;

d) 40 a 88,9%, en base al peso total de la formulación, en peso de agua.

30 16. Una formulación pesticida acuosa tal como se define en la reivindicación 15, en la que el diámetro promedio en volumen de las partículas de pesticida es desde 1 hasta 5 µm.

17. Una formulación pesticida acuosa tal como se define en la reivindicación 15 ó 16, en la que el compuesto pesticida está presente en la forma de un material, el cual, en un difractograma de polvo mediante rayos X a 25°C y radiación de Cu-K_α, muestra al menos tres de los reflejos siguientes, dados como valores 2θ: 9,7 ± 0,2°, 10,3 ± 0,2°, 11,3 ± 0,2°, 14,0 ± 0,2°, 15,5 ± 0,2°, 16,4 ± 0,2°, 17,6 ± 0,2°.

35

18. Una formulación pesticida acuosa tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en la que el tensioactivo polimérico aniónico que tiene una pluralidad de grupos SO^{3-} , está seleccionado entre las sales de condensados de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído, sales de condensados de ácido alquilnaftaleno sulfónico y formaldehído y las sales de co-condensados de ácido naftaleno sulfónico, formaldehído y urea.
- 5 19. Una formulación pesticida acuosa tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en la que el tensioactivo no iónico está seleccionado entre polímeros de polióxido de alquileo ($\text{C}_2\text{-C}_4$).
- 10 20. El uso de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 15 a 19, para la protección de plantas del ataque o infestación por insectos, acáridos o nematodos, que comprende la puesta en contacto de la planta, o el suelo o el agua en el cual la planta está creciendo, con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o con una formulación pesticida acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 en cantidades eficaces pesticidamente.
- 15 21. El uso de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 15 a 19, para el control de insectos, acáridos o nematodos, que comprende la puesta en contacto de un insecto, acárido o nematodo o su suministro alimenticio, hábitat, medio de cultivo o sus locus, con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o con una formulación pesticida acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 en cantidades eficaces pesticidamente.
- 20 22. El uso de una composición tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 ó 15 a 19, para la protección del material de propagación de plantas, que comprende la puesta en contacto del material para la propagación de plantas, con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o con una formulación pesticida acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 en cantidades eficaces pesticidamente.

Figura 1:

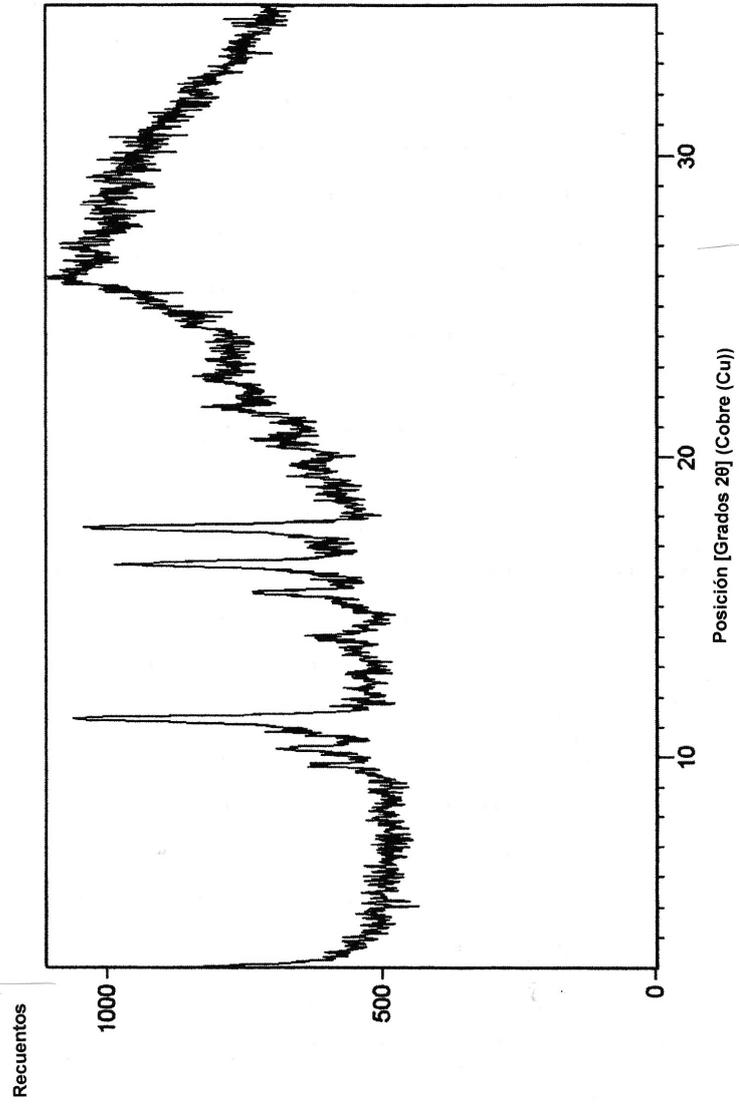


Figura 2:

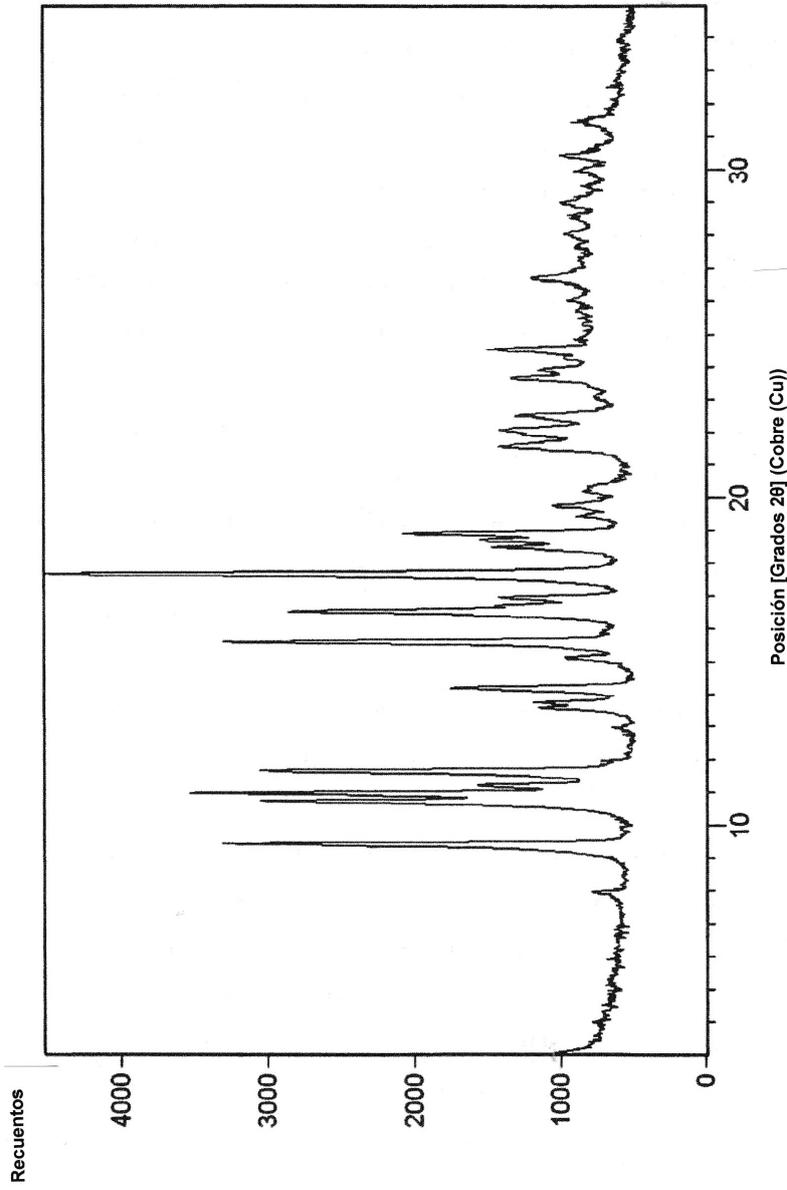


Figura 3:

