

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 137**

51 Int. Cl.:

**A01N 51/00** (2006.01)

**A01N 53/00** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01P 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2006 E 06792313 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 1937074**

54 Título: **Concentrados en suspensión a base de aceite**

30 Prioridad:

**11.10.2005 DE 102005048539**

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

**05.05.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**VERMEER, RONALD y  
EBERHARD, MANUELA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 535 137 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Concentrados en suspensión a base de aceite

La presente invención se refiere a nuevos concentrados en suspensión basados en aceite de principios activos agroquímicos, a un procedimiento de preparación de estas formulaciones y su uso para la aplicación de los principios activos.

Los principios activos agroquímicos sistémicos, en particular insecticidas sistémicos, precisan para desarrollar su efecto biológico una formulación que posibilite que los principios activos se apliquen a la planta/los organismos diana. Habitualmente se formulan, por lo tanto, principios activos agroquímicos sistémicos como concentrado en emulsión (EC), líquido soluble (SL) y/o concentrado en suspensión basado en aceite (OD). En un EC y un SL el principio activo se encuentra en forma disuelta, en una formulación OD como un sólido. En este último caso el efecto biológico se posibilita con la adición de promotores de la penetración. Los principios activos de contacto, por ejemplo piretroides, se formulan preferentemente como EC, sobre todo cuando se precisa un efecto inicial elevado. Los concentrados en suspensión (SC) o gránulos humectables (WG) son la mayor parte de los casos técnicamente posibles, pero no muestran el efecto inicial que se necesita.

Las formulaciones mixtas de insecticidas sistémicos y de contacto tales como, por ejemplo, una mezcla de imidacloprid con beta-ciflutrina, tienen un gran interés como alternativas para los organofosfatos muy agudamente tóxicos. Dichas mezclas se consideran como alternativas para la aplicación de organofosfatos solo cuando hay presencia de un efecto inicial alto y hay presencia de formulaciones con un alto contenido de principios activos. No se conoce ninguna formulación EC con alto contenido tanto de imidacloprid como también de beta-ciflutrina, porque no existe ningún disolvente que pueda disolver ambos principios activos en cantidades adecuadas. Por lo tanto, se consideran solo concentrados en suspensión basados en aceite y exentos de agua.

Se conocen ya numerosos concentrados en suspensión exentos de agua de principios activos agroquímicos. Así, en el documento EP-A 0 789 999 se describen formulaciones de este tipo, que además de principio activo y aceite contienen una mezcla de distintos tensioactivos (entre los mismos, también, los que actúan como promotores de la penetración) así como un silicato estratificado de aluminio hidrofobado como espesante. En la patente mencionada se describen como principios activos adecuados los que muestran una solubilidad en aceite inferior a 5 g/l, preferentemente inferior a 1 g/l, en particular inferior a 0,1 g/l.

Además, por el documento US-A 6 165 940 se conocen ya concentrados en suspensión no acuosos en los que además del principio activo agroquímico, promotores de la penetración y tensioactivo o mezcla de tensioactivos está presente un disolvente, considerándose como disolvente de este tipo también aceite de parafina o éster de aceite vegetal. Esta invención describe concentrados en suspensión constituidos por principio(s) activo(s) sólido(s) y disolvente orgánico, siendo el principio activo menos de moderadamente soluble. Se menciona explícitamente una solubilidad inferior a 10 g/l, preferentemente inferior a 5 g/l.

El documento DE-A 10 129 855 describe otros concentrados en suspensión a base de aceite que contienen principios activos agroquímicos, promotores de la penetración y tensioactivos.

La desventaja de las formulaciones mencionadas es que no es posible desarrollar un principio activo poco soluble (menos de 10 g/l) en combinación con un principio activo moderadamente soluble (10 a 50 g/l a temperatura ambiente) como concentrado en suspensión basada en aceite estable sin que se produzca un crecimiento de cristales después del almacenamiento. El crecimiento de cristales del principio activo en una formulación es una desventaja significativa para el usuario, porque con ello puede obturarse el tamiz del dispositivo de pulverización al usar el producto.

La presente invención tiene como objetivo desarrollar concentrados en suspensión basados en aceite estables almacenables constituidos por un principio activo poco soluble y un principio activo moderadamente soluble que estén contenidos en una concentración superior a la del límite de solubilidad en la formulación.

Se han descubierto ahora nuevos concentrados en suspensión a base de aceite que contienen

- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los neonicotinoides,
- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los piretroides,
- al menos un promotor de la penetración,
- al menos un aceite vegetal,
- ciclohexanona
- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y

- uno o varios aditivos del grupo de los emulsionantes, de los agentes antiespumantes, de los conservantes, de los antioxidantes, de los dispersantes, de los colorantes y/o de los espesantes.

5 Como promotores de la penetración se consideran, en el contexto presente, todas las sustancias que se usan habitualmente para mejorar la introducción de principios activos agroquímicos en plantas. Los promotores de la penetración, tal como se definen en este contexto, pueden penetrar en la cutícula de la planta desde el licor para pulverizar acuoso y/o desde el recubrimiento de pulverización y, de este modo, aumentar la movilidad de los principios activos en la cutícula. Los procedimientos descritos en la literatura (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) pueden usarse para determinar esta propiedad.

10 Además, se ha descubierto que los concentrados en suspensión según la invención pueden prepararse a base de aceite, mezclando conjuntamente

- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los neonicotinoides,

- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los piretroides,

- al menos un promotor de la penetración,

- al menos un aceite vegetal,

15 - ciclohexanona

- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y

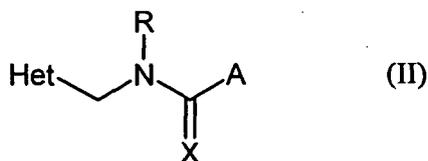
- uno o varios aditivos del grupo de los emulsionantes, de los agentes antiespumantes, de los conservantes, de los antioxidantes, de los dispersantes, de los colorantes y/o de los espesantes.

y, dado el caso, moliendo a continuación la suspensión producida.

20 Finalmente, se ha hallado que los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención son muy adecuados para la aplicación de los principios activos agroquímicos que contienen a plantas y/o a su hábitat.

25 Se ha señalado que es extraordinariamente sorprendente que los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención presenten una estabilidad muy buena, y particularmente también que no se observe después de un almacenamiento a temperatura variable ningún crecimiento significativo de cristales. También es inesperado que muestren una actividad biológica claramente mejor que las formulaciones compuestas mencionadas anteriormente más parecidas. En particular, es inesperado que se haya descubierto un efecto inicial muy elevado del principio activo de contacto aunque este principio activo esté presente parcialmente en forma sólida.

30 Como principios activos se consideran insecticidas de la serie de los neonicotinoides. Estos son adecuados especialmente para combatir parásitos animales. Los insecticidas de la serie de los neonicotinoides se pueden describir mediante la fórmula (II) siguiente



en la que

35 Het representa un heterociclo seleccionado del grupo de heterociclos siguiente: 2-cloropirid-5-ilo, 2-metilpirid-5-ilo, 1-oxido-3-piridino, 2-cloro-1-oxido-5-piridino, 2,3-dicloro-1-oxido-5-piridino, tetrahidrofuran-3-ilo, 5-metil-tetrahidrofuran-3-ilo, 2-clorotiazol-5-ilo,

A representa  $\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  o  $\text{S}(\text{R}^2)$ ,

en la que

$\text{R}^1$  representa hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenil-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_6$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$  o alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$  y

$\text{R}^2$  representa alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alquenilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , alquinilo  $\text{C}_2\text{-C}_6$   $-\text{C}(=\text{O})\text{-CH}_3$  o bencilo,

R representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, alquino C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, -C(=O)-CH<sub>3</sub> o bencilo o conjuntamente con R<sup>2</sup> representa uno de los grupo siguientes: -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-N-(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- y

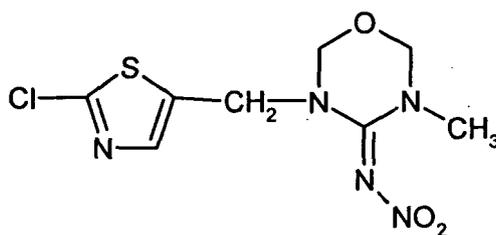
X representa N-NO<sub>2</sub>, N-CN o CH-NO<sub>2</sub>

5 (véanse los documentos EP-A1-192 606, EP-A2-580 533, EP-A2-376 279, EP-A2-235 725).

Individualmente se pueden mencionar los compuestos siguientes que pueden usarse según la invención.

Un compuesto que se usa preferentemente según la invención es tiametoxam.

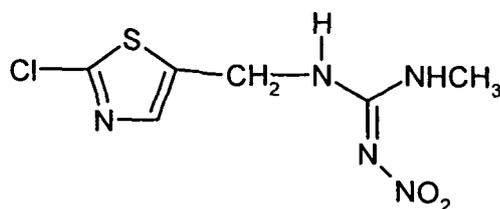
El tiometoxam posee la fórmula



10 y es conocido por el documento EP A2 0 580 533.

Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es clotianidina.

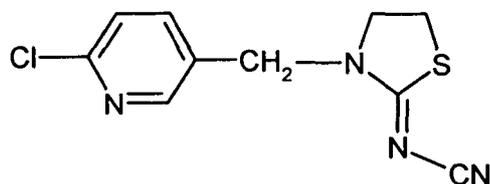
La clotianidina posee la fórmula



y es conocido por el documento EP A2 0 376 279.

15 Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es tiacloprid.

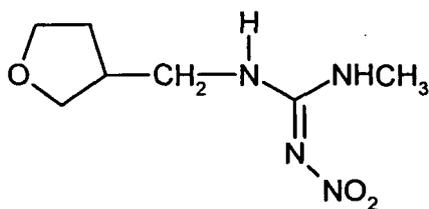
El tiacloprid posee la fórmula



y es conocido por el documento EP A2 0 235 725.

Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es dinotefurán.

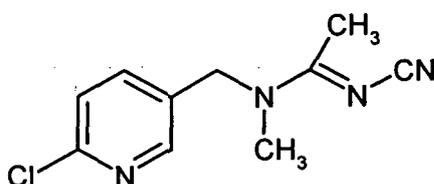
20 El dinotefurán posee la fórmula



y es conocido por el documento EP A1 0 649 845.

Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es acetamiprid.

El acetamiprid posee la fórmula

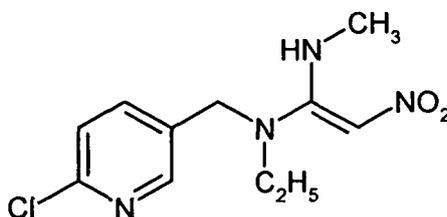


5

y es conocido por el documento WO A1 91/04965.

Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es nitenpiram.

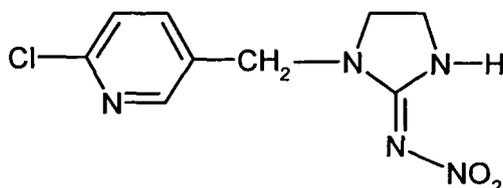
El nitenpiram posee la fórmula



10 y es conocido por el documento EP A2 0 302 389.

Otro compuesto que se usa preferentemente según la invención es imidacloprid.

El imidacloprid posee la fórmula



y es conocido por el documento EP 0 192 060.

15 Es particularmente preferente el imidacloprid.

Como principios activos adicionales se consideran los del grupo de los piretroides, por ejemplo acinatrina, aletrina (d-cis-trans, d-trans), beta-ciflutrina, bientrina, bioaletrina, isómero de bioaletrina-S-ciclopentilo, bioetanometrina, biopermetrina, bioresmetrina, clovoprotina, cis-cipermetrina, cis-resmetrina, cis-permetrina, clocitrina, cicloprotrina, ciflutrina, cihalotrina, cipermetrina (alfa-, beta-, theta-, zeta-), cifenotrina, deltametrina, empentrina (isómero 1R), esfenvalerato, etofenprox, fenflutrina, fenpropatrina, fenpiritrina, fenvalerato, flubrocitrinato, flucitrinato, flufenprox, flumetrina, flupalinato, fubfenprox, gamma-cihalotrina, imiprotrina, cadetrina, lambda-cihalotrina, metoflutrina, (cis-,

20

trans-) permetrina, fenotrina (isómero 1R-trans), praletrina, proflutrina, protrifenbuto, piresmetrina, piretrina, resmetrina, RU 15525, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, teraletrina, tetrametrina (isómero -1R), tralometrina, transflutrina, ZXI 8901, piretrinas (piretrum) Son preferentes beta-ciflutrina y deltametrina.

Los promotores de la penetración preferentes según la invención son alcoxilatos de alcohol de la fórmula



en la que

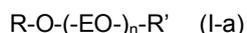
R representa un alquilo de cadena lineal o ramificado con 4 a 20 átomos de carbono,

R' representa H, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

10 AO representa un resto de óxido de etileno, un resto de óxido de propileno, un resto de óxido de butileno o representa mezclas de restos de óxido de etileno y de óxido de propileno o restos de óxido de butileno y

m representa números del 2 al 30.

Un grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de la fórmula



en la que

15 R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- y

n representa números del 2 al 20.

Otro grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de la fórmula



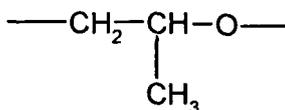
en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- y

25 PO representa



p representa números del 1 al 10 y

q representa números del 1 al 10.

Otro grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxilatos de alcohol de la fórmula



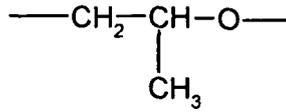
en la que

R tiene el significado indicado anteriormente,

R' tiene el significado indicado anteriormente,

EO representa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-,

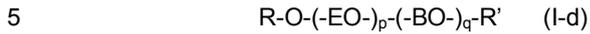
35 PO representa



r representa números del 1 al 10 y

s representa números del 1 al 10.

Otro grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxiatos de alcohol de la fórmula (I-e)

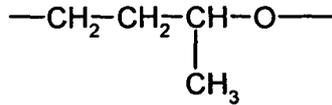


en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

EO representa  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ,

BO representa

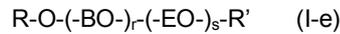


10

p representa números del 1 al 10 y

q representa números del 1 al 10.

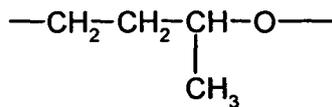
Otro grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxiatos de alcohol de la fórmula (I-f)



en la que

R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

BO representa

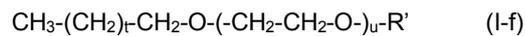


EO representa  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ,

20 r representa números del 1 al 10 y

s representa números del 1 al 10.

Otro grupo particularmente preferente de promotores de la penetración son alcoxiatos de alcohol de la fórmula



en la que

R' tiene el significado indicado anteriormente,

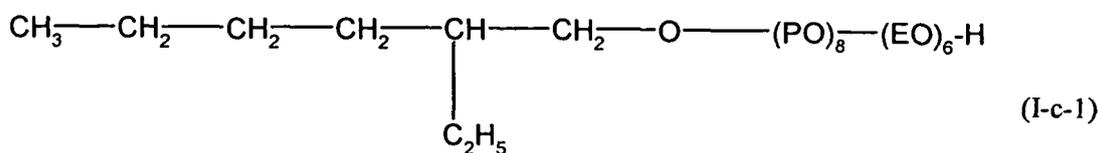
t representa números del 8 al 13

u representa números del 6 al 17.

En las fórmulas mencionadas anteriormente

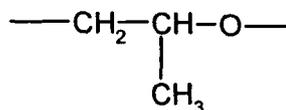
R representa preferentemente butilo, i-butilo, n-pentilo, i-pentilo, neopentilo, n-hexilo, i-hexilo, n-octilo, i-octilo, 2-etilhexilo, nonilo, i-nonilo, decilo, n-dodecilo, i-dodecilo, laurilo, miristilo, i-tridecilo, trimetil-nonilo, palmitoilo, estearilo o eicosilo.

5 Como ejemplo de un alcoxilato de alcohol de la fórmula (I-c) puede mencionarse el alcoxilato de 2-etilhexilo de la fórmula



EO representa  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

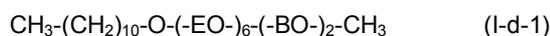
PO representa



10 y

los números 8 y 6 representan valores promedio.

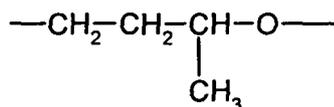
Como ejemplo de un alcoxilato de alcohol de la fórmula (I-d) puede mencionarse la fórmula



en la que

15 EO representa  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,

BO representa



y

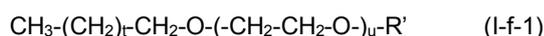
los números 10, 6 y 2 representan valores promedio.

20 Los alcoxilatos de alcohol particularmente preferentes de la fórmula (I-f) son compuestos de esta fórmula, en la que

t representa números del 9 al 12 y

u representa números del 7 al 9.

De modo muy particularmente preferente se pueden mencionar alcoxilatos de alcohol de la fórmula (I-f-1)

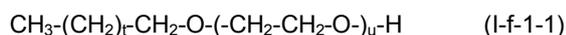


25 en la que

t representa el valor promedio 10,5 y

u representa el valor promedio 8,4.

De modo muy particularmente preferente se pueden mencionar alcoxilatos de alcohol de la fórmula (I-f-1-1)



30 en la que

t representa el valor promedio 10,5 y

u representa el valor promedio 8,4.

5 Los alcoxilatos de alcanol se definen, en general, mediante las fórmulas anteriores. En el caso de estas sustancias se trata de mezclas de sustancias del tipo indicado con diferentes longitudes de cadena. Para los índices se calculan, por lo tanto, valores promedio, que también pueden desviarse de números enteros.

Los alcoxilatos de alcanol de las fórmulas indicadas son conocidos o pueden prepararse según procedimientos conocidos (véanse los documentos WO 98 35 553, WO 00 35 278 y EP-A 0 681 865).

10 Como aceites vegetales se consideran todos los aceites que pueden obtenerse de plantas que pueden usarse habitualmente en agentes agroquímicos. Se pueden mencionar, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de nabo, aceite de granos de maíz, aceite de semillas de algodón y aceite de soja.

Los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención contienen al menos un tensioactivo o coadyuvante de la dispersión no iónico y/o al menos un tensioactivo o coadyuvante de la dispersión aniónico.

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

20

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

25 Otro grupo preferente de tensioactivos o coadyuvantes de dispersión aniónicos son sales de ácidos poliestirenosulfónicos, sales de ácidos polivinilsulfónicos, sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico-formaldehído, sales de productos de condensación de ácido naftalinsulfónico, ácido fenolsulfónico y formaldehído y sales de ácido lignosulfónico poco solubles en aceite vegetal.

Como aditivos que pueden estar incluidos en las formulaciones según la invención se consideran emulsionantes, agentes antiespumantes, conservantes, antioxidantes, dispersantes, colorantes y espesantes.

30 Los emulsionantes preferentes son nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno, arilalquilfenoles, además de arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como etoxilatos o etoxi-propoxilatos de arilalquilo sulfatados o fosfatados, pudiendo mencionarse, por ejemplo, derivados de sorbitán, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido graso de poli(óxido de etileno)-sorbitán y ésteres de ácido graso de sorbitán.

35 Como sustancias antiespumantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Son preferentes aceites de silicona y estearato de magnesio.

Como conservantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos de este tipo. Como ejemplos se pueden mencionar Preventol® (empresa Bayer AG) y Proxel®.

40 Como antioxidantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Son preferentes el butilhidroxitolueno y/o el ácido cítrico.

Como dispersantes se consideran todas las sustancias que pueden usarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Son preferentes los alquilsiloxanos.

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

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

Las formulaciones según la invención pueden contener en una forma de realización particular, además, al menos otro principio activo (insecticidas, atrayentes, esterilizantes, bactericidas, acaricidas, nematocidas, fungicidas,

sustancias reguladoras del crecimiento o herbicidas). Entre los insecticidas se encuentran, entre otras sustancias, por ejemplo, carbamatos, ésteres de ácido carbóxico, hidrocarburos clorados, fenilureas, sustancias producidas por microorganismos.

Asociados de mezcla particularmente adecuados son, por ejemplo, los siguientes:

- 5 Fungicidas:
- Inhibidores de la síntesis de ácido nucleico
- benalaxilo, benalaxilo-M, bupirinato, quiralexilo, clozilacon, dimetirimol, etirimol, furalaxilo, himexazol, metalaxilo, metalaxilo-M, ofurace, oxadixilo, ácido oxolínico
- Inhibidores de la mitosis y la división celular
- 10 benomilo, carbendazim, dietofencarb, fuberidazol, pencicuron, tiabendazol, tiofanato-metilo, zoxamida
- Inhibidores del complejo I de la cadena respiratoria
- diflumentorim
- Inhibidores del complejo II de la cadena respiratoria
- boscalid, carboxina, fenfuram, flutolanilo, furametpir, mepronilo, oxicarboxina, pentiopirad, tifluzamid
- 15 Inhibidores del complejo III de la cadena respiratoria
- azoxistrobina, ciazofamid, dimoxistrobina, enestrobina, famoxadona, fenamidona, fluoxastrobina, cresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, piraclostrobina, picoxistrobina
- Desacopladores
- dinocap, fluazinam
- 20 Inhibidores de la producción de ATP
- acetato de fentina, cloruro de fentina, hidróxido de fentina, siltiofam
- Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y de proteínas
- andoprim, blastidina-s, ciprodinilo, kasugamicina, hidrato de clorhidrato de kasugamicina, mepanipirim, pirimetanilo
- 25 Inhibidores de la transducción de la señal
- fenpiclonilo, fludioxonilo, quinoxifeno
- Inhibidores de la síntesis de grasa y de membrana
- clozolinato, iprodiona, procimidona, vinclozolina
- ampropilfós, ampropilfós-potasio, edifenfós, iprobenfós (ibp), isoprotilano, pirazofós
- 30 tolclofós-metilo, bifenilo
- iodocarb, propamocarb, clorhidrato de propamocarb
- Inhibidores de la biosíntesis de ergosterol
- fenhexamida,
- 35 azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, diclobutrazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, etaconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, furconazol, furconazol-cis, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol, voriconazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, oxpoconazol, fenarimol, flurprimidol, nuarimol, pirifenox, triforina, pefurazoato, procloraz, triflumizol, viniconazol,
- 40 aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidina, espiroxamina,
- naftifina, piributicarb, terbinafina

## Inhibidores de la síntesis de la pared celular

bentiavalicarb, bialafós, dimetomorf, flumorf, iprovalicarb, polioxinas, polioxorim, validamicina A

## Inhibidores de la biosíntesis de melanina

capropamida, diclocimet, fenoxanilo, ftalida, piroquilona, triciclazol

## 5 Inducción de resistencia

acibenzolar-s-metilo, probenazol, tiadinilo

## Multisitio

10 captafol, captán, clorotalonilo, sales de cobre tales como: hidróxido de cobre, naftenato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, óxido de cobre, oxina-cobre y mezcla Burdeos, diclofluanida, ditionona, dodina, base libre de dodina, ferbam, fluorofolpet, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, albesilato de iminoctadina, triacetato de iminoctadina, mancozeb, mancozeb, maneb, metiram, metiram cinc, propineb, azufre o preparados de azufre que contienen polisulfuro de calcio, tiram, toliifluanida, zineb, ziram.

## Mecanismo desconocido

15 amibromdol, bentiazol, betoxazina, capsimicina, carvon, quinometionato, cloropicrina, cufraneb, ciflufenamida, cimoxanilo, dazomet, debacarb, diclomezina, diclorofeno, diclorán, difenzocuat, difenzocuat-sulfato de metilo, difenilamina, etaboxam, ferimzon, flumetover, flusulfamida, fluopicolida, fluoroimida, hexaclorobenceno, sulfato de 8-hidroxiquinolina, irumamicina, metasulfocarb, metrafenona, isocianato de metilo, mildiomicina, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, nitrotal-isopropilo, octilinona, oxamocarb, oxifentina, pentaclorofenol y sales, 2-fenilfenol y sales, piperalina, propanosina-sodio, proquinazid, pirrolnitrina, quintozeno, teclotalam, tecnazeno, triazóxido, triclamida, zarilamida y 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)-piridina, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida, 2-amino-4-metil-N-fenil-5-tiazolcarboxamida, 2-cloro-N-(2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-1H-inden-4-il)-3-piridincarboxamida, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridin, cis-1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-cicloheptanol, 2,4-dihidro-5-metoxi-2-metil-4-[[[1-[3-(trifluorometil)-fenil]-etiliden]-amino]-oxi]-metil]-fenil]-3H-1,2,3-triazol-3-ona (185336-79-2), 1-(2,3-dihidro-2,2-dimetil-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato de metilo, 3,4,5-tricloro-2,6-piridindicarbonitrilo, 2-[[[ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]tio]metil]-alfa-(metoximetilen)-benzacetato de metilo, 4-cloro-alfa-propiniloxi-N-[2-[3-metoxi-4-(2-propiniloxi)fenil]etil]-benzacetamida, (2S)-N-[2-[4-[3-(4-clorofenil)-2-propinil]oxi]-3-metoxifenil]etil]-3-metil-2-[(metilsulfonil)amino]-butanamida, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina, 5-cloro-6-(2,4,6-trifluorofenil)-N-[(1R)-1,2,2-trimetilpropil][1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, 5-cloro-N-[(1R)-1,2-dimetilpropil]-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloronicotinamida, N-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil-2,4-dicloronicotinamida, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-benzopiranon-4-ona, N-{(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil}-2-benzacetamida, N-(3-etil-3,5,5-trimetil-ciclohexil)-3-formilamino-2-hidroxi-benzamida, 2-[[[1-[3(1-fluor-2-feniletil)oxi]fenil]etiliden]amino]oxi]metil]-alfa-(metoxiimino)-N-metil-alfaE-benzacetamida, N-{2-[3-cloro-5-(trifluorometil)piridin-2-il]etil}-2-(trifluorometil)benzamida, N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(6-metoxi-3-piridinil)-ciclopropanocarboxamida, ácido 1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil-1H-imidazol-1-carboxílico, ácido O-[1-[(4-metoxifenoxi)metil]-2,2-dimetilpropil]-1H-imidazol-1-carboxílico, 2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metilacetamida.

**Bactericidas:**

40 bronopol, diclorofeno, nitrapirina, dimetilditiocarbamato de níquel, kasugamicina, octilinona, ácido furanocarboxílico, oxitetraciclina, probenazol, estreptomina, teclotalam, sulfato de cobre y otras preparaciones de cobre.

**Insecticidas / acaricidas / nematocidas:**

## Inhibidores de la acetilcolinesterasa (AChE)

Carbamatos,

45 alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, alixicarb, aminocarb, bendiocarb, benfuracarb, bufencarb, butacarb, butocarboxim, butoxicarboxim, carbarilo, carbofurán, carbosulfán, cloetocarb, dimetilan, etiofencarb, fenobucarb, fenotiocarb, formetanato, furatiocarb, isoprocarb, metam-sodio, metiocarb, metomilo, metolcarb, oxamilo, pirimicarb, promecarb, propoxur, tiodicarb, tiofanox, trimetacarb, XMC, xilicarb, triazamato

Organofosfatos,

50 por ejemplo acefato, azametifós, azinfós (-metilo, -etilo), bromofós-etilo, bromfenvinfós (-metilo), butatiofós, cadusafós, carbofenotión, cloroetoxifós, clorofenvinfós, cloromefós, cloropirifós (-metilo/-etilo), cumafós, cianofenofós, cianofós, clorofenvinfós, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona, dialifós, diazinona, ficlofentión, diclorovos/DDVP, dicrotofós, dimetoato, dimetilvinfós, dioxabenzofós, disulfoton, EPN, etión, etoprofós, etrimfós,

5 famfur, fenamifós, fenitrotión, fensulfotión, fentiión, flupirazofós, fonofós, formotión, fosmetilán, fostiazato, heptenofós, yodofenfós, iprobenfós, isazofós, isofenfós, O-salicilato de isopropilo, isoxatiión, malatiión, mecarbam, metacrifós, metamidofós, metidatiión, mevinfós, monocrotofós, naled, ometoato, oxidemetón-metilo, paratiión (-metilo/-etilo), fentoato, forato, fosalona, fosmet, fosfamidona, fosfocarb, foxim, pirimifós (-metilo/-etilo), profenofós, propafós, propetamfós, protiofós, protoato, piraclófós, piridafentiión, piridatiión, quinalfós, sebufós, sulfotep, sulprofós, tebupirimfós, temefós, terbufós, tetraclorovinifós, tiometón, triazofós, triclorfón, vamidotión

Moduladores del canal de sodio / bloqueador del canal de sodio dependiente de la tensión

DDT

oxadiazinas,

10 por ejemplo indoxacarb

Agonistas / antagonistas del receptor de acetilcolina

cloronicotinilos,

por ejemplo acetamiprid, clotianidina, dinotefurán, imidacloprid, nitenpiram, nitiazina, tiacloprid, tiametoxam

nicotina, bensultap, cartap

15 Moduladores del receptor de acetilcolina

espinosinas,

por ejemplo espinosad

Antagonistas del canal de cloruro controlado por GABA

organoclorados,

20 por ejemplo campeclor, clordano, endosulfán, gamma-HCH, HCH, heptaclor, lindano, metoxiclor

fiproles,

por ejemplo acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol, vaniliprol

Activadores del canal de cloruro

mectinas,

25 por ejemplo abamectina, emamectina, benzoato de emamectina, ivermectina, milbemicina

Miméticos de la hormona juvenil

por ejemplo, diofenolán, epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno, triprenos

Agonistas/disruptores de ecdisona

diacilhidrazinas,

30 por ejemplo cromafenozida, halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida

Inhibidores de la biosíntesis de quitina

benzoilureas,

por ejemplo bistriflurón, clofluazurón, diflubenzurón, fluazurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón, triflumurón

35 buprofezina

ciromazina

Inhibidores de la fosforilación oxidativa, disruptores de ATP

diafentiurón

compuestos de organoestaño,

por ejemplo azociclotina, cihexatina, óxido de fenbutatina

Desacopladores de la fosforilación oxidativa mediante interrupción del gradiente del protón H

pirroles,

por ejemplo clorfenapir

5 dinitrofenoles,

por ejemplo binapacirl, dinobuton, dinocap, DNOC, meptildinocap

Inhibidores del transporte de electrones del sitio I

METI,

por ejemplo fenazaquina, fenpiroximato, pirimidifeno, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad

10 didrametilnona

dicofol

Inhibidores del transporte de electrones del sitio II

rotenonas

Inhibidores del transporte de electrones del sitio III

15 acequinocilo, fluacripirim

Disruptores microbianos de la membrana digestiva de insectos

cepas de *Bacillus thuringiensis*

Inhibidores de la síntesis de grasa

ácidos tetrónicos,

20 por ejemplo espirodiclofén, espiromesifén,

ácidos tetrámicos,

por ejemplo espirotetramato (Nº de reg. CAS: 203313-25-1) y carbonato de 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaespiro[4.5]dec-3-en-4-il-etilo (o bien: éster 3-(2,5-dimetilfenil)-8-metoxi-2-oxo-1-azaespiro[4.5]dec-3-en-4-il-etílico del ácido carbónico, Nº de reg. CAS: 382608-10-8)

25 carboxamidas,

por ejemplo flonicamid

agonistas octopaminérgicos

por ejemplo amitraz

Inhibidores de ATPasa estimulada con magnesio,

30 propargitas

carboxamidas de ácido benzoico,

por ejemplo flubendiamidas

Análogos de nereistoxina

por ejemplo, hidrogenooxilato de tiociclám, tiosultap-sodio

35 Productos biológicos, hormonas o feromonas

azadiractina, *Bacillus spec.*, *Beauveria spec.*, codlemona, *Metarrhizium spec.*, *Paecilomyces spec.*, turingiensina, *Verticillium spec.*

Principios activos con mecanismo de acción desconocido o no específico

fumigantes,

por ejemplo fosfuro de aluminio, bromuro de metilo, fluoruro de sulfurilo

inhibidores de la alimentación,

5 por ejemplo criolita, flonicamid, pimetrozinas

inhibidores del crecimiento de ácaros,

por ejemplo clofentezina, etoxazol, hexitiazox

10 amidoflumet, benclotiaz, benzoximato, bifenazato, bromopropilato, buprofezina, quinometionato, clorodimeform, clorobencilato, cloropicrina, clotiazobeno, ciclopreno, ciflumetofeno, ciciclanilo, fenoxacrim, fentrifanilo, flubencimina, flufenerim, flutenzina, gosiplure, hidrametilnona, japonilure, metoxadiazona, petróleo, butóxido de piperonilo, oleato de potasio, piridalilo, sulfluramida, tetradifón, tetrasul, triaratenó, verbutina.

El contenido de los componentes individuales puede variar en los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención dentro de un intervalo amplio. Así, las concentraciones contienen

15 - de principios activos agroquímicos entre el 5 y el 40 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 37,5 % en peso, de modo muy particularmente preferente entre el 12,5 y el 35 % en peso,

- de promotores de la penetración entre el 5 y el 55 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 35 % en peso,

- de aceite vegetal entre el 15 y el 55 % en peso, preferentemente entre el 20 y el 50 % en peso,

- ciclohexanona entre el 5 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 7 y el 16 % en peso,

20 - de tensioactivos o coadyuvantes de la dispersión entre el 2,5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 5,0 y el 25 % en peso y

- de aditivos entre el 0,1 y el 25 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 20 % en peso.

25 La preparación de los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención se realiza mezclando conjuntamente los componentes en las proporciones deseadas en cada caso. La secuencia en la que se mezclan conjuntamente los componentes es discrecional. Los componentes sólidos se usan, de forma adecuada, en estado finamente molido. También es posible, no obstante, someter en primer lugar la suspensión producida después del mezclado de los componentes a una molienda gruesa y después fina, de modo que el tamaño de partícula promedio sea inferior a 20 µm. Son preferentes los concentrados en suspensión en los que las partículas sólidas presentan un tamaño de partícula entre 1 y 10 µm.

30 Las temperaturas pueden variar en la realización del procedimiento según la invención dentro de un intervalo amplio. En general, se opera a temperaturas de entre 10 °C y 60 °C, preferentemente de entre 15 °C y 40 °C.

Para la realización del procedimiento según la invención se consideran aparatos de mezclado y de molienda que se usen para la preparación de formulaciones agroquímicas.

35 Los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención son formulaciones que también permanecen estables después de un almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas o en frío, ya que no se observa ningún crecimiento significativo de cristales. Pueden convertirse mediante dilución con agua en líquidos para pulverización homogéneos. El uso de estos líquidos para pulverización se realiza según procedimientos habituales, como por ejemplo mediante pulverización, vertido o inyección.

40 La cantidad de aplicación de los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención puede variar dentro de un intervalo amplio. Depende de los principios activos agroquímicos correspondientes y de sus cantidades en las formulaciones.

Usando los concentrados en suspensión a base de aceite según la invención pueden aplicarse principios activos agroquímicos, en particular de la serie de los neonicotinoides, de un modo particularmente ventajoso a plantas y/o su hábitat.

45 Con las formulaciones según la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Por plantas se entiende, a este respecto, todas las plantas y poblaciones de plantas, tales como plantas silvestres deseadas y no deseadas o plantas de cultivo (incluidas las plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante procedimientos de cultivo y optimización convencionales o mediante procedimientos de biotecnología e ingeniería genética o combinaciones de estos procedimientos, incluidas las plantas transgénicas e incluidas las variedades de plantas que pueden estar o no protegidas por los derechos de

obtener. Por partes de plantas se entienden todas las partes y órganos de las plantas subterráneas y aéreas, tales como brote, hoja, flor y raíz, enumerando a modo de ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también los productos cosechados, así como el material reproductivo vegetativo y generativo, por ejemplo, plantones, bulbos, rizomas, esquejes y semillas.

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

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

Los principios activos agroquímicos presentes, a este respecto, muestran una actividad biológica mejorada con respecto a la aplicación en forma de las formulaciones habituales correspondientes.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplos de preparación.**

##### **Ejemplo 1**

Para la preparación de un concentrado en suspensión se añaden

144,0 g	de imidacloprid
38,4 g	de deltametrina
100,0 g	de Arlatone® T
75,0 g	de ciclohexanona
130,0 g	de Atlox® 3467
20,0 g	de lignosulfonato (Borresperse® NA)
25,0 g	de propilenglicol
0,5 g	de polidimetilsiloxana
2,0 g	de ácido cítrico exento de agua
2,0 g	de 3 2-6-di-terc-butil-4-metilfenol

con agitación a temperatura ambiente a una mezcla de

200,0 g	del compuesto de la fórmula (I-c-1) y
263,1 g	de aceite de girasol

Después de finalizar la adición se agita 10 minutos adicionales a temperatura ambiente. La suspensión homogénea producida a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y después a una fina, de modo que se

obtenga una suspensión en la que el 90 % de las partículas sólidas presenten un tamaño de partícula inferior a 6  $\mu\text{m}$ .

De forma análoga al ejemplo 1 se prepararon las recetas siguientes

Tabla 1

	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Beta-Ciflutrina		85,5		46,5	84	84	84	85,5	84
Deltametrina	38,5		38,5						
Imidacloprid	144	198	144	102	196	196	196	198	196
Tiacloprid									
2-6-Di-terc-butil-4-metilfenol	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agnique® KB 3552		150							
Arlatone® T	100	100		100	100	100	100	100	100
At1ox3467			113						
Atlox®4894	50	50		50	80	50		50	
Atlox®4913 (exento de agua)									
Atlox®4914							50		50
Borresperse ® NA			20						5
Ciclohexanona	75	150	75	75	100	100	150	150	150
Genagen®4166									
Kraftsperser ® DW 5						5			
Aceite de maíz	383								
Morwet ® D 425	5	5		5	5			5	
N-Metilpirrolidona									
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propilenglicol			25						
Solvesso ® 100									
Aceite de girasol		257	280	417	235,5	260,5	260,5	257	260,5
Trylox®6746			100						
Compuesto (I-c-1)	200		200	200	200	200	150		150
Compuesto (I-d-1)									
Compuesto (I-f-1)								150	
Ácido cítrico exento de agua	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Tabla 1 (continuación)

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Beta-Ciflutrina		46,5	46,5	85,5		85,5	85,5			
Deltametrina	38,5	38,5				38,5	38,5		72,5	
Imidacloprid	144	102	102	198	144	198	144	144		198
Tiacloprid									143	
2-6-Di-terc-butil-4-metilfenol	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Agnique® KB 3552	200									
Arlatone® T	100	100	100		100	100		100	100	100
At1ox3467		113			130		130		110	
Atlox®4894	50			50		50		50		50
Atlox®4913 (exento de agua)					30					
Atlox®4914			50							
Borresperse ® NA					30					
Ciclohexanona	75	75	75	150	75	150	100	75	125	150
Genagen®4166										
Kraftsperser ® DW 5										
Aceite de maíz			417							
Morwet ® D 425	5		5	5		5		5		5
N-Metilpirrolidona										
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propilenglicol					25					
Solvesso ® 100										
Aceite de girasol	383	359		257	223	257	283	383	245	257
Trylox®6746				100			100			
Compuesto (I-c-1)		200	200	150	200	150	200		200	
Compuesto (I-d-1)								200		150
Compuesto (I-f-1)										
Ácido cítrico exento de agua	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

**Tabla 1 (continuación)**

	21	22	23	24	25
Beta-Ciflutrina			84	46,5	85,5
Deltametrina	72,5	38,5			
Imidacloprid		144	196	102	198
Tiacloprid	143				
2-6-Di-terc-butil-4-metilfenol	2	2	2	2	2
Agnique® KB 3552					
Arlatone® T	100	100	75	100	100
At1ox3467				113	
Atlox®4894	50	50			50
Atlox®4913 (exento de agua)					
Atlox®4914			50		
Borresperse ® NA			20		
Ciclohexanona	125	75	200	75	150
Genagen®4166					
Kraftsperser ® DW 5					
Aceite de maíz					
Morwet ® D 425	5	5			5
N-Metilpirrolidona					
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propilenglicol					
Solvesso ® 100					
Aceite de girasol	300	383	220,5	359	257
Trylox®6746					
Compuesto (I-c-1)	200	200	150		
Compuesto (I-d-1)				200	
Compuesto (I-f-1)					150
Ácido cítrico exento de agua	2	2	2	2	2

**Ejemplos comparativos**

De modo análogo al ejemplo 1 se prepararon las recetas siguientes

**Tabla 2**

	1	2	3	4	5	6	7
Beta-Ciflutrina			94,5	46,5	85,5	85,5	85,5
Deltametrina	39,5	94,5					
Imidacloprid	147	187	187	102	198	198	198
Tiacloprid							
2-6-Di-terc-butil-4-metilfenol	2	2	2	2	2	2	2
Agnique® KB 3552							
Arlatone® T	100	100	100	100	100	100	100
At1ox3467	130	130	130	113			
Atlox®4894					50	50	50
Atlox®4913 (exento de agua)							
Atlox®4914							
Borresperse ® NA		20					
Ciclohexanona							
Genagen®4166							150
Kraftsperser ® DW 5							
Aceite de maíz							
Morwet ® D 425			20		5	5	5
N-Metilpirrolidona						150	
Polidimetilsiloxano	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propilenglicol							
Solvesso ® 100				75	150		
Aceite de girasol	379	264	264	359	257	257	257
Trylox®6746							
Compuesto (I-c-1)	200	200	200	200	150	150	150
Compuesto (I-d-1)							
Compuesto (I-f-1)							
Ácido cítrico exento de agua	2	2	2	2	2	2	2

Los componentes de las composiciones según la invención definidos por sus denominaciones comerciales se pueden obtener de los proveedores siguientes:

Nombre comercial	Tipo de compuesto	Proveedor
Agnique ® KE 3552	Alcoxilato de alcanol	Cognis
Arlatone ® T	Peroleato de sorbitán no iónico PEG-40	Uniqema
Atlox ® 3467	Mezcla que contiene sulfonato de alquilarilo, etilhexanol, alcohol etoxilado	Uniqema
Atlox ® 4894	Alcohol polialcoxilado	Uniqema
Atlox ® 4913 (exento de agua)	Tensioactivo polimérico no iónico	Uniqema
Atlox ® 4914	Tensioactivo polimérico no inónico	Uniqema
Borresperse ® NA	Lignosulfonato	Borregaard LignoTech
Genagen ® 4166	Dimetilamidas de ácido graso caprílico/cáprico	Clariant
Kraftperse ® DW 5	Lignosulfonato, sal sódica	Westvaco
Morwet ® D 425	Naftalinsulfonato	Witco
Solvesso ® 100	Disolvente orgánico aromático	Exxon Mobile
Trylox ® 6746	Hexaoleato de sorbitol PEG-40	Cognis

## 5 Comportamiento de cristalización

Para estudiar el comportamiento de cristalización se almacenan 100 ml de formulación ocho semanas en condiciones variables de temperatura. Las condiciones de temperatura son

- 48 horas a 30 °C,
- a 22,5 horas reducción de la temperatura con 2 °C / hora hasta -15 °C,
- 10 • 75 horas a -15 °C,
- a 22,5 horas aumento de la temperatura con 2 °C / hora hasta 30 °C,

A continuación del almacenamiento se lleva la muestra a temperatura ambiente y se examina el comportamiento de cristalización.

- 15 Para examinar las propiedades de cristalización se bombean en cada caso 500 ml de un licor para pulverizar acuoso que presenta un contenido de concentrado del 0,5 % en peso en un aparato de flujo continuo usando una bomba durante 30 minutos a través de un tamiz de malla fina. Durante este procedimiento se mide el flujo continuo a través del tamiz. Con un flujo continuo que se mantiene igual se llevan a cabo cuarenta repeticiones de este proceso con en cada caso 500 ml de licor para pulverizar recién usado. El crecimiento de cristales en las formulaciones examinadas provoca el bloqueo del tamiz y, con ello, provoca una pérdida de flujo continuo a través del tamiz. Para
- 20 un flujo continuo inferior al 20 % se interrumpe el ciclo de medición. Por ejemplo, se proporcionan 2 resultados en forma de gráfico. El gráfico 1 muestra el resultado de un ensayo de flujo continuo con una formulación según la invención en el que tras cuarenta ciclos (20 horas) el flujo continuo permanece inalterado. El gráfico 2 muestra el resultado para una receta comparativa. Después de cuatro ciclos (2 horas) el flujo continuo a caído al 20 % (véanse las figuras 1 y 2).

25 Figura 1: Resultado de un ensayo de flujo continuo con la formulación 16 según la invención, medido a 40 ciclos

Figura 2: Resultado de un ensayo de flujo continuo con la formulación comparativa 3, medido a 4 ciclos

**Ejemplo de aplicación II: Comportamiento de cristalización**

Después de ocho semanas de almacenamiento de la formulación en condiciones cambiantes de temperatura y a 54 °C se determina el crecimiento de cristales de principio activo mediante microscopia de luz. Directamente después de la preparación todas las formulaciones muestran tamaños de partícula de 10 micrómetros. Todas las formulaciones según la invención muestran tamaños de partícula después del almacenamiento de hasta un máximo de 20 micrómetros. Las formulaciones comparativas muestran partículas significativamente más gruesas, de hasta 100 micrómetros (véanse las figuras 3 a 5).

Figura 3: Estudio al microscopio óptico del ejemplo comparativo 3 después del almacenamiento de ocho semanas descrito anteriormente

Figura 4: Estudio al microscopio óptico del ejemplo comparativo 1 después del almacenamiento de ocho semanas descrito anteriormente

Figura 5: Estudio al microscopio óptico de la formulación según la invención 16 después del almacenamiento de ocho semanas descrito anteriormente

**Ejemplos de efecto biológico****15 Efecto de choque: Ensayo de *Myzus persicae***

Para preparar una solución de aplicación adecuada se diluye 1 parte en peso del material formulado con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan plantas de chile jalapeño (*Capsicum annum*), que están infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una solución de aplicación a la concentración deseada.

Inmediatamente después de secar el recubrimiento de pulverización se determina el efecto en %. A este respecto, el 100 % significa que todos los pulgones han sido exterminados; el 0 % que no se ha destruido ningún pulgón.

En este ensayo, las formulaciones siguientes muestran una actividad superior con respecto a la del estado de la técnica: 15, 16.

**Tabla 3**  
Insectos perjudiciales de plantas  
**Ensayo de *Myzus persicae***

Principio activo/producto	Concentración en g/ha	Grado de exterminio en % después de 2 <sup>h</sup>
<b>Ejemplo 16</b> según la invención	<b>1 + 0,43</b>	<b>80</b>
<b>Ejemplo 15</b> según la invención	<b>1 + 0,27</b>	<b>90</b>
<b>Imidacloprid OD 200</b> Estado de la técnica	<b>1</b>	<b>60</b>
<b>β-Ciflutrina EC 100</b> Estado de la técnica	<b>0,43</b>	<b>50</b>
<b>β-Ciflutrina SC 125</b> Estado de la técnica	<b>0,43</b>	<b>20</b>
<b>Deltametrina EC 025</b> Estado de la técnica	<b>0,27</b>	<b>80</b>
<b>Deltametrina SC 200</b> Estado de la técnica	<b>0,27</b>	<b>0</b>

25

**Mortalidad/efectividad: Ensayo de *Myzus persicae***

Para preparar una solución de aplicación adecuada se diluye 1 parte en peso del material formulado con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan plantas de chile jalapeño (*Capsicum annum*), que están infestadas por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una solución de aplicación a la concentración deseada.

Tras el periodo deseado se determina la actividad en %. A este respecto, el 100 % significa que todos los pulgones han sido exterminados; el 0 % que no se ha destruido ningún pulgón.

En este ensayo, las formulaciones siguientes muestran una actividad superior con respecto a la del estado de la técnica: 15, 16

**Tabla 4**  
Insectos perjudiciales de plantas  
**Ensayo de *Myzus persicae***

Principio activo/producto	Concentración en g/ha	Grado de exterminio en % después de 1 <sup>d</sup>
<b>Ejemplo 16</b> según la invención	<b>1 + 0,43</b>	<b>100</b>
<b>Ejemplo 15</b> según la invención	<b>1 + 0,27</b>	<b>98</b>
<b>Imidacloprid OD 200</b> Estado de la técnica	<b>1</b>	<b>94</b>
<b>β-Ciflutrina EC 100</b> Estado de la técnica	<b>0,43</b>	<b>55</b>
<b>β-Ciflutrina SC 125</b> Estado de la técnica	<b>0,43</b>	<b>20</b>
<b>Deltametrina EC 025</b> Estado de la técnica	<b>0,27</b>	<b>94</b>
<b>Deltametrina SC 200</b> Estado de la técnica	<b>0,27</b>	<b>0</b>

#### Descripción del ensayo: Promotores de la penetración en el nivel de cutícula

##### 5 Insectos perjudiciales de plantas

Los aditivos que actúan como promotores de la penetración a nivel de cutícula se denominarán a continuación aditivos aceleradores (véase Schönherr y Baur, 1994, Pesticide Science 42, 185-208). Los aditivos aceleradores se caracterizan porque pueden penetrar en la cutícula de la planta desde el licor para pulverizar acuoso y/o desde el recubrimiento de pulverización y aumentar la movilidad de los principios activos en la cutícula. Otros aditivos tales como polietilenglicol actúan, por el contrario, solo en el recubrimiento de pulverización (a través de la fase líquida) o actúan solo como reticulantes, como por ejemplo el dodecilsulfato de sodio.

En este ensayo se determina la influencia de aditivos en las propiedades de penetración de otras sustancias al nivel de la cutícula. A este respecto se mide la movilidad de una sustancia de ensayo en la cutícula sin y con un aditivo mediante un procedimiento de desorción. El procedimiento se divulga detalladamente en la literatura (Baur y col., 1997, Pesticide Science, 51, 131-152) y se describen a continuación únicamente los principios y variaciones.

Como sustancia de ensayo con la función de un trazador se seleccionó a este respecto un ácido orgánico débil marcado radiactivamente. Como material vegetal se usaron las cutículas de hojas aisladas enzimática de la parte superior de hojas de peral de árboles plantados al aire libre. Las cutículas se introdujeron en células de difusión producidas a partir de acero inoxidable. El trazador se aplicó en un tampón de citrato a pH 3 en estado disuelto a la cara orientada originariamente al interior de la hoja. Esta cara interior absorbe la pequeña cantidad radiactiva del trazador en forma de ácido no disociado fácilmente. A continuación, esta cara interior se tapa y se mantiene al 100 % de humedad del aire. La cara exterior de la cutícula de la hoja morfológica, normalmente expuesta al aire, se puso en contacto después con un tampón (pH 7) de la solución de receptor y se inició la desorción. La forma de ácido de la sustancia de ensayo que ha penetrado se disoció mediante el receptor y la desorción siguió una cinética de primer orden. La constante de desorción es proporcional a la movilidad del trazador en la cutícula.

Después de al menos 2 tiempos para la determinación de estas constantes se prosigue ahora con la desorción con un tampón que contiene adicionalmente el aditivo que se va a analizar. Según la propiedad del aditivo se produce ahora la sorción del aditivo en la cutícula y según la actividad como ablandador para la cutícula aumenta la movilidad del trazador en la cutícula. Esto se manifiesta en una constante de desorción aumentada y la relación de los aumentos con aditivo a los producidos sin aditivo describe el efecto del aditivo al nivel de la cutícula como promotor de la penetración. La comparación del efecto medio de distintos aditivos proporciona, con ello, su actividad para actuar como ablandador de la cutícula.

## REIVINDICACIONES

## 1. Composición que comprende

- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los neonicotinoides,
- al menos un principio activo sólido a temperatura ambiente de la serie de los piretroides,

5 - al menos un promotor de la penetración,

- al menos un aceite vegetal,

- ciclohexanona

- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y

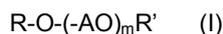
10 - uno o varios aditivos del grupo de los emulsionantes, de los agentes antiespumantes, de los conservantes, de los antioxidantes, de los dispersantes, de los colorantes y/o de los espesantes.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el neonicotinoide se selecciona del grupo de tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, dinetofurán, acetamiprid, nitenpiram e imidacloprid.

3. Composición según la reivindicación 2, en la que el neonicotinoide es imidacloprid.

15 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el piretroide se selecciona de beta-ciflutrina y deltametrina.

5. Composición según una o varias de la reivindicaciones 1 a 4, en la que el promotor de la penetración es un alcoxilato de alcohol de la fórmula



en la que

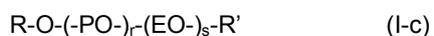
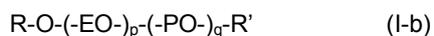
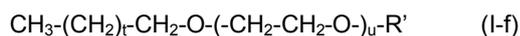
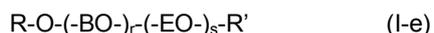
20 R representa un alquilo de cadena lineal o ramificado con 4 a 20 átomos de carbono,

R' representa H, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, n-pentilo o n-hexilo,

AO representa un resto de óxido de etileno, un resto de óxido de propileno, un resto de óxido de butileno o representa mezclas de restos de óxido de etileno y de óxido de propileno o restos de óxido de butileno y

m representa números del 2 al 30.

25 6. Composición según la reivindicación 5, en la que el promotor de la penetración es un alcoxilato de alcohol de las fórmulas (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) o (I-f)

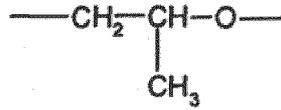
30  $R-O(-EO)_p(-BO)_qR' \quad (I-d)$ 

en las que

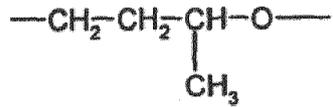
R y R' tienen los significados indicados anteriormente,

35 EO representa  $-CH_2-CH_2-O-$  y

PO representa



BO representa



n representa números del 2 al 20,

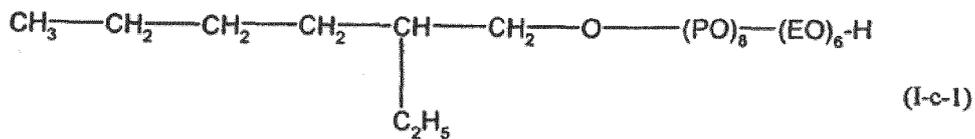
5 p, q, r y s representan números del 1 al 10,

t representa números del 8 al 13 y

u representa números del 6 al 17.

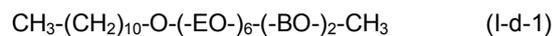
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el promotor de la penetración es un alcoxilato de alcohol de las fórmulas (I-c-1), (I-d-1) o (I-f-1)

10 •



en la que los números 8 y 6 representan valores promedio.

•



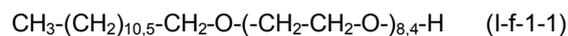
15 en la que los números 10, 6 y 2 representan valores promedio,

•



en la que los números 10,5 y 8,4 representan valores promedio.

20 8. Composición según la reivindicación 6, en la que el promotor de la penetración es un alcoxilato de alcohol de la fórmula (I-f-1-1)



en la que los números 10,5 y 8,4 representan valores promedio.

9. Composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** contiene

- de principios activos agroquímicos entre el 5 y el 40 % en peso,
- 25 - de promotores de la penetración entre el 5 y el 55 % en peso,
- de aceite vegetal entre el 15 y el 55 % en peso,
- de ciclohexanona entre el 5 y el 20 % en peso,
- de tensioactivos o coadyuvantes de la dispersión entre el 2,5 y el 30 % en peso y

- de aditivos entre el 0,1 y el 25 % en peso,

10. Composición según la reivindicación 9, **caracterizada porque** contiene

- de principios activos agroquímicos entre el 10 y el 37,5 % en peso,

- de promotores de la penetración entre el 10 y el 35 % en peso,

5 - de aceite vegetal entre el 20 y el 50 % en peso,

- de ciclohexanona entre el 7 y el 16 % en peso,

- de tensioactivos o coadyuvantes de la dispersión entre el 5 y el 25 % en peso y

- de aditivos entre el 0,1 y el 20 % en peso,

10 11. Procedimiento de preparación de una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los ingredientes se mezclan entre sí y después se someten a molienda hasta lograr un tamaño de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el proceso de molienda consiste en una molienda gruesa y una fina y se lleva a cabo hasta que el 90 % de las partículas presenten un tamaño inferior a 6  $\mu\text{m}$ .

15 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, en el que en primer lugar se disponen un promotor de la penetración y aceite vegetal y se añaden a esta mezcla el resto de los ingredientes.

14. Procedimiento para combatir insectos perjudiciales, **caracterizado porque** se aplica una composición según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 sin diluir o diluida a insectos o a su hábitat en una cantidad tal que actúe una cantidad activa de los principios activos insecticidas que contiene sobre los insectos o su hábitat.

Figura 1

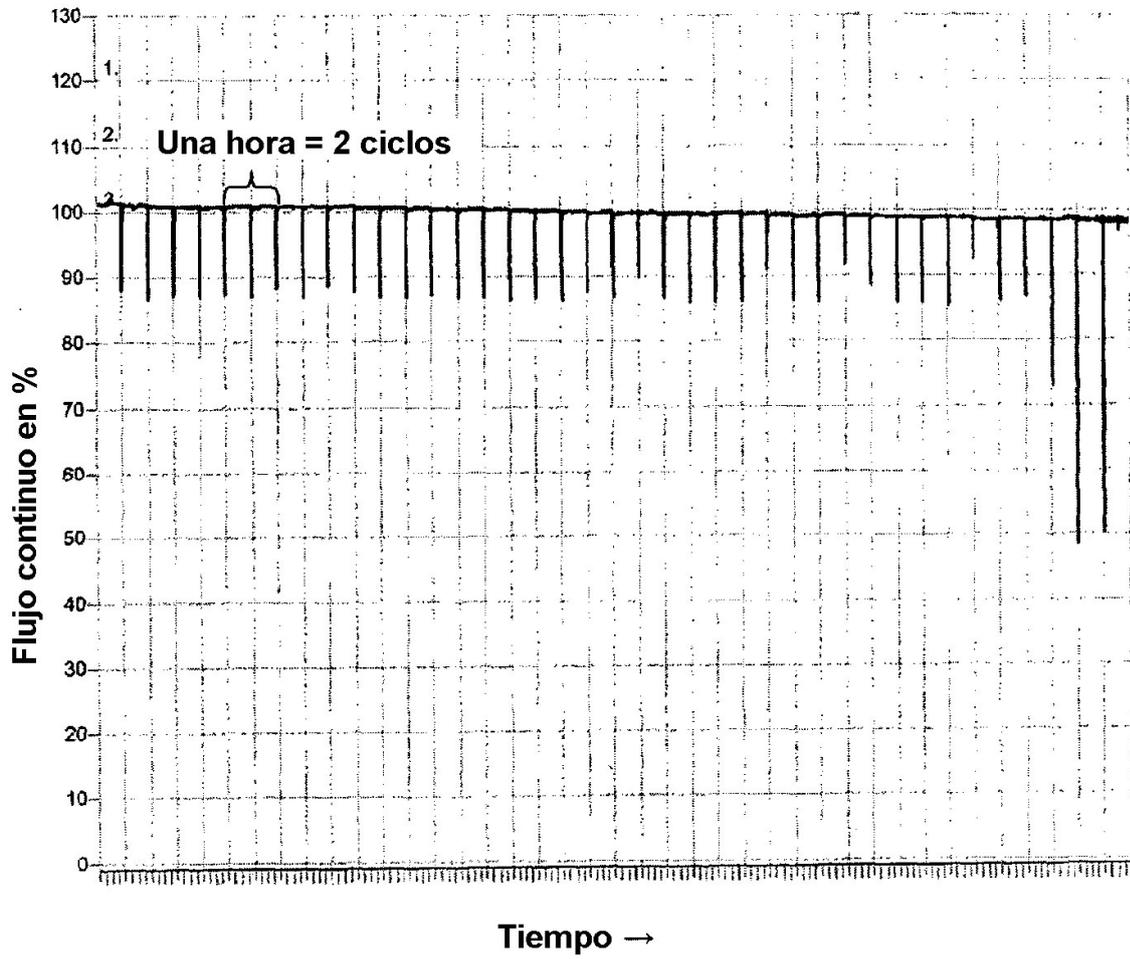


Figura 2

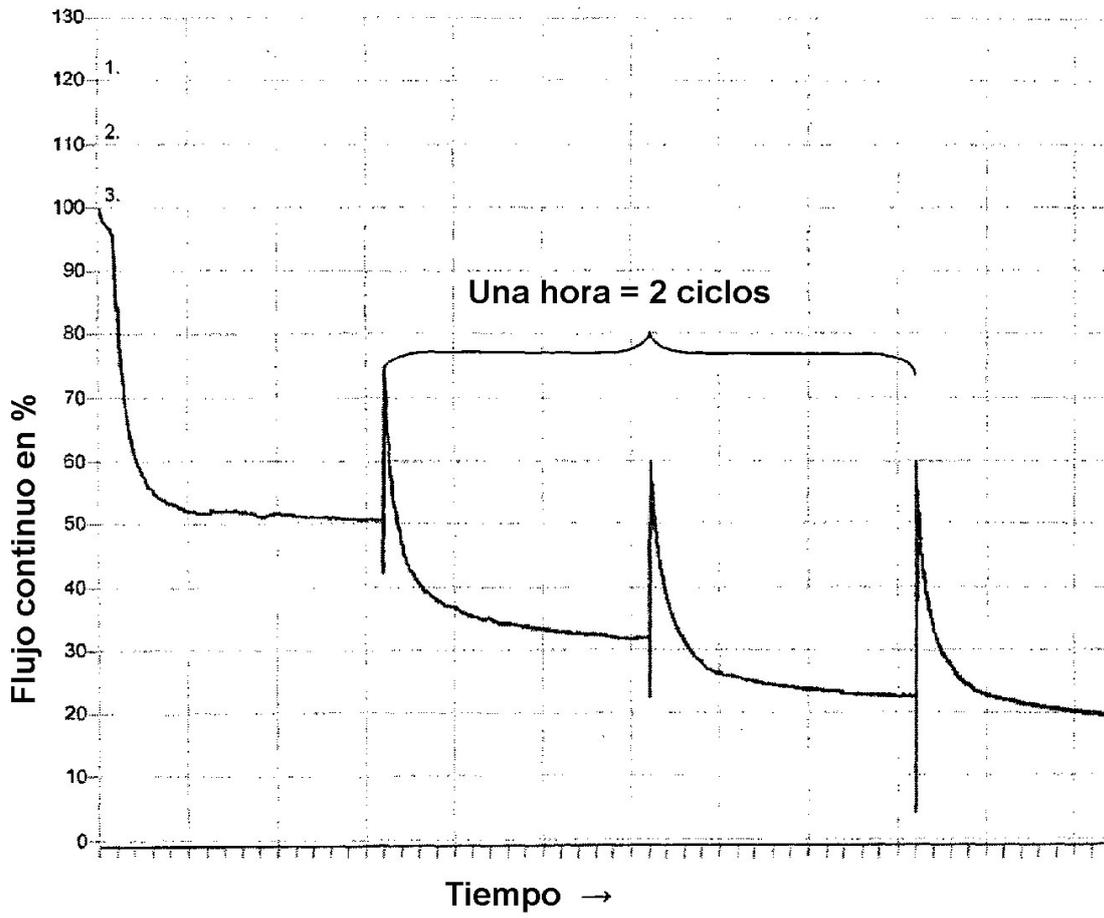


Figura 3

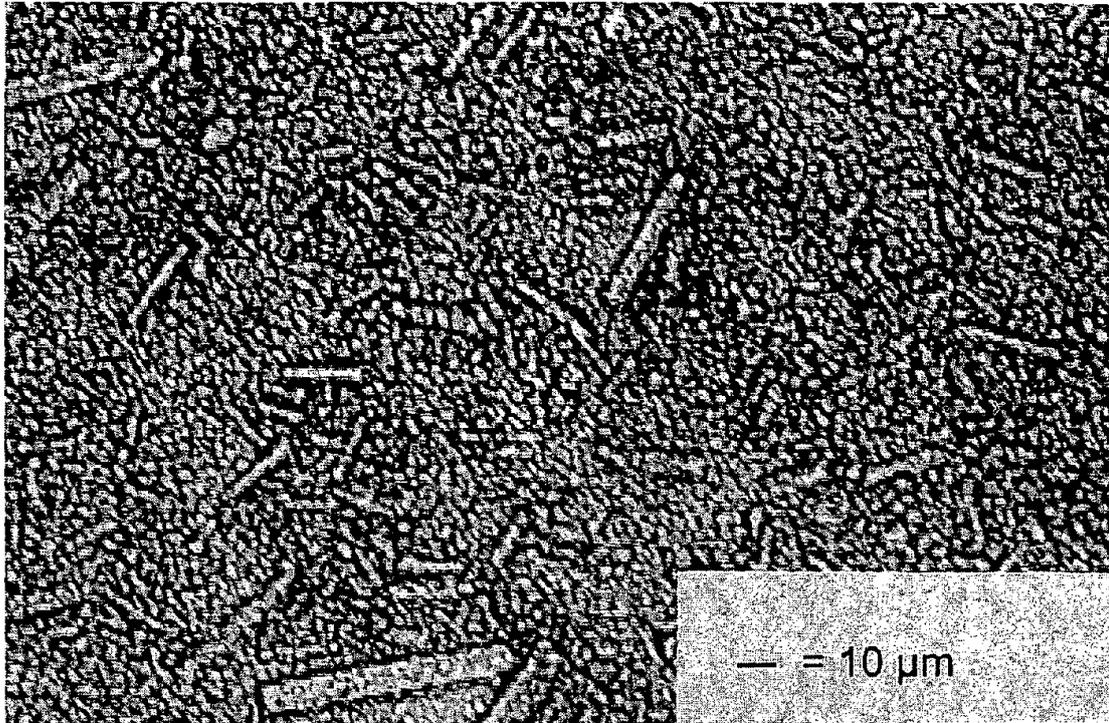


Figura 4

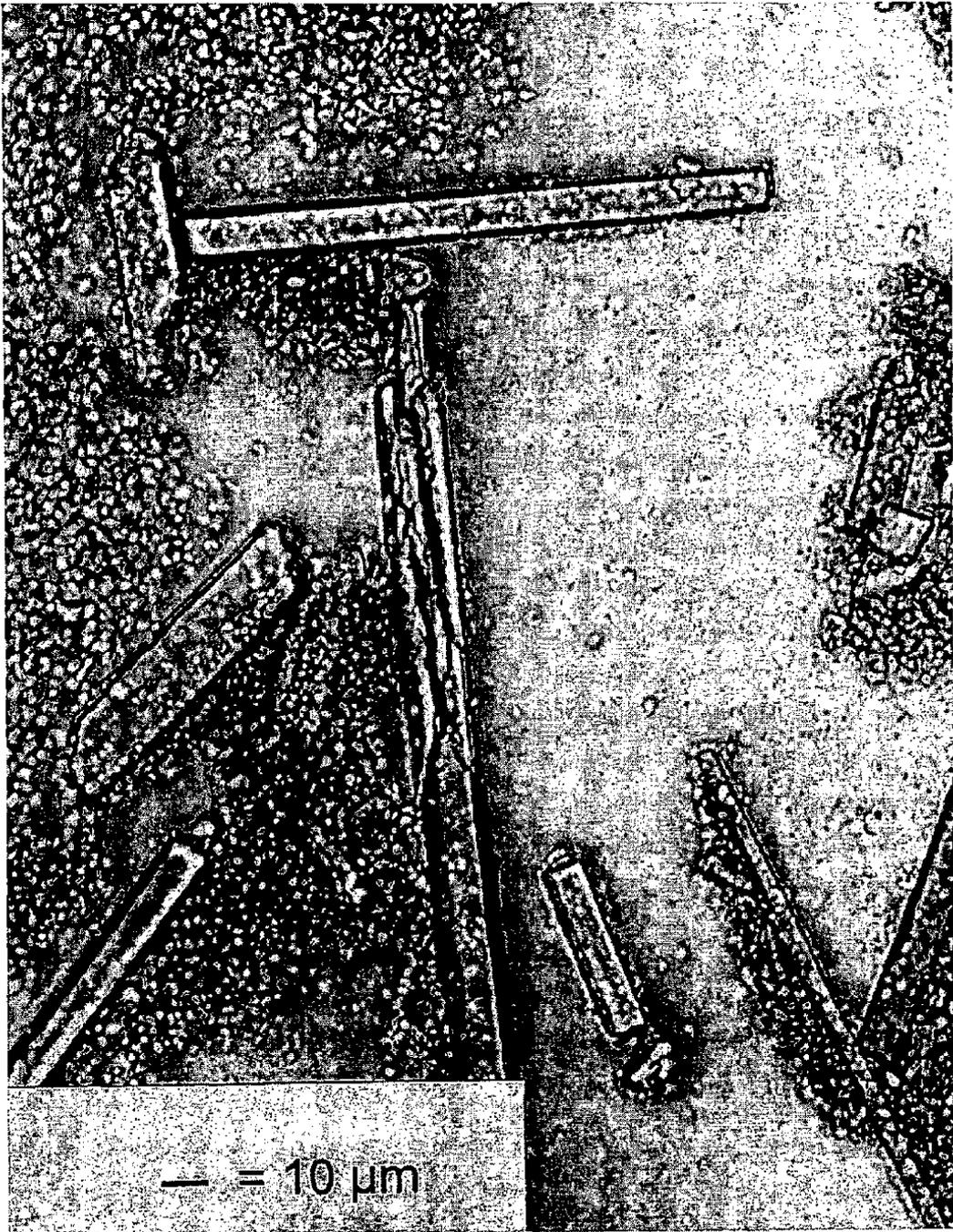


Figura 5

