

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 627**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/02** (2006.01)  
**A01N 25/04** (2006.01)  
**A01N 43/70** (2006.01)  
**A01N 47/22** (2006.01)  
**A01N 47/30** (2006.01)  
**A01N 25/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11706605 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 2544529**

54 Título: **Composiciones que comprenden una sustancia activa y un polímero de injerto de éster vinílico y poli(óxido de alquileno)**

30 Prioridad:

**30.03.2010 EP 10158356**  
**08.03.2010 US 311636 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.05.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRASHER, LAURA, L.;**  
**CAPRACOTTA, MICHAEL, D.;**  
**PATTERSON, SONIA;**  
**MERTOGLU, MURAT;**  
**NOLTE, MARC;**  
**BECHTEL, STEFAN y**  
**KLAPPACH, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 536 627 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

Composiciones que comprenden una sustancia activa y un polímero de injerto de éster vinílico y poli(óxido de alquileno)

5 La presente invención se refiere, en general, a una composición que comprende una sustancia activa y un aditivo polimérico. De modo más específico, la presente invención se refiere a una composición que comprende un aditivo polimérico que es capaz de aumentar la actuación y/o la estabilidad de la sustancia activa en la composición.

10 Las composiciones que comprenden una sustancia activa son útiles para muchas aplicaciones. Un ejemplo específico de una composición útil es una composición de agroquímicos que comprende un ingrediente activo de plaguicida como la sustancia activa. En algunos casos, las composiciones de agroquímicos se preparan diluyendo el ingrediente activo de plaguicida con agua, aplicándose las composiciones de agroquímicos a plantas para administrar así el ingrediente activo de plaguicida.

15 La actuación y la estabilidad de las composiciones que comprenden la sustancia activa en general es causa de inquietud, en especial para composiciones que incluyen ingredientes activos de plaguicidas. Además, la conservación y los ciclos de temperaturas antes de la aplicación en general exacerban los problemas de estabilidad de las sustancias activas en las composiciones, y existe un deseo constante de mejorar la estabilidad durante la conservación y después de la congelación/descongelación de las sustancias activas en dichas composiciones para evitar la separación entre las sustancias activas y las composiciones.

20 Los problemas con la estabilidad de las sustancias activas puede atribuirse al hecho de que muchas sustancias activas son capaces de una maduración de Ostwald. La maduración de Ostwald es un fenómeno que conduce a la inestabilidad de algunas sustancias activas en composiciones. Aunque muchas sustancias activas no muestran maduración de Ostwald, esta puede producirse bajo algunas circunstancias cuando las composiciones contienen una fase acuosa continua y una sustancia activa que es capaz de transportarse a través de la fase acuosa continua. En general, la maduración de Ostwald se produce a través de un mecanismo en el que las partículas más pequeñas se incorporan a las partículas más grandes debido a que las partículas más grandes están más energéticamente favorecidas que las partículas más pequeñas. El crecimiento del tamaño de partícula debido a la maduración de Ostwald conduce habitualmente a la inestabilidad de la sustancia activa en las composiciones, debido a que las partículas más grandes en general son más propensas a decantarse de las composiciones.

30 La maduración de Ostwald en general se ve facilitada por la disolución de las sustancias activas en la fase acuosa continua, que se produce incluso si la solubilidad de las sustancias activas en el agua es baja. Sin embargo, la alta solubilidad de las sustancias activas en agua aumenta la aparición de la maduración de Ostwald para las sustancias activas que son capaces de una maduración de Ostwald. Por esta razón, y debido a que muchos ingredientes activos de plaguicidas son capaces de sufrir una maduración de Ostwald, muchas composiciones de agroquímicos con una base acuosa emplean ingredientes activos de plaguicidas que tienen una solubilidad en agua relativamente baja menor que 100 ppm en agua.

35 Se conoce el uso de diversos aditivos para potenciar la estabilidad de las composiciones, incluyendo composiciones que incluyen sustancias activas capaces de sufrir una maduración de Ostwald. Los ejemplos de estos aditivos incluyen poloxámeros y modelos de la industria, tales como Morwet® D425 y el recientemente desarrollado Atlox® 4913. Morwet® D425 es un condensado de sulfonato de naftalenformaldehído, y Atlox® 4913 es un polímero injertado que comprende un esqueleto de unidades de metacrilato de metilo y ácido metacrílico y cadenas laterales de polietilenglicol con un casquete de grupo metoxi. Mientras que Atlox® 4913 se emplea mucho, se siguen intentando desarrollar nuevos aditivos que actúen tan bien o mejor que Atlox® 4913 para aumentar la actuación y/o aumentar la estabilidad de las sustancias activas incluidas en las composiciones. Unas mejoras en la inhibición de la maduración de Ostwald por medio de nuevos aditivos puede conducir a la capacidad de usar sustancias activas que sean más hidrosolubles en las composiciones, mientras que aún permitirían lograr una estabilidad suficiente de las sustancias activas incluidas en las composiciones.

40 Además de una alta estabilidad de las composiciones que comprenden la sustancia activa, una alta actuación de la sustancia activa en general también es motivo de inquietud, en especial para composiciones que incluyen ingredientes activos de plaguicidas. En general, debería lograrse una alta estabilidad, así como una alta actuación, al mismo tiempo.

50 El documento WO 2005/036963 describe un concentrado en suspensión que comprende un azol comercializado y/o estrobilurina, un potenciador de la penetración, un dispersante y agua. El dispersante puede ser un polímero del éster metílico del ácido 2-metil-2-propenoico y  $\alpha$ -(2-metil-1-oxo-2-propenil)- $\omega$ -metoxi-poli(oxi-1,2-etandiilo).

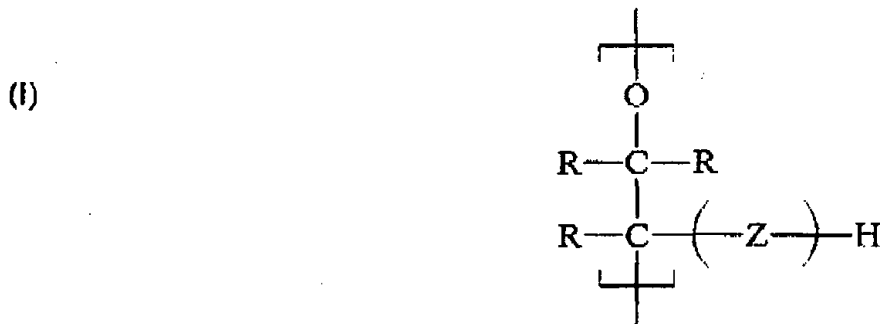
Liang *et al.* (Langmuir, 2000, 16, 1306-1310) analizan la estabilidad de dispersión en presencia de copolímeros injertados.

Haas *et al.* (Colloids Surfaces, A, 2001, 183-185, 785-793) analizan la influencia de tensioactivos poliméricos sobre concentrados en suspensión de plaguicidas con respecto a la capacidad dispersante, eficacia de molienda y potencia de estabilización.

### Sumario de la invención y ventajas

5 La presente invención proporciona una composición y un procedimiento para preparar la composición. La composición comprende una sustancia activa y un aditivo polimérico. El aditivo polimérico comprende:

1) al menos una unidad representada por la fórmula (I):



10 en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II):

en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

El procedimiento para preparar la composición comprende la etapa de combinar la sustancia activa y el aditivo polimérico para formar la composición.

15 La composición de la presente invención muestra una excelente actuación y estabilidad. De hecho, la actuación y la estabilidad de la composición es comparable a la actuación y la estabilidad logradas cuando se emplean los aditivos modelo Morwet® D425 o Atlox® 4913, lográndose resultados superiores bajo ciertas circunstancias.

### Descripción detallada de la invención

Se proporciona una composición y un procedimiento para preparar la composición. La composición comprende una sustancia activa y un aditivo polimérico.

20 La sustancia activa generalmente incluye, pero no se limita a sustancias biológicamente activas, es decir, sustancias que tienen un efecto adverso o beneficioso sobre la materia viva. Tal como se describe con más detalle a continuación, la sustancia activa también puede incluir cualquier sustancia capaz de transportarse a través de una fase acuosa continua para producir, con ello, una maduración de Ostwald. Sin embargo, debe apreciarse que la sustancia activa no se limita a sustancias que son biológicamente activas o a sustancias capaces de transportarse a través de una fase acuosa continua. La sustancia activa puede estar en forma líquida o de partículas sólidas.

25 Además, la sustancia activa puede ser hidrosoluble, hidroinsoluble, parcialmente hidrosoluble, liposoluble, lipoin soluble, y sus combinaciones. Un ejemplo de una sustancia activa que es parcialmente hidrosoluble incluye, pero no se limita a una sustancia activa que tiene una baja solubilidad en agua de hasta 500 ppm a temperaturas desde -15 °C a 54 °C. Debe apreciarse que la composición puede incluir una combinación de sustancias activas que son en general como se describió anteriormente. En una realización, la sustancia activa puede comprender partículas sólidas de un ingrediente activo de plaguicida parcialmente hidrosoluble. En otra realización, la sustancia activa puede comprender un ingrediente activo de plaguicida líquido que es liposoluble e hidroinsoluble.

30 En realizaciones en las que la sustancia activa comprende un ingrediente activo de plaguicida, la composición puede emplearse para tratar plantas aplicando la composición a las plantas. En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar hongos fitopatógenos y/o un crecimiento vegetal no deseado y/o un ataque no deseado de insectos o ácaros y/o para regular el crecimiento de las plantas, en el que la composición según la invención se deja que actúe sobre la plaga concreta, su hábitat o las plantas que van a ser protegidas frente a la plaga concreta, la tierra y/o sobre plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

40 En una realización preferida, la sustancia activa es un ingrediente activo de **plaguicida** (también denominado plaguicida). El término plaguicida se refiere al menos a un plaguicida seleccionado del grupo de fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, antídotos de plaguicidas y/o reguladores del crecimiento. Los plaguicidas preferidos son fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Los plaguicidas especialmente

preferidos son fungicidas. También pueden emplearse mezclas de plaguicidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. Los expertos en la técnica están familiarizados con estos plaguicidas, que pueden encontrarse, por ejemplo, en the Pesticide Manual, 14ª ed. (2006), The British Crop Protection Council, Londres. Los ejemplos de plaguicidas adecuados son:

- 5 A) Estrobilurinas
- azoxiestrobina, cumetoxiestrobina, cumoxiestrobina, dimoxiestrobina, enestroburina, fluoxaestrobina, kresoximometilo, metominoestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina, piracloestrobina, pirametoestrobina, piraxiestrobina, piribencarb, trifloxiestrobina, éster metílico del ácido 2-[2-(2,5-dimetilfenoximetil)fenil]-3-metoxiacrílico y 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metilalilidenaminooximetil)fenil)-2-metoxiimino-N-metilacetamida;
- 10 B) Carboxamidas
- carboxanilidas: benalaxilo, benalaxilo-M, benodanilo, bixafeno, boscalid, carboxina, fenfuramo, fenhexamid, flutolanilo, fluxapiroxad, furametpiro, isopirazamo, isotianilo, kiralaxilo, mepronilo, metalaxilo, metalaxilo-M (mefenoxamo), ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, tecloftalamo, tifulzamida, tiadinilo, 2-amino-4-metoltiazol-5-carboxanilida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y N-(2-(1,3,3-trimetilbutil)fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida;
  - morfolidas carboxílicas: dimetomorf, flumorf, pirimorf;
  - amidas del ácido benzoico: flumetover, fluopicolida, fluopiramo, zoxamida;
  - otras carboxamidas: carpropamid, diciclotmet, mandiproamid, oxtetraciclina, siltiofamo y amida del ácido N-(6-metoxipiridin-3-il)ciclopropanocarboxílico;
- 20 C) Azoles
- triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol, triticonazol, uniconazol;
  - imidazoles: ciazofamid, imazalilo, pefurazoato, procloraz, triflumizol;
  - benzimidazoles: benomilo, carbendazimo, fuberidazol, tiabendazol;
  - otros: etaboxamo, etridiazol, himexazol y 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxifenil)isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxiacetamida;
- D) Compuestos heterocíclicos
- 30 - piridinas: fluazinamo, pirifenox, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina, 3-[5-(4-metilfenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]piridina;
- pirimidinas: bupirimato, ciprodinilo, diflumeritimo, fenarimol, ferimzona, mepanipirimo, nitrapirina, nuarimol, pirimetanilo;
  - piperazinas: triforina;
- 35 - pirroles: fenciclonilo, fludioxonilo;
- morfolinas: aldimorf, dodemorf, dodemorf-acetato, fenpropimorf, tridemorf;
  - piperidinas: fenpropidin;
  - dicarboximidias: fluoroimid, iprodiona, procimidona, vinclozolin;
  - heterociclos de 5 miembros no aromáticos: famoxadona, fenamidona, flutianilo, octilinona, probenazol, éster S-alílico del ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-tolil-2,3-dihdropirazol-1-carbotioico;
- 40 - otros: acibenzolar-S-metilo, ametocradina, amisulbrom, anilazina, blasticidin-S, captafol, captano, quinometionato, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, difenzoquatmetilsulfato, fenoxanilo, folpet, ácido oxolínico, piperalina, proquinazid, piroquilona, quinoxifeno, triazoxida, triciclazol, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol y 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina;
- 45

## E) Carbamatos

- tio- y ditiocarbamatos: ferbamo, mancozeb, maneb, metamo, metasulphocarb, metiramo, propineb, tiramo, zineb, ziramó;

5 - carbamatos: bentiavalicarb, dietofencarb, iprovalicarb, propamocarb, hidrocloreto de propamocarb, valifenalato y éster 4-fluorofenílico del ácido N-(1-(1-(4-cianofenil)etansulfonil)-but-2-il)carbámico;

## F) Otras sustancias activas

- guanidinas: guanidina, dodina, base libre de la dodina, guazatina, guazatina-acetato, iminoctadina, iminoctadintriacetato, iminoctadina-tris(albesilato);

- antibióticos: kasugamicina, hidrato-hidrocloreto de kasugamicina, estreptomycin, polioxina, validamicina A;

10 - derivados de nitrofenilo: binapacril, diclorano, dinobutona, dinocap, nitrotal-isopropilo, tecnazeno;

- compuestos organometálicos. sales de fentina, tales como fentina-acetato, cloruro de fentina o hidróxido de fentina;

- compuestos heterocíclicos que contienen azufre: ditianona, isoprotiolano;

15 - compuestos de organofósforo: edifenfós, fosetilo, fosetilo-aluminio, iprobenfós, ácidos fosforoso y sus sales, pirazofós, tolclofós-metilo;

- compuestos de organocloro: clorotalonilo, diclofluanid, diclorofeno, flusulfamida, hexaclorobenceno, pencicurona, pentaclorfenol y sus sales, ftalida, quintozeno, tiofanato-metilo, tolilfluanida, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencensulfonamida;

20 - sustancias activas inorgánicas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;

- agentes de biocontrol antifúngicos, bioactivadores vegetales: *Ampelomyces quisqualis* (por ejemplo, AQ 10® de Intrachem Bio GmbH & Co. KG, Alemania), *Aspergillus flavus* (por ejemplo, AFLAGUARD® de Syngenta, CH), *Aureobasidium pullulans* (por ejemplo, BOTECTOR® de bio-ferm GmbH, Alemania), *Bacillus pumilius* (por ejemplo, aislado NRRL-Nr. B-21661 en RHAPSODY®, SERENADE® MAX y SERENADE® ASO de Fa. AgraQuest Inc., EEUU), *Bacillus subtilis* var. *amyloliquefaciens* FZB24 (por ejemplo, TAEGRO® de Novozyme Biologicals, Inc., EEUU), *Candida oleophila* I-82 (por ejemplo, ASPIRE® de Ecogen Inc., EEUU), *Candida saitoana* (por ejemplo, BIOCURE® (en mezcla con lisozima) y BIOCOAT® de Micro Flo Company, EEUU (BASF SE) y Arysta), quitosano (por ejemplo, ARMOUR-ZEN de BotriZen Ltd., NZ), *Clonostachys rosea* f. *catenulata*, también llamada *Gliocladium catenulatum* (por ejemplo, aislado J1446: PRESTOP® de Verdera, Finlandia), *Coniothyrium minitans* (por ejemplo, CONTANS® de Prophyta, Alemania), *Cryphonectria parasitica* (por ejemplo, *Endothia parasitica* de CNICM, Francia), *Cryptococcus albidus* (por ejemplo, YIELD PLUS® de Anchor Bio-Technologies, Sudáfrica), *Fusarium oxysporum* (por ejemplo, BIOFOX® de S.I.A.P.A., Italia), FUSACLEAN® de Natural Plant Protection, Francia), *Metschnikowia fructicola* (por ejemplo, SHEMER® de Agrogreen, Israel), *Microdochium dimerum* (por ejemplo, ANTIBOT® de Agrauxine, Francia), *Phlebiopsis gigantea* (por ejemplo, ROTSOP® de Verdera, Finlandia), 35 *Pseudozyma flocculosa* (por ejemplo, SPORODEX® de Plant Products Co. Ltd., Canadá), *Pythium oligandrum* DV74 (por ejemplo, POLYVERSUM® de Remeslo SSRO, Biopreparaty, República Checa), *Reynoutria sachlinensis* (por ejemplo, REGALIA® de Marrone BioInnovations, EEUU), *Talaromyces flavus* V117b (por ejemplo, PROTUS® de Prophyta, Alemania), *Trichoderma asperellum* SKT-1 (por ejemplo, ECO-HOPE® de Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japón), *T. atroviride* LC52 (por ejemplo, SENTINEL® de Agrimm Technologies Ltd, NZ), *T. harzianum* T-22 (por ejemplo, PLANTSHIELD® de Firma BioWorks Inc., EEUU), *T. harzianum* TH 35 (por ejemplo, ROOT PRO® de Mycontrol Ltd., Israel), *T. harzianum* T-39 (por ejemplo, TRICHODEX® y TRICHODERMA 2000® de Mycontrol Ltd., Israel, y Makhteshim Ltd., Israel), *T. harzianum* y *T. viride* (por ejemplo, TRICHOPEL de Agrimm Technologies Ltd., NZ), *T. harzianum* ICC012 y *T. viride* ICC080 (por ejemplo, REMEDIER® WP de Isagro Ricerca, Italia), *T. polysporum* y *T. harzianum* (por ejemplo, BINAB® de BINAB Bio-Innovation AB, Suecia), *T. stromaticum* (por ejemplo, TRICOVAB® de C.E.P.L.A.C., Brasil), *T. virens* GL-21 (por ejemplo, SOILGARD® de Certis LLC, EEUU), 45 *T. viride* (por ejemplo, TRIECO® de Ecosense Labs. (India) Pvt. Ltd., India), BIO-CURE® F de T. Stanes & Co. Ltd., India), *T. viride* TV1 (por ejemplo, *T. viride* TV1 de Agribiotec srl, Italia), *Ulocladium oudemansii* HRU3 (por ejemplo, BOTRY-ZEN® de Botry-Zen Ltd., NZ);

50 - otros: bifenilo, bronopol, ciflufenamida, cimoxanilp, difenilamina, metrafenona, pirofenona, mildiomicina, oxina-cobre, prohexadiona-calcio, espiroxamina, tebufloquina, tolilfluanid, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluorometoxi-2,3-difluorofenil)metil)-2-fenilacetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometilfenoxi)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluorometilfenoxi)-2,5-dimetilfenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-

trimetilsilanilpropoxi)fenil)-N-etil-N-metilformamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanilpropoxi)fenil)-N-etil-N-metilformamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-ilamida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxílico, éster 6-terc-butil-8-fluoro-2,3-dimetilquinolin-4-ílico del ácido metoxiacético y N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida.

G) Reguladores del crecimiento

10 - ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brassinolida, butralino, clormequat (cloruro de clormequat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dikegulaco, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefón, flumetralina, flurprimidol, flutiaceto, forclorfenurona, ácido giberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftalenacético, N-6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmona, tidiazurona, triapenténol, fosforotriitoato de tributilo, ácido 2,3,5-triyodobenzoico, trinexapaco-etilo y uniconazol;

H) Herbicidas

15 - acetamidas: acetoclor, alaclor, butaclor, dimetaclor, dimetenamida, flufenaceto, mefenaceto, metolaclor, metazaclor, napropamida, naproanilida, petoxamida, pretilaclor, propaclor, tenilclor;

- derivados de aminoácidos: bilanafós, glifosato, glufosinato, sulfosato;

- ariloxifenoxipropionatos: clodinafop, cihalofop-butilo, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P-tefurilo;

20 - bupiridilos: diquat, paraquat;

- (tio)carbamatos: asulamo, butilato, carbetamida, desmedifamo, dimepiperato, eptamo (EPTC), esprocarb, molinato, orbencarb, fenmedifamo, prosulfocarb, piributicarb, tiobencarb, trialato;

- ciclohexandionas: butoxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralkoxidim;

- dinitroanilinas: benfluralina, etalfluralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina;

25 - éteres difenílicos: acifluorfenó, aclonifeno, bifenox, diclofop, etoxifeno, fomesafeno, lactofeno, oxifluorfenó;

- hidroxibenzonitrilos: bomoxinilo, diclobenilo, ioxinilo;

- imidazolinonas: imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapiro, imazaquin, imazetapiro;

- ácidos fenoxiacéticos: clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-DB, diclorprop, MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop;

30 - pirazinas: cloridazona, flufenpir-etilo, flutiaceto, norflurazona, piridato;

- piridinas: aminopiridilid, clopiridilid, diflufenicano, ditiopor, fluridona, fluroxipir, picloramo, picolinafeno, tiazopor;

35 - sulfonilureas: amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, clorimurona-etilo, clorsulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, yodosulfurona, mesosulfurona, metazosulfurona, metsulfurona-metilo, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona, rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflurosulfurona, tritosulfurona, 1-((2-cloro-6-propilimidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea;

- triazinas: ametrina, atrazina, cianazina, dimetametrina, etiozina, hexazinona, metamitrona, metribuzina, prometrina, simazina, terbutilazina, terbutrina, triaziflamo;

40 - ureas: clorotolurona, daimurona, diurona, fluometurona, isoproturona, linurona, metabenzotiazurona, tebutiurona;

- otros inhibidores de la acetolactato sintasa: bispiribaco-sodio, cloransulamo-metilo, diclosulamo, florasulamo, flucarbazona, flumetsulamo, metosulamo, orto-sulfamurona, penoxsulamo, propoxicarbazona, piribambenz-propilo, piribenzoximo, pirifitalid, piriminobac-metilo, pirimisulfano, piritiobaco, poroxasulfona, poroxsulamo;

45 - otros: amicarbazona, aminotriazol, anilofós, beflubutamida, benazolina, bencarbazona, benfluresato, benzofenap, bentazona, benzobiciclona, biciclopirona, bromacilo, bromobutida, butafenacilo, butamifós, cafenstrol, carfentrazona, cinidon-etililo, clortal, cinmetilina, clomazona, cumilurona, ciprosulfamida, dicamba, difenzoquat,

diflufenzopiro, *Drechslera monoceras*, endotal, etofumesato, etobenzanid, fenoxasulfona, fentrazamida, flumicloracpentilo, flumioxazina, flupoxamo, fluorocloridona, flurtamona, indanofano, isoxabeno, isoxaflutol, lenacilo, propanilo, propizamida, quincoloraco, quinmeraco, mesotriona, ácido metilarsónico, naptalamo, oxadiargilo, oxadiazona, oxaziclomefona, pentoxazona, pinoxadeno, piraclonilo, piraflufeno-etilo, pirasulfotol, pirazoxifeno, 5 pirazolinato, quinoclamina, saflufenacilo, sulcotriona, sulfentazona, terbacilo, tefuriltriona, tembotriona, tiencarbazona, topramezona, éster etílico del ácido (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)fenoxi]piridin-2-iloxi)acético, éster metílico del ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxílico, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazin-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-clorofenil)-5-fluoropiridin-2-carboxílico, éster metílico del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxifenil)piridin-2-carboxílico, y éster 10 metílico del ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluorofenil)piridin-2-carboxílico.

l) Insecticidas

- organo(tio)fosfatos: acefato, azametifós, azinfós-metilo, clorpirifós, clorpirifós-metilo, clorfenvinfós, diazinona, diclorvos, dicrotofós, dimetoato, disulfotona, etiona, fenitrotriona, fentiona, isoxationa, malationa, metamidofós, metidationa, metilparationa, mevinfós, monocrotofós, oxidemetona-metilo, paraoxona, parationa, fentoato, fosalona, 15 fosmet, fosfamidona, forato, foximo, pirimifós-metilo, profenofós, protiofós, sulprofós, tetraclorvinfós, terbufós, triazofós, triclorfona;

- carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

- piretroides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, 20 tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;

- reguladores del crecimiento de insectos: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazurona, ciramazina, diflubenzurona, fluciclozurona, flufenoxurona, hexaflumurona, lufenurona, novalurona, teflubenzurona, 25 triflumurona; buprofezina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: espiroclorofeno, espiromesifeno, espirotetramato;

- compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxamo, nitenpiramo, acetamiprida, tiacloprida, 1-(2-clorotiazol-5-ilmetil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano;

30 - compuestos antagonistas de GABA: endosulfano, etiprol, fipronilo, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, amida del ácido 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-metilfenil)-4-sulfinaoil-1H-pirazol-3-carbotioico;

- insecticidas de lactona macrocíclicos: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad, espinetoramo;

35 - acaricidas de inhibidor del transporte de electrones mitocondrial (METI) I: fenazaquina, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerimo;

- compuestos de METI II y III: acequinocilo, fluaciprimo, hidrametilnona;

- descopladores: clorfenapiro;

- inhibidores de la fosforilación oxidativa: cihexatina, diafentiurona, óxido de fenbutaestaño, propargita;

- compuestos que alteran la muda: criomazina;

40 - inhibidores de la función oxidasa mixtos: butóxido de piperonilo;

- bloqueantes del canal de sodio: indoxacarb, metaflumizona;

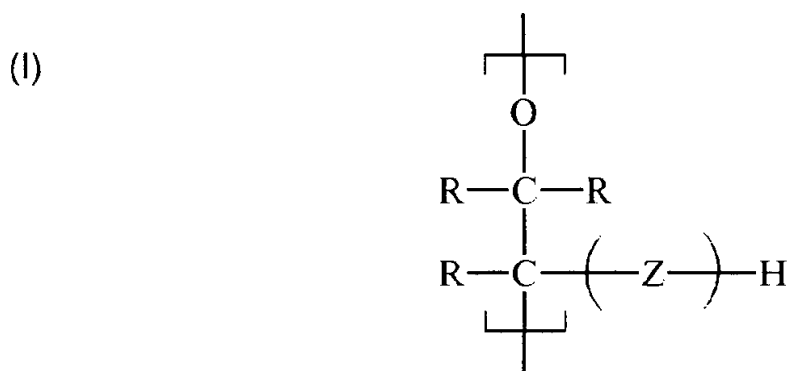
- otros: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamida, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclamo, flubendiamida, clorantraniliprol, ciazipiro (HGW86), cienopirafeno, flupirazofós, ciflumetofeno, amidoflumeto, imiciafós, bistriflurona, y pirfluquinazona.

45 En una realización preferida, el plaguicida tiene una solubilidad en agua menor que 10 g/l a 20 °C, más preferiblemente menor que 1 g/l, aún más preferiblemente menor que 0,5 g/l, y lo más preferiblemente menor que 0,1 g/l.

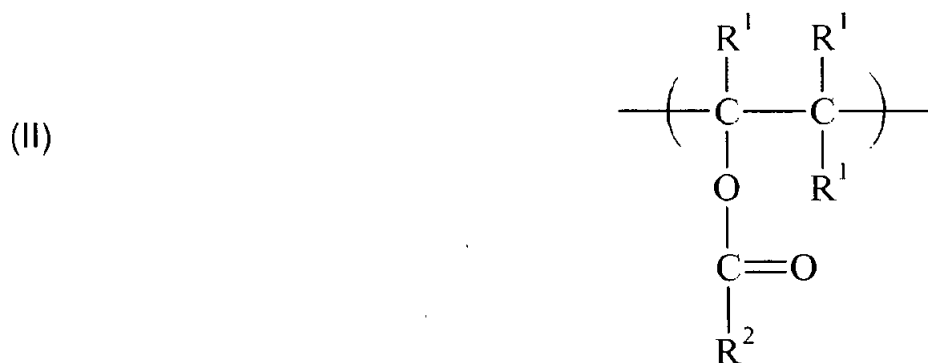
Los ejemplos de ingredientes activos de plaguicidas adecuados, para los objetivos de la presente invención,

5 incluyen, pero no se limitan a atrazina, 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (denominada habitualmente con el nombre comercial Diuron®), carbarilo, tebuconazol, clorotalonilo, oxiclóruo de cobre, carbendazim, y metolaclo. Los plaguicidas más preferidos son difenoconazol, metrafenona, y una mezcla de difenoconazol y metrafenona. La cantidad total de sustancia o sustancias activas presente en la composición generalmente es de hasta 60% en peso, como alternativa del 10% al 50% en peso, como alternativa del 20% al 50% en peso, basado en el peso total de la composición. A este respecto, la composición puede incluir cantidades relativamente altas de la sustancia o sustancias activas, comparado con formulaciones previstas para el uso por parte del usuario final.

10 La composición también incluye un **aditivo polimérico**. Los beneficios asociados con el aditivo polimérico generalmente son pronunciados en composiciones que tienen cantidades elevadas de la sustancia o sustancias activas; sin embargo, los beneficios asociados con el aditivo polimérico también aparecen en composiciones que tienen cantidades bajas de la sustancia o sustancias activas. El aditivo polimérico tiene al menos una unidad representada por la fórmula (I):



15 en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II):



20 en la que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo carbonilo, un grupo hidroxilo, un grupo éter, y sus combinaciones; y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Debe apreciarse que, cuando están presentes, los grupos alquilo y/o arilo de R y/o R<sup>1</sup> pueden ser monovalentes.

Preferiblemente, cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y sus combinaciones. Más preferiblemente, cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, y sus combinaciones. Se prefiere especialmente que R sea un átomo de hidrógeno.

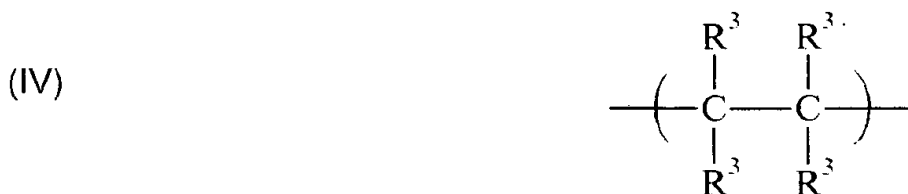
25 Preferiblemente, R<sup>1</sup> se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y sus combinaciones. Más preferiblemente, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno. R<sup>2</sup> es preferiblemente un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. R<sup>2</sup> es más preferiblemente un grupo metilo.

En una realización preferida, R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, y sus combinaciones, R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, y R<sup>2</sup> es un grupo metilo.



Generalmente, el **número de unidades** representadas por la fórmula (II) que pueden estar presentes en Z es de 10 a 200, como alternativa de 20 a 100, como alternativa de 30 a 70, y como alternativa de 40 a 60 unidades. Generalmente, la unidad representada por la fórmula (II) está presente en una cantidad del 45% al 75% en peso, y como alternativa del 55% al 65% en peso, basado en el peso total del aditivo polimérico.

- 5 En una realización, Z comprende además al menos una unidad representada por la fórmula (IV):



10 en la que cada R<sup>3</sup> se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo carbonilo, un grupo hidroxilo, un grupo éter, y sus combinaciones; y en la que R<sup>3</sup> no es un grupo éster. Cuando están presentes, el número de unidades representadas por la fórmula (IV) que pueden estar presentes en Z es de 10 a 200, como alternativa de 20 a 100, y como alternativa de 30 a 70. Se contempla que las unidades representadas por la fórmula (II), y cuando están presentes por la fórmula (IV), pueden estar distribuidas aleatoriamente o en forma de bloque dentro de Z. Preferiblemente, Z comprende hasta 20% molar de unidades de fórmula (VI), más preferiblemente hasta 5% molar, y en especial hasta 0,5% molar.

15 Generalmente, el número de unidades representadas por la fórmula (I) que están presentes en el aditivo polimérico es de 1 a 30, como alternativa de 1 a 15, y como alternativa de 3 a 10 unidades representadas por la fórmula (I).

Cuando el aditivo polimérico presenta al menos dos unidades representadas por la fórmula (I), el aditivo polimérico puede denominarse un polímero “de peine” debido a su estructura. Se contempla que cuando el aditivo polimérico presenta al menos dos unidades representadas por la fórmula (I), cada unidad puede estar distribuida de modo aleatorio o regular a lo largo del esqueleto de poliéter.

- 20 El aditivo polimérico incluye además al menos una unidad representada por la fórmula (III):



25 en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 5, y en especial de 2 a 3 átomos de carbono. A puede representar independientemente el mismo grupo alquilenoxi o grupos alquilenoxi diferentes que tienen de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilenoxi adecuados incluyen, pero no se limitan a óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de deceno y óxido de estireno. Se contempla que cuando A representa diferentes grupos alquilenoxi, los diferentes grupos alquilenoxi pueden estar distribuidos aleatoriamente o en forma de bloque dentro del esqueleto de poliéter. En una realización, A representa el mismo grupo alquilenoxi y A es óxido de etileno. Cuando están presentes, el número de unidades representadas por la fórmula(III) que pueden estar presentes en el aditivo polimérico es de 10 a 150, y como alternativa de 25 a 80.

30 El número de unidades representadas por la fórmula (I), y cuando están presentes por la fórmula (III), controlan sustancialmente la longitud de la cadena en el aditivo polimérico. Además, el número de unidades representadas por la fórmula (I) y la fórmula (III), así como el número de unidades presentes en Z y el número de unidades representadas por la fórmula (IV), controlan sustancialmente el peso molecular numérico medio del aditivo polimérico. En una realización, el aditivo polimérico tiene un peso molecular Pn de 5.000 a 200.000 g/mol, y como alternativa de 15.000 a 50.000 g/mol. El aditivo polimérico puede estar terminado con grupos hidroxilo o estar alquilado en uno o ambos grupos OH terminales. Los radicales alquilo adecuados son radicales C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> ramificados o no ramificados. Preferiblemente, el aditivo polimérico está terminado con grupos hidroxilo.

En una realización preferida, el aditivo polimérico comprende:

- 40 1) al menos una unidad representada por la fórmula (I), en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II), en la que cada R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno; y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; y

2) al menos una unidad representada por la fórmula (III), en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 3 átomos de carbono.

En una realización más preferida, el aditivo polimérico comprende:

5 1) al menos una unidad representada por la fórmula (I), en la que cada R es un átomo de hidrógeno; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II), en la que cada R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno; y R<sup>2</sup> es un metilo; y

2) al menos una unidad representada por la fórmula (III), en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene 2 átomos de carbono.

10 El aditivo polimérico puede obtenerse mediante procedimientos muy conocidos para la polimerización de injerto. Un procedimiento ventajoso se indica, por ejemplo, en el documento WO 2007/138053, página 5, línea 14 hasta página 10, línea 25.

15 El aditivo polimérico generalmente está presente en la composición en una cantidad de al menos 0,5% en peso basado en el peso total de la composición. Como alternativa, el aditivo polimérico está presente en la composición en una cantidad del 0,5% al 10,0%, como alternativa del 0,5% al 5%, y como alternativa del 1% al 3% en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización preferida, la cantidad del aditivo polimérico habitualmente se encuentra en el intervalo del 5% al 100% en peso, preferiblemente del 10% al 500% en peso, más preferiblemente del 20% al 100% en peso, basado en el peso de la sustancia activa.

20 Aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, se cree que el aditivo polimérico aumenta la actuación y/o aumenta la estabilidad de la sustancia activa incluida en la composición dependiendo de la sustancia o sustancias activas concretas incluidas en la composición. De modo más específico, se cree que el aditivo polimérico aumenta la estabilidad de la sustancia activa envolviéndose alrededor de la sustancia activa. Tal como se analiza con más detalle a continuación, el aditivo polimérico es particularmente eficaz para estabilizar cualquier sustancia o sustancias activas capaces de transportarse a través de una fase acuosa continua para producir, con ello, una maduración de Ostwald.

25 La composición también puede comprender **componentes adicionales** distintos de la sustancia activa y el aditivo polimérico. Por ejemplo, la composición puede incluir agentes humectantes; tensioactivos; emulgentes; anticongelantes para mejorar la estabilidad de congelación/descongelación de la composición; antiespumantes; agentes antidepósito, tales como goma de xantano; biocidas; y combinaciones de los aditivos mencionados anteriormente. Sin embargo, debe apreciarse que los agentes humectantes, los tensioactivos y los emulgentes son  
30 opcionales. Los ejemplos de agentes humectantes adecuados incluyen los seleccionados del grupo de alcoholes alcoxilados, polialquilén glicol éteres, condensados de sulfonato de naftalenformaldehído, y sus combinaciones. Los ejemplos de un alcohol alcoxilado incluyen, pero no se limitan a Lutensol® XL y Lutensol® XP, productos disponibles en el mercado en BASF Corporation. Un ejemplo de un polialquilén glicol éter incluye, pero no se limita a Pluriol® WSB 125, disponible en el mercado en BASF Corporation. Un ejemplo de un condensado de sulfonato de naftalenformaldehído es Morwet® D425, disponible en el mercado en AkzoNobel. Aunque Morwet® D425 es un  
35 aditivo conocido, también puede incluirse por sus conocidas propiedades humectantes. En el contexto de la presente invención, Morwet® D425 puede incluirse principalmente como agente humectante. En una realización en la que la composición comprende además el agente humectante, el agente humectante puede presentarse en una cantidad del 1% al 20% en peso, basado en el peso total de la composición. Como alternativa, el agente humectante puede estar presente en una cantidad del 1% al 10%, más generalmente del 1% al 5%, y lo más generalmente del 2% al 4%, basado en el peso total de la composición. Los ejemplos de tensioactivos adecuados  
40 pueden incluir tensioactivos aniónicos, tales como dodecilbencensulfonato de calcio. Los ejemplos de emulgentes adecuados pueden incluir emulgentes no iónicos, tales como alcoholes alcoxilados, según se describió anteriormente. Generalmente, los componentes adicionales están presentes en una cantidad de hasta 20% en peso, y más generalmente hasta 15% en peso, basado en el peso total de la composición.

45 La sustancia activa también puede diluirse con un componente disolvente para formar la composición. El componente disolvente puede incluir agua, líquidos miscibles en agua, aceites, líquidos miscibles en aceite, propilenglicol, tripropilenglicol, acetaldehído, otros vehículos conocidos, y sus combinaciones. En una realización, están presentes más agua y constituyentes miscibles en agua que aceites y constituyentes miscibles en aceite.  
50 Bajo estas circunstancias, el componente disolvente puede comprender una fase acuosa continua. Cuando se incluye, el componente disolvente generalmente está presente en la composición en una cantidad del 10% al 75% en peso, como alternativa del 10% al 60% en peso, como alternativa del 20% al 50% en peso, como alternativa del 30% al 40% en peso, basado en el peso total de la composición.

55 En una realización preferida, la sustancia activa es un plaguicida y la composición según la invención es una composición de agroquímicos. Estas composiciones de agroquímicos también pueden comprender agentes

auxiliares que son habituales en las composiciones de agroquímicos. Los agentes auxiliares empleados dependen de la forma de aplicación concreta y de la sustancia activa, respectivamente. Los ejemplos de agentes auxiliares adecuados son disolventes, vehículos sólidos, dispersantes o emulgentes (tales como otros solubilizantes, coloides protectores, tensioactivos y agentes de adhesión), espesantes orgánicos y anorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, o agentes antiespumantes.

Los **disolventes** adecuados para las composiciones de agroquímicos son agua, disolventes orgánicos, tales como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición de medio a alto, tales como queroseno o aceite diesel, y además aceites de alquitrán de carbón y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas, tales como ciclohexanona y gamma-butirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, y disolventes muy polares, por ejemplo, aminas, tales como N-metilpirrolidona. En una realización preferida, el disolvente comprende agua. El contenido en agua de la composición de agroquímicos es preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 25% en peso, y lo más preferiblemente al menos 35% en peso, basado en el peso total de la composición. La composición puede comprender hasta 80% en peso de agua.

Los tensioactivos adecuados para las composiciones de agroquímicos (adyuvantes, humectantes, agentes de pegajosidad, dispersantes o emulgentes) son sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo y de amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido ligninsulfónico (tipos Borresperse®, Borregard, Noruega), ácido fenolsulfónico, ácido naftalensulfónico (tipos Morwet®, Akzo Nobel, EEUU), ácido dibutilnaftalensulfónico (tipos Neka®, BASF, Alemania), y ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, sulfatos de alquilo, sulfatos de lauril éter, sulfatos de alcohol graso, y hexa-, hepta- y octadecanoatos sulfatados, glicol éteres de alcohol graso sulfatado, y además condensados de naftaleno o ácido naftalensulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilén octilfenil éter, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alquilaril poliéter alcoholes, condensados de alcohol y alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilén alquil éteres, polioxipropileno etoxilado, lauril alcohol poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol, licores residuales y proteínas de lignina-sulfito, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones hidrofóbicamente modificados, poli(alcoholes vinílicos) (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokolan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

Los ejemplos de **espesantes** para composiciones de agroquímicos (es decir, compuestos que imparten una fluidez modificada a las composiciones, es decir, una alta viscosidad bajo condiciones estáticas y una baja viscosidad durante la agitación) son polisacáridos y arcillas orgánicas y anorgánicas, tales como goma de xantano (Kelzan®, CP Kelco, EEUU), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia), Veegum® (R.T. Vanderbilt, EEUU) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EEUU). Pueden añadirse bactericidas para composiciones de agroquímicos para la conservación y la estabilización de la composición. Los ejemplos de bactericidas adecuados son los que se basan en diclorofeno y bencil alcohol hemi formal (Proxel® from ICI o Acticide® RS de Thor Chemie, y Kathon® MK de Rohm & Haas) y los derivados de isotiazolinona, tales como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Los ejemplos de agentes anticongelantes adecuados para composiciones de agroquímicos son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Los ejemplos de agentes antiespumantes para composiciones de agroquímicos con emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker, Alemania, o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.

La composición de agroquímicos, que comprende un plaguicida como sustancia activa, puede estar presente en cualquier tipo de formulación conocida para composiciones de agroquímicos, por ejemplo, disoluciones, emulsiones, suspensiones, polvos finos, polvos, pastas y gránulos. Preferiblemente, la composición de agroquímicos es una suspensión. El tipo de formulación depende del objetivo previsto concreto; en cada caso, debe asegurar una distribución fina y uniforme del compuesto según la invención.

Los ejemplos de tipos de formulaciones son suspensiones (SC, OD, FS), concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW, EO, ES), pastas, pastillas, polvos humectables o polvos finos (WP, SP, SS, WS, DP, DS) o gránulos (GR, FG, GG, MG), que pueden ser hidrosolubles o humectables, así como formulaciones en gel para el tratamiento de materiales de propagación de plantas, tales como semillas (GF). Habitualmente, los tipos de formulaciones (por ejemplo, SC, OD, FS, EC, WG, SG, WP, SP, SS, WS, GF) se emplean diluidas. Los tipos de composiciones tales como DP, DS, GR, FG, GG y MG habitualmente se emplean sin diluir. Los tipos de formulaciones preferidas son suspensiones, por ejemplo, SC.

Las composiciones de agroquímicos en general comprenden entre 0,01% y 95%, preferiblemente entre 0,1% y 90%, lo más preferiblemente entre 0,5% y 90% en peso de plaguicida. Los plaguicidas se emplean con una pureza del 90% al 100%, preferiblemente del 95% al 100% (según el espectro de RMN).

En una realización preferida, la composición de agroquímicos es una **dispersión** (por ejemplo, emulsión o suspensión, o suspoemulsión), preferiblemente una suspensión. Más preferiblemente, la composición de agroquímicos es una dispersión acuosa, tal como una suspensión acuosa. El plaguicida puede estar presente en cualquier forma, tal como sólido, líquido o disuelto. Preferiblemente, el plaguicida está presente en forma sólida, más preferiblemente en forma de partículas sólidas, que están suspendidas en la composición. El tamaño medio de partícula del plaguicida suspendido es generalmente al menos 40% menor que 2,0  $\mu\text{m}$ , preferiblemente al menos 55%, según se determina mediante dispersión de luz dinámica.

La viscosidad de una composición de agroquímicos líquida habitualmente es de hasta 1000 mPas, preferiblemente hasta 700 mPas, más preferiblemente hasta 500 mPas, y en especial hasta 400 mPas (medido según los requisitos de la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) MT 192).

En una realización preferida, la composición según la invención comprende metrafenona, difenoconazol, y un aditivo polimérico que comprende:

1) al menos una unidad representada por la fórmula (I), en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II), en la que cada  $R^1$  es un átomo de hidrógeno; y  $R^2$  es un grupo hidrocarbonado  $C_1$ - $C_5$ ; y

2) al menos una unidad representada por la fórmula (III), en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 3 átomos de carbono.

En otra realización preferida, la composición según la invención es una dispersión (por ejemplo, emulsión o suspensión, o suspoemulsión), que comprende un plaguicida, y un aditivo polimérico que comprende:

1) al menos una unidad representada por la fórmula (I), en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II), en la que cada  $R^1$  es un átomo de hidrógeno; y  $R^2$  es un grupo hidrocarbonado  $C_1$ - $C_5$ ; y

2) al menos una unidad representada por la fórmula (III), en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 3 átomos de carbono.

La presente invención también se refiere al uso de la composición según la invención, en la que la sustancia activa es un plaguicida, para potenciar la actividad plaguicida de dicho plaguicida. Preferiblemente, la cantidad del aditivo polimérico está en el intervalo del 10% al 500% en peso, basado en el peso del plaguicida.

La presente invención también se refiere a un uso de la composición según la invención, en el que la sustancia activa es un plaguicida, para potenciar la retención de dicho plaguicida sobre las plantas.

#### Maduración de Ostwald

En una realización, la sustancia activa está en forma de partículas sólidas y es capaz de transportarse a través de una fase acuosa continua, cuando está presente, para producir con ello una maduración de Ostwald. La sustancia activa que es capaz de una maduración de Ostwald se denomina en la presente la "sustancia M.O.". En una realización específica, la composición incluye la sustancia M.O., un componente disolvente que comprende una fase acuosa continua para diluir la sustancia M.O., y el aditivo polimérico. Esta realización concreta de la composición se denomina en la presente una "composición en suspensión" y se describirá con más detalle a continuación. Debe apreciarse que también pueden estar presentes aceites y componentes miscibles en aceite, en cuyo caso la composición puede denominarse, desde un punto de vista técnico, como una suspoemulsión. Sin embargo, para simplificar, una "composición en suspensión" se refiere a suspensiones y suspoemulsiones.

Tal como se analizó anteriormente, la sustancia M.O. puede incluir cualquier sustancia que sea capaz de transportarse a través de una fase acuosa continua, para producir con ello una maduración de Ostwald de la sustancia M.O. en la composición en suspensión. La maduración de Ostwald es un proceso espontáneo que se conduce termodinámicamente, en el que las partículas dispersadas en un fluido cambian de tamaño a lo largo del tiempo. De modo específico, las partículas más grandes están más energéticamente favorecidas que las partículas más pequeñas. Como resultado, las moléculas de la superficie se desprenden de las partículas más pequeñas, son transportadas en general a través del fluido mediante difusión, y se incorporan a las partículas más grandes. A medida que las partículas más grandes aumentan aún más su tamaño a lo largo del tiempo, también aumenta la incidencia de partículas que se depositan fuera del fluido. La maduración de Ostwald puede observarse con facilidad midiendo las diferencias en el tamaño de las partículas a lo largo del tiempo para una composición en suspensión concreta. Para los objetivos de la presente solicitud, una sustancia que es capaz de una maduración de Ostwald muestra un aumento en el tamaño medio de partícula de la sustancia de al menos 0,1 micrómetros

después de la conservación de una composición en suspensión a una temperatura de 40 °C durante un periodo de 28 días, o después de unos ciclos de congelación-descongelación de la composición en suspensión durante 7 días a unas temperaturas que varían de -15 °C a +5 °C. Debe apreciarse que unas mayores temperaturas pueden aumentar la aparición de la maduración de Ostwald.

5 Generalmente, la sustancia M.O. en la composición en suspensión tiene un grado de solubilidad en la fase acuosa continua. Sin embargo, si la solubilidad de la sustancia M.O. en la fase acuosa continua es demasiado alta, las moléculas de la sustancia M.O. viajarán a través de la fase acuosa continua con demasiada rapidez. Como resultado, la maduración de Ostwald puede ser tan grande que no sea posible controlarla, y la sustancia M.O. puede depositarse fuera de la fase acuosa continua, incluso cuando el aditivo polimérico se incluye en la  
10 composición en suspensión. Por consiguiente, la sustancia M.O. generalmente es parcialmente hidrosoluble y tiene una solubilidad baja en la fase acuosa continua de hasta 500 ppm, generalmente de 10 a 100 ppm a unas temperaturas de -15 °C a 54 °C. En algunos casos, la solubilidad de la sustancia M.O. en la fase acuosa continua es de 100 ppm a 500 ppm. Tal como se describe con más detalle a continuación, una ventaja concreta de la composición en suspensión de la presente invención es la capacidad de emplear sustancias M.O. que son solubles  
15 en la fase acuosa continua en un exceso de 100 ppm, con una maduración de Ostwald limitada a lo largo del tiempo, comparado con composiciones en suspensión previamente conocidas.

La sustancia M.O. generalmente está presente en la composición en suspensión en forma de partículas que tienen un tamaño medio de partícula en volumen ponderado de 1,5 a 3,2 micrómetros, como alternativa de 1,5 a 2,8 micrómetros, según se mide mediante un analizador del tamaño de partícula Mastersizer 2000®. La sustancia M.O.  
20 genera se muele hasta un tamaño medio de partícula en volumen ponderado de 1,5 a 2,2 micrómetros. Generalmente, la sustancia M.O. tiene una distribución del tamaño medio de partícula en volumen ponderado que es monomodal. El término "monomodal" se refiere a una colección de partículas que tienen un máximo único y claramente discernible en la curva de distribución del tamaño de partícula (porcentaje en volumen en el eje Y, y tamaño de partícula en el eje X). Para los objetivos de la composición en suspensión descrita en la presente, el "máximo único y claramente discernible" se localiza generalmente en la curva de distribución del tamaño de  
25 partículas de 1,5 a 3,2 micrómetros. Además, aproximadamente 90% de las partículas de la sustancia M.O. generalmente están por debajo de un tamaño de partícula de 3,8 micrómetros. Además, la sustancia M.O. generalmente no presenta partículas que tengan un tamaño de partícula mayor que 10 micrómetros. Debe apreciarse que, debido al hecho de que la sustancia M.O. tiene un grado solubilidad en la fase acuosa continua, al menos una parte de la sustancia M.O. puede disolverse en la composición en suspensión.  
30

Además, la sustancia M.O. generalmente está presente en la composición en suspensión que incluye la fase acuosa en una cantidad de hasta 60% en peso, como alternativa del 30% al 55% en peso, como alternativa del 40% al 50% en peso, basado en el peso total de la composición en suspensión. A este respecto, la composición en suspensión generalmente incluye cantidades relativamente altas de la sustancia M.O., comparado con  
35 formulaciones que están previstas para el uso por parte del usuario final. Por ejemplo, cuando la sustancia M.O. es un componente de plaguicida que comprende un ingrediente activo de plaguicida, la composición en suspensión que tiene la sustancia M.O. presente en las cantidades anteriores puede ser un concentrado en suspensión que se diluye con más agua para formar composiciones de agroquímicos con una base de agua que después son aplicadas por el usuario final a las plantas. Tal como se analizó anteriormente, la composición en suspensión comprende también un aditivo polimérico, tal como se describió anteriormente. Debido a la alta cantidad de  
40 sustancia M.O. que se incluye generalmente en la composición en suspensión, y debido a la naturaleza relativamente hidrosoluble de la sustancia M.O., el aditivo polimérico se incluye en la composición en suspensión con el objetivo de estabilizar la sustancia M.O. dentro de la fase acuosa continua de la composición en suspensión. El aditivo polimérico generalmente se incluye en las composiciones en suspensión que tienen unas altas cantidades de la sustancia M.O.; sin embargo, el aditivo polimérico también es eficaz para la estabilización de las  
45 composiciones en suspensión que tienen bajas cantidades de la sustancia M.O. El aditivo polimérico actúa tan bien como los aditivos modelo de la industria, según se determina mediante ensayos de suspensibilidad, que se describen con detalle a continuación. El aditivo polimérico que se incluye en la composición en suspensión de la presente invención también inhibe o limita la maduración de Ostwald de la sustancia M.O. dentro de la composición en suspensión, según se describe con más detalle a continuación, y esta inhibición de la maduración de Ostwald es más eficaz que la actuación de los aditivos modelo de la industria en algunas circunstancias.  
50

El aditivo polimérico está presente en la composición en suspensión en una cantidad suficiente para limitar la maduración de Ostwald de la sustancia M.O. en la composición en suspensión. Para los objetivos de la presente solicitud, la maduración de Ostwald de la sustancia M.O. se "limita" cuando el cambio en el tamaño medio de  
55 partícula de la sustancia M.O. es menor que 1,2 micrómetros después de conservar la composición en suspensión a una temperatura de 40 °C durante un periodo de 28 días, o después de un ciclo de congelación-descongelación de la composición en suspensión durante 7 días a unas temperaturas que varían de -15 °C a +5 °C. Generalmente, el aditivo polimérico está presente en una cantidad de al menos 0,5% en peso, basado en el peso total de todos los componentes presentes en la composición en suspensión, que es una cantidad suficiente para limitar la maduración

- de Ostwald de la sustancia M.O. en la composición en suspensión. Como alternativa, el aditivo polimérico está presente en la composición en suspensión en una cantidad el 0,5% al 10,00%, como alternativa del 0,5% al 5,0%, y como alternativa del 1,0% al 3,0% en peso, basado en el peso total de la composición en suspensión. Debe apreciarse que el aditivo polimérico descrito en la presente proporciona propiedades de suspensibilidad suficientemente aceptables a la composición en suspensión, y evita suficientemente la maduración de Ostwald, de modo que los agentes antidepósito adicionales (descritos anteriormente como componentes adicionales que pueden estar presentes) no son necesarios en muchos casos. Sin embargo, dependiendo de la sustancia activa concreta que se incluye en la composición en suspensión, puede incluirse el agente antidepósito en las composiciones en suspensión para estabilizar aún más la composición en suspensión.
- 5
- 10 En una realización específica, la composición en suspensión incluye un componente disolvente que comprende una fase acuosa continua en una cantidad del 10,0% al 60,0% en peso, la sustancia M.O. en una cantidad de hasta 60,0% en peso, el aditivo polimérico en una cantidad de al menos 0,5%, un agente humectante en una cantidad del 1,0% al 20,0%, y componentes adicionales en una cantidad de hasta 20,0% en peso, basados todos en el peso total de la composición en suspensión.
- 15 En otra realización específica, la composición en suspensión incluye un componente disolvente que comprende una fase acuosa continua en una cantidad del 30% al 40% en peso, la sustancia M.O. en una cantidad del 40% al 50% en peso, el aditivo polimérico en una cantidad del 1% al 3%, un agente humectante en una cantidad del 2% al 4%, y componentes adicionales en una cantidad de hasta 15% en peso, basados todos en el peso total de la composición en suspensión.
- 20 En otra realización específica, la composición en suspensión incluye un componente disolvente que comprende una fase acuosa continua y un aceite en una cantidad del 18% al 72% en peso, la sustancia M.O. en una cantidad del 5% al 30% en peso, una segunda sustancia activa que es liposoluble en una cantidad del 5% al 30% en peso, el aditivo polimérico en una cantidad del 1% al 5% en peso, un agente humectante en una cantidad del 1% al 5%, un emulgente en una cantidad del 3% al 7% en peso, y componentes adicionales en una cantidad de hasta 20% en peso, basados todos en el peso total de la composición en suspensión.
- 25 En otra realización específica, la composición en suspensión incluye un componente disolvente que comprende una fase acuosa continua y un aceite en una cantidad del 18% al 72% en peso, la sustancia M.O. en una cantidad del 15% al 25% en peso, una segunda sustancia activa que es liposoluble en una cantidad del 15% al 25% en peso, el aditivo polimérico en una cantidad del 2% al 4% en peso, un agente humectante en una cantidad del 2% al 3%, un emulgente en una cantidad del 4% al 6% en peso, y componentes adicionales en una cantidad de hasta 15% en peso, basados todos en el peso total de la composición en suspensión.
- 30 Tal como se describió anteriormente, si se incluye el aditivo polimérico específico en la composición en suspensión se produce una menor maduración de Ostwald a lo largo del tiempo con la sustancia M.O. en la composición en suspensión, comparado a cuando se emplean otros aditivos. Aunque no se desea limitación alguna por ninguna teoría concreta, se cree que el esqueleto de poliéster permite que el aditivo polimérico se envuelva alrededor de las moléculas y/o partículas de la sustancia activa, produciendo así una menor maduración de Ostwald de la sustancia activa a lo largo del tiempo. Además, esta actuación con respecto a la inhibición de la maduración de Ostwald permite que las sustancias activas tengan una mayor solubilidad en agua que la que se acepta actualmente en la composición en suspensión. En particular, el cambio en el tamaño medio de partícula de la sustancia M.O. generalmente es menor que 2,0 y más generalmente menor que 1.2 micrómetros después de conservar la composición en suspensión a una temperatura de 40 °C durante un periodo de 28 días o después de un ciclo de congelación-descongelación de la composición en suspensión durante 7 días a unas temperaturas que varían de -15 °C a +5 °C.

#### Procedimiento para preparar la composición

- 45 Un procedimiento para preparar una composición según la presente invención comprende la etapa de combinar la sustancia activa y el aditivo polimérico en un recipiente para formar la composición. En una realización, la etapa de combinación puede comprender también combinar el componente disolvente en el recipiente para formar la composición. En otra realización, la etapa de combinación puede comprender también la etapa de combinar un medio de trituración con al menos uno de la sustancia activa y/o el aditivo polimérico en el recipiente para formar la composición. En la técnica se conocen los medios de trituración. En otra realización, la etapa de combinación puede comprender también la etapa de combinar el agente humectante con al menos uno de la sustancia activa y/o el aditivo polimérico en el recipiente para formar la composición. Como alternativa, la etapa de combinación puede comprender también la etapa de combinar el medio de trituración y el agente humectante con al menos uno de la sustancia activa y/o el aditivo polimérico en el recipiente para formar la composición. El recipiente generalmente es una cámara de esferas de un molino Eiger; sin embargo, el recipiente puede ser, como alternativa, un recipiente de mezclado de un molino Attritor, tal como el sistema Union Process Attritor. El procedimiento puede comprender también la etapa de disminuir el tamaño de la sustancia activa, generalmente mediante molienda, hasta un tamaño
- 50
- 55

medio de partícula en volumen ponderado de 1,5 a 2,0 micrómetros. La etapa de disminuir el tamaño de la sustancia activa generalmente se produce después de combinar la sustancia activa y el aditivo polimérico para formar la composición. La composición generalmente se enfría durante la molienda para evitar que la sustancia activa se descomponga o se funda durante la molienda.

- 5 Para ensayar la composición para impedir la aparición de la maduración de Ostwald, la composición puede conservarse a una temperatura de 40 °C durante un periodo de 28 días, o la composición puede someterse a unos ciclos de congelación-descongelación durante 7 días a unas temperaturas que varían de -15 °C a +5 °C, y bajo estas condiciones el cambio en el tamaño medio de partícula de la sustancia activa puede ser menor que 1,2 micrómetros después de la conservación o de los ciclos de congelación-descongelación de la composición bajo ciertas circunstancias, lo cual representa una actuación mejor con relación a la maduración de Ostwald de la sustancia activa presente en la composición, comparada con la actuación de aditivos modelo.

- 15 Las **ventajas** de la presente invención son, por ejemplo, que la composición tiene una excelente estabilidad (por ejemplo, con respecto al tamaño de partícula, viscosidad). La composición aumenta la actividad plaguicida del plaguicida. Este efecto adyuvante se logra sin una disminución en la estabilidad de la composición. El aditivo polimérico tiene una fitotoxicidad muy baja, lo cual es especialmente importante para el tratamiento de verduras y frutas. El aditivo polimérico puede producirse fácilmente a escala industrial para disminuir el coste. El aditivo polimérico aumenta la retención de los plaguicidos sobre las hojas (retención de pulverización).

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención y no deben considerarse limitantes del alcance de la invención de ningún modo.

## 20 Ejemplos

### Preparación del aditivo polimérico A

- 25 Se fundió polietilenglicol (0,44 kg, Pn 6000) a 90 °C y se añadieron 0,6 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en tripropilenglicol. Se añadieron 7,75 mol de acetato de vinilo con agitación en las 6 h siguientes (alimentación 1), así como 7 g de peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo, disuelto en tripropilenglicol, en las 6,5 h siguientes (alimentación 2), y también comenzando 3 h después de iniciar la alimentación 1, se dosificaron 0,23 kg de un alcohol C10 alcoxilado (alimentación 3) de modo paralelo y continuo con unos caudales constantes a una temperatura de 90 °C. Al final de las alimentaciones 2 y 3 y la posterior agitación a 90 °C durante una hora más, se añadieron 6 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, disuelto en tripropilenglicol, en 3 porciones a 90 °C con posterior agitación durante dos horas en cada caso. Se estableció un contenido en sólidos de aproximadamente 30 88% en peso añadiendo agua. El polímero injertado resultante (aditivo polimérico A) tiene un valor K de 17-19 (1% en peso de polímero en cloruro de sodio acuoso (al 3% en peso) a 23 °C), Pm 36.000, y Pn 20.000 (medidos mediante una cromatografía de permeación en gel, patrón de PMMA).

### Preparación de las composiciones (parte I)

- 35 Se prepararon composiciones que incluyen los componentes indicados en la siguiente tabla 1, y todas las cantidades listadas se presentan en porcentaje en peso basado en el peso total de la respectiva composición.

Tabla 1A - Composición de los ejemplos según la invención

Componente	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6
Constituyente disolvente A	34,55	34,55	34,65	34,45	34,45	34,45
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Constituyente disolvente C	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Agente humectante A	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Agente humectante B	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225
Aditivo polimérico A	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Sustancia activa 1	50,0	50,0	50,0	-	-	-
Sustancia activa 2	-	-	-	50,0	50,0	50,0
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

ES 2 536 627 T3

Componente adicional B	0,1	0,1	-	0,2	0,2	0,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Componente	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Constituyente disolvente A	34,4	34,38	39,4	34,65	39,4
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Constituyente disolvente C	0,045	0,045	0,045	0,045	0,045
Agente humectante A	-	-	3,5	3,5	3,5
Agente humectante B	0,225	0,225	0,225	0,225	0,225
Aditivo polimérico A	1,08	1,08	1,08	1,08	1,08
Aditivo polimérico D	3,5	3,5	-	-	-
Sustancia activa 2	50,0	50,0	-	-	-
Sustancia activa 3	-	-	45,0	50,0	45,0
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente adicional B	0,25	0,27	0,25	-	0,25
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabla 1B - Composición de los ejemplos comparativos (no según la invención)

Componente	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
Constituyente disolvente A	34,5	34,5	34,5	34,3	34,25	34,5
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Agente humectante A	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Aditivo polimérico B	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Sustancia activa 1	50,0	50,0	50,0	-	-	-
Sustancia activa 2	-	-	-	50,0	50,0	-
Sustancia activa 3	-	-	-	-	-	50,0
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente adicional B			-	0,2	0,25	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Componente	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12
Constituyente disolvente A	34,5	34,5	39,25	34,5	34,5	34,4
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Agente humectante A	3,5	3,5	3,5	-	-	-



ES 2 536 627 T3

Aditivo polimérico B	1,5	1,5	1,5	-	-	-
Aditivo polimérico C	-	-	-	2,0	2,0	2,5
Aditivo polimérico D	-	-	-	3,0	3,0	3,5
Sustancia activa 1	-	-	-	50,0	50,0	50,0
Sustancia activa 3	50,0	50,0	45,0	-	-	-
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente adicional B	-	-	0,25	-	-	0,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Componente	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16	Ej. comp. 17	Ej. comp. 18
Constituyente disolvente A	34,4	34,5	34,3	34,3	34,3	34,5
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Aditivo polimérico C	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Aditivo polimérico D	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Sustancia activa 1	50,0	50,0	-	-	-	-
Sustancia activa 2	-	-	50,0	50,0	50,0	-
Sustancia activa 3	-	-	-	-	-	50,0
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Componente adicional B	0,1	-	0,2	0,2	0,2	-
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Componente	Ej. comp. 19	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21
Constituyente disolvente A	34,5	39,3	39,3
Constituyente disolvente B	10,0	10,0	10,0
Aditivo polimérico C	1,5	1,5	1,5
Aditivo polimérico D <sup>1)</sup>	3,5	3,5	3,5
Sustancia activa 3	50,0	45,0	45,0
Componente adicional A	0,5	0,5	0,5
Componente adicional B	-	0,2	0,2
Total	100,00	100,00	100,00

- El constituyente disolvente A es agua.

- El constituyente disolvente B es 1,2-propilenglicol.
- El constituyente disolvente C es tripropilenglicol que contiene cantidades traza de acetaldehído.
- El agente humectante A es Pluriol® WSB 125 de BASF Corp., un polialquilén glicol éter.
- El agente humectante B es Lutensol® XL 100 de BASF SE, un alcohol C10-Guerbet etoxilado, el grado de etoxilación es igual a aproximadamente 10.
- El aditivo polimérico A se preparó como se describió anteriormente.
- El aditivo polimérico B es Atlox® 4913 de Uniquema, un polímero de peine basado en metacrilato de metilo, ácido metacrílico y metacrilato de metoxipolietilenglicol.
- El aditivo polimérico C es un tensioactivo de copolímero en bloque difuncional que termina en grupos hidroxilo primarios, disponible en el mercado en BASF Corporation.
- El aditivo polimérico D es Morwet® D425 de Akzo Nobel, una sal de sodio de un condensado de sulfonato de alquilnaftaleno.
- La sustancia activa 1 es atrazina (un herbicida).
- La sustancia activa 2 es 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (un herbicida, también conocido como DCMC).
- La sustancia activa 3 es carbarilo (un insecticida).
- El componente adicional A es un agente antiespumante.
- El componente adicional B es un agente antidepósito.

Las composiciones se prepararan pesando en primer lugar la cantidad apropiada del constituyente disolvente A que se va a emplear para preparar las composiciones y añadiendo el constituyente disolvente A a un recipiente. Después se determinan las cantidades apropiadas del aditivo polimérico y del agente humectante según los valores indicados en la tabla 1 y se añaden al recipiente. Los contenidos del recipiente después se mezclan hasta que el aditivo polimérico y el agente humectante se dispersan en el constituyente disolvente A.

Después se añade la sustancia activa al recipiente, seguido de un mezclado hasta que los contenidos del recipiente parecen uniformes. Después se añaden los componentes adicionales, el constituyente disolvente B y el constituyente disolvente C al recipiente, se cubre el recipiente, y los contenidos del recipiente se mezclan durante 1 hora.

Entonces se emplea un molino de esferas Eiger Mini 50 que comprende una cámara de esferas para moler los contenidos del recipiente para formar la composición. La cámara de esferas se enfría empleando un sistema refrigerador con un refrigerante que comprende una mezcla de agua/propilenglicol 50/50 partes en volumen. Para moler los contenidos del recipiente, se incluye en la cámara de esferas un medio de trituración de circonio que tiene un diámetro medio de 0,8 a 1,0 mm, en una cantidad de 80 ml. El sistema refrigerador después se emplea para enfriar la cámara de esferas hasta una temperatura de 5 °C a 10 °C. Entonces se ajusta una válvula de desviación del molino de esferas para la recirculación. Después se añaden los contenidos del recipiente a la cámara de esferas y se comienza la molienda con el molino de esferas en el modo de recirculación, teniendo cuidado de asegurarse de que la temperatura de los contenidos en la cámara de esferas no sea mayor que 40 °C. Se extraen muestras periódicamente del molino de esferas para medir el tamaño de partícula, hasta que se consigue un tamaño de partícula en volumen ponderado de las muestras de entre 1,7 a 2,0 micrómetros, sin partículas mayores que 10 micrómetros. La obtención del tamaño de partícula deseado indica la obtención de la composición, y los contenidos de la cámara de esferas (excluyendo las esferas) se recogen para el ensayo.

#### 40 Ensayo de la estabilidad tras la congelación/descongelación

Para el ensayo, las composiciones de la presente invención se someten a unos ciclos de congelación/descongelación y conservación para unas condiciones de temperaturas elevadas como sigue: Los ciclos de congelación-descongelación de la composición se realizan mediante unos ciclos repetidos de temperatura de una muestra de ensayo de la composición desde -15 °C hasta +5 °C. Cada ciclo de congelación-descongelación tiene una duración de una semana e incluye 3,5 días de conservación a -15 °C, seguido de 3,5 días de conservación a +5 °C. Después de completar un mínimo de 6 ciclos de congelación/descongelación, se evalúan las propiedades físicas de la muestra y se comparan con las mediciones iniciales para determinar los efectos que puedan alterar de forma adversa a la manipulación útil y a las propiedades de uso final de la composición.

Ensayo de conservación bajo condiciones de temperaturas elevadas

5 Se realizó la conservación bajo condiciones de temperaturas elevadas colocando una muestra de la composición en una estufa mantenida a una temperatura del aire circundante de 40 °C o 54 °C, dependiendo de la sustancia incluida en la composición, durante un periodo de 28 días, tras lo cual se evalúan las propiedades físicas de la muestra y se comparan con las mediciones iniciales para determinar los efectos que puedan alterar de forma adversa a la manipulación útil y a las propiedades de uso final de la composición. Se descubrió que las composiciones que incluyen carbarilo forman pastas después de una conservación a 54 °C. La conservación bajo estas condiciones de temperaturas elevadas para composiciones que incluyen carbarilo se realiza colocando una muestra de la composición en una estufa mantenida a una temperatura del aire circundante de 40 °C durante un periodo de 28 días, tras lo cual se evalúan las propiedades físicas de la muestra y se comparan con las mediciones iniciales para determinar los efectos que puedan alterar de forma adversa a la manipulación útil y a las propiedades de uso final de la composición que contiene carbarilo.

Medición del tamaño de partícula en las composiciones

15 Se miden las propiedades físicas de las composiciones según los siguientes procedimientos, midiéndose las propiedades físicas inicialmente después de la preparación de las composiciones, después de los ciclos de congelación/descongelación, y después de la conservación bajo condiciones de temperaturas elevadas tal como se describió anteriormente.

20 Se dispersan muestras de la composición en agua desionizada y se analizan para el tamaño de partícula empleando un analizador del tamaño de partícula Malvern Mastersizer 2000, disponible en el mercado en Malvern Instruments, Southborough, MA. La muestra se dispersa empleando un recirculador de volúmenes pequeños y las operaciones se realizan empleando un procedimiento de funcionamiento convencional (SOP) creado específicamente para que incluya parámetros de la muestra tales como índice refractario, velocidad de mezclado, tiempo de análisis, y número de mediciones. El análisis se basa en suposiciones esféricas y los resultados se indican en términos de diámetro medio en volumen ponderado (es decir, tamaño medio de partícula en volumen ponderado). Los resultados se basan en un intervalo de adquisición de 0,02-2000 µm y en el promedio de dos ensayos.

30 Los tamaños de partícula iniciales para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, tal como se describieron anteriormente, se indican en la siguiente tabla 3. Los tamaños de partícula para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, tal como se describieron anteriormente, se indican en la siguiente tabla 3, después de someter los ejemplos y los ejemplos comparativos a unos ciclos de congelación/descongelación, según se describió anteriormente. El cambio en el tamaño de partícula después de los ciclos de congelación/descongelación es indicativo de que se produce una maduración de Ostwald dentro de las respectivas composiciones.

35 Tabla 3 - Resultados de los ciclos de congelación/descongelación (el tamaño de partícula se indica como tamaño medio de partícula en volumen ponderado)

Componente	Tamaño de partícula inicial [µm]	Tamaño de partícula final [µm]	Cambio en el tamaño de partícula, %
Ejemplo 1	2,119	2,152	1,560
Ejemplo 2	2,030	2,062	1,580
Ejemplo 3	1,734	2,051	18,280
Ejemplo 4	1,634	1,544	-5,510
Ejemplo 5	2,037	2,034	-0,150
Ejemplo 6	1,818	1,770	-2,640
Ejemplo 7	1,686	no ensayado	no ensayado
Ejemplo 8	1,689	no ensayado	no ensayado
Ejemplo 9	1,716	1,730	0,820
Ejemplo 10	2,057	2,211	7,490

ES 2 536 627 T3

Ejemplo 11	1,864	1,824	-2,150
Ejemplo comparativo 1	1,600	1,619	1,190
Ejemplo comparativo 2	1,640	1,626	-0,850
Ejemplo comparativo 3	1,700	1,676	-1,410
Ejemplo comparativo 4	1,450	1,574	8,550
Ejemplo comparativo 5	1,483	3,334	124,810
Ejemplo comparativo 6	2,077	2,030	-2,260
Ejemplo comparativo 7	2,054	2,120	3,210
Ejemplo comparativo 8	1,974	2,230	12,970
Ejemplo comparativo 9	2,095	2,127	1,530
Ejemplo comparativo 10	1,450	1,415	-2,410
Ejemplo comparativo 11	1,483	1,458	-1,690
Ejemplo comparativo 12	2,077	2,097	0,960
Ejemplo comparativo 13	2,054	2,069	0,730
Ejemplo comparativo 14	1,974	2,048	3,750
Ejemplo comparativo 15	1,301	1,331	2,310
Ejemplo comparativo 16	1,689	2,133	26,290
Ejemplo comparativo 17*	1,883	1,779	-5,52
Ejemplo comparativo 18	1,518	42,100	2673,390
Ejemplo comparativo 19	1,455	43,520	2891,070
Ejemplo comparativo 20	1,661	1,675	0,840
Ejemplo comparativo 21	1,631	2,110	29,370
* El ejemplo comparativo 17 se evaluó después de 30 ciclos de congelación/descongelación.			

5 El análisis estadístico para el aumento en el tamaño de partícula después de los ciclos de congelación/descongelación se realizó empleando el software JMP 8. Los resultados de los análisis estadísticos indican que las diferencias en el tamaño medio de partícula en volumen ponderado entre los ejemplos y los ejemplos comparativos no son estadísticamente significativas, indicando con ello que los aditivos poliméricos empleados en los ejemplos son tan eficaces como los aditivos empleados en los ejemplos comparativos.

10 El tamaño de partícula para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos, según se describieron anteriormente, se indica en la siguiente tabla 4, después de someter los ejemplos y los ejemplos comparativos a una conservación bajo condiciones de elevada temperatura, según se describió anteriormente. El cambio en el tamaño de partícula después de una conservación bajo condiciones de elevada temperatura también es indicativo de que se produce una maduración de Ostwald dentro de las respectivas composiciones.

Tabla 4 - Resultados de la conservación a una temperatura elevada (el tamaño de partícula se indica como tamaño medio de partícula en volumen ponderado)

Componente	Tamaño de partícula inicial [ $\mu\text{m}$ ]	Tamaño de partícula final [ $\mu\text{m}$ ]	Cambio en el tamaño de partícula, %
Ejemplo 1	2,119	2,364	11,560

ES 2 536 627 T3

Ejemplo 2	2,030	2,390	17,730
Ejemplo 3	1,734	2,350	35,520
Ejemplo 4	1,634	2,068	26,560
Ejemplo 5	2,037	2,601	27,690
Ejemplo 6	1,818	2,340	28,710
Ejemplo 7	1,686	2,260	34,050
Ejemplo 8	1,689	2,247	33,040
Ejemplo 9**	1,716	N/A	N/A
Ejemplo 10**	2,057	N/A	N/A
Ejemplo 11	1,864	3,015	61,750
Ejemplo comparativo 1	1,600	1,741	8,810
Ejemplo comparativo 2	1,640	1,798	9,630
Ejemplo comparativo 3	1,700	1,873	10,180
Ejemplo comparativo 4	1,450	3,081	112,480
Ejemplo comparativo 5	1,483	3,340	125,220
Ejemplo comparativo 6**	2,077	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 7**	2,054	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 8**	1,974	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 9	2,095	2,570	22,670
Ejemplo comparativo 10	1,450	1,757	21,170
Ejemplo comparativo 11	1,483	1,788	20,570
Ejemplo comparativo 12	2,077	2,327	12,040
Ejemplo comparativo 13	2,054	2,282	11,100
Ejemplo comparativo 14	1,974	2,331	18,090
Ejemplo comparativo 15	1,301	1,765	35,660
Ejemplo comparativo 16	1,689	2,133	26,290
Ejemplo comparativo 17	1,883	2,241	19,010
Ejemplo comparativo 18**	1,518	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 19**	1,455	N/A	N/A
Ejemplo comparativo 20	1,661	2,505	50,810
Ejemplo comparativo 21	1,631	104,470	6305,270
** Los datos no están disponibles puesto que el ejemplo formó una pasta.			

El análisis estadístico para el aumento en el tamaño de partícula después de una conservación bajo condiciones de temperatura elevada se realizó empleando el software JMP 8. Los resultados de los análisis estadísticos indican

que las diferencias en el tamaño medio de partícula en volumen ponderado entre los ejemplos 1-11 y los ejemplos comparativos 1-21 no son estadísticamente significativas cuando la sustancia activa empleada es atrazina, indicando con ello que los aditivos poliméricos empleados en estos ejemplos son tan eficaces como los aditivos empleados en los respectivos ejemplos comparativos. Cuando la sustancia activa empleada es 3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea, los resultados indican que aunque los ejemplos 1-11 presentan un cambio menor en un tamaño medio de partícula que los ejemplos comparativos 1-21, la diferencia en el tamaño medio de partícula en volumen ponderado entre los ejemplos 1-11 y los ejemplos comparativos 1-21 no es estadísticamente significativa, lo cual indica que los aditivos poliméricos empleados en estos ejemplos son tan eficaces como los aditivos utilizados en los respectivos ejemplos comparativos. Cuando la sustancia activa empleada es carbarilo y está presente un espesante, los resultados indican que las diferencias en el tamaño medio de partícula en volumen ponderado entre los ejemplos 1-11 y los ejemplos comparativos 1-21 no son estadísticamente significativas, lo cual indica que los aditivos poliméricos empleados en estos ejemplos son tan eficaces como los aditivos utilizados en los respectivos ejemplos comparativos. Sin embargo, cuando la sustancia activa utilizada es carbarilo y no está presente un espesante, las diferencias en el tamaño medio de partícula en volumen ponderado entre los ejemplos 1-11 y los ejemplos comparativos 18 y 19 indican que se logra una minimización estadísticamente significativa de la maduración de Ostwald cuando se emplean los aditivos poliméricos de los ejemplos, en lugar de los aditivos en los ejemplos comparativos 18 y 19.

#### Ensayo de suspensibilidad

Para ensayar la suspensibilidad de las composiciones, se miden 150 ml de agua dura convencional (que contiene iones de agua dura, talrs como magnesio y calcio, en una cantidad de 342 ppm con una proporción molar de iones calcio a iones magnesio de 2:1) en un vaso de precipitado de 250 ml. Se coloca un agitador magnético en el vaso de precipitado y este se coloca sobre una placa de agitación. Se ajusta la velocidad de la placa de agitación de modo que el vórtice no alcance a la barra de agitación.

Después se pesan  $5,00 \pm 0,10$  gramos de la composición en una bandeja para pesar y se colocan en el vaso de precipitado. Inmediatamente se pone en marcha un cronómetro y se ajusta para 2 minutos, ajustándose también la velocidad del agitador después de añadir la muestra de la composición al vaso de precipitado para asegurar un buen mezclado.

Después de 2 minutos de mezclado, el vaso de precipitado se retira de la placa de agitación. El agitador magnético se retira y se enjuaga utilizando un botella de lavado rellena con agua dura convencional. El contenido del vaso de precipitado después se vierte en un cilindro graduado de 250 ml y el vaso de precipitado se enjuaga con el enjuagado añadido al cilindro graduado de 250 ml. El volumen en el cilindro se lleva a 250 ml empleando agua dura convencional. Las etapas de vaciar y enjuagar el vaso de precipitado se realizan en 1 minuto.

El cilindro graduado de 250 ml después se sella y se invierte durante 15 ciclos a 2-3 segundos por ciclo y después se deja en reposo a temperatura ambiente durante 30 minutos.

Después se extraen 225 ml de la suspensión a partir del cilindro graduado de 250 ml en 10-25 segundos empleando una pipeta y siempre manteniendo la punta de la pipeta a solo unos mm por debajo de la superficie del líquido en el cilindro graduado de 250 ml, teniendo cuidado de minimizar la perturbación de todo el cilindro. El líquido extraído empleando la pipeta se desecha.

Se pesa una placa de evaporación seca hasta los 0,05 gramos más cercanos. Los 25 ml restantes en el cilindro graduado de 250 ml se agitan para suspender las partículas presentes en su interior, y los contenidos del cilindro graduado de 250 ml se vierten en la placa de evaporación. El cilindro graduado de 250 ml se enjuaga, añadiéndose el enjuagado a la placa de evaporación.

La placa de evaporación después se coloca en una estufa de secado y se deja que se seque durante la noche. Cuando los contenidos de la placa de evaporación están secos, esta se retira de la estufa y se deja en reposo a una temperatura ambiente de  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos. Después se pesa la placa de evaporación.

Entonces se determina la suspensibilidad restando el peso del residuo en la placa de evaporación de la masa de sólidos en la muestra inicial de la composición, y después dividiendo el resultado entre el peso del residuo en la placa de evaporación (y multiplicando por 100 para obtener un porcentaje). La suspensibilidad se determina inicialmente, después de una conservación a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 28 días, y después de unos ciclos de congelación/descongelación, y los resultados se muestran en la siguiente tabla 5.

Tabla 5 - Resultados del ensayo de suspensibilidad

Componente	Suspensibilidad inicial, %	Suspensibilidad final después de una conservación a 40 °C o 54 °C durante 28 días, %	Suspensibilidad final después de unos ciclos de congelación/ descongelación, %
Ejemplo 1	99,3	99,4	97,6
Ejemplo 2	102,9	102,2	98,6
Ejemplo 3	100,9	no ensayado	100,6
Ejemplo 4	99,5	100,2	101,7
Ejemplo 5	105,4	97,2	98,8
Ejemplo 6	no ensayado	100,1	99,7
Ejemplo 7	98,1	94,2	no ensayado
Ejemplo 8	101,3	98,4	no ensayado
Ejemplo 9	92,9	no ensayado	100,1
Ejemplo 10	98,0	no ensayado	no ensayado
Ejemplo comparativo 1	101,7	97,8	101,7
Ejemplo comparativo 2	101,0	N/A	99,3
Ejemplo comparativo 3	99,4	96,3	104,1
Ejemplo comparativo 4	91,9	89,4	92,6
Ejemplo comparativo 5	no ensayado	95,2	98,4
Ejemplo comparativo 6	100,1	no ensayado	98,9
Ejemplo comparativo 7	101,5	no ensayado	101,1
Ejemplo comparativo 8	98,8	no ensayado	101,0
Ejemplo comparativo 9	100,1	no ensayado	99,3
Ejemplo comparativo 10	101,9	100,9	101,9
Ejemplo comparativo 11	100,1	98,4	98,6
Ejemplo comparativo 12	100,4	98,0	98,2
Ejemplo comparativo 13	101,0	97,6	97,6
Ejemplo comparativo 14	91,2	101,4	98,0
Ejemplo comparativo 15	98,9	101,4	100,5
Ejemplo comparativo 16	100,5	97,6	101,4
Ejemplo comparativo 17	99,2	98,9	106,2
Ejemplo comparativo 18	99,7	no ensayado	100,9
Ejemplo comparativo 19	101,3	no ensayado	96,3
Ejemplo comparativo 20	98,9	no ensayado	100,9

## ES 2 536 627 T3

Ejemplo comparativo 21	no ensayado	no ensayado	99,7
------------------------	-------------	-------------	------

5 Los resultados de los ensayos de suspensibilidad para cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, tal como se describieron anteriormente, después de unos ciclos de congelación/descongelación y después de una conservación bajo condiciones de temperatura elevada, y las diferencias en los valores de suspensibilidad entre los ejemplos y los ejemplos comparativos indican que se logra una suspensibilidad estadísticamente significativa cuando se emplean los aditivos poliméricos de los ejemplos, en lugar de los aditivos en los ejemplos comparativos.

### Análisis de tamizado en húmedo

10 Se realizó un análisis de tamizado en húmedo según un procedimiento descrito en el manual CIPAC en Wet Sieving MT 59.3. El ensayo inicial se realiza cuanto antes después de preparar las composiciones en el molino Eiger Mini 50. Si el ensayo inicial es satisfactorio, se ensaya una muestra que se ha sometido 6 semanas de ciclos de congelación/descongelación.

Para realizar el análisis de tamizado en húmedo se emplean tamices de 7,62 cm de malla 50, 100 y 325, y se secan en una estufa a 50 °C durante la noche para preparar el ensayo. Los tamices se pesan de modo individual.

15 Se añaden 25 gm de la composición a un vaso de precipitado de 600 ml, y el vaso de precipitado se rellena hasta la marca de 400 ml con agua del grifo. El contenido del vaso de precipitado de 600 ml después se agita con un agitador magnético durante 5 minutos con un vórtice mínimo.

20 Los tamices apilados se humedecen con agua del grifo y después la composición se vierte a través de los tamices. Mientras siguen apilados, los tamices se enjuagan con agua del grifo para asegurarse de que toda la composición que puede pasar a través de los tamices lo haga. Después los tamices se secan en un horno a 50 °C durante la noche, y los tamices se vuelven a pesar.

Se calcula el porcentaje de la composición retenida en cada tamiz como sigue:

$$\text{Peso del tamiz más el residuo} - \text{peso del tamiz} = \text{peso del residuo}$$

$$\% \text{ del residuo} = \text{peso del residuo} / 25 * 100$$

25 El porcentaje de la composición retenida sobre cada tamiz se indica en la siguiente tabla 6 (para los resultados iniciales), tabla 7 (para los resultados después de una conservación bajo condiciones de temperatura elevada de 40 °C o 54 °C durante un periodo de 28 días), y tabla 8 (para los resultados después de unos ciclos de congelación/descongelación).

Tabla 6 - Resultados del ensayo de tamizado en húmedo

Componente	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 50, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 100, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 300, %
Ejemplo 1	0,00	0,04	0,00
Ejemplo 2	0,00	0,00	0,00
Ejemplo 3	0,20	0,12	0,04
Ejemplo 4	0,04	0,00	0,04
Ejemplo 5	0,16	0,16	0,16
Ejemplo 6	0,07	0,00	0,00
Ejemplo 7	0,14	0,14	0,00
Ejemplo 8	0,28	0,14	0,00
Ejemplo 9	0,20	0,00	0,00
Ejemplo 10	0,12	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 1	0,04	0,04	0,08



ES 2 536 627 T3

Ejemplo comparativo 2	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 3	0,00	0,00	0,04
Ejemplo comparativo 4	0,20	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 5	0,04	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 6	0,16	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 7	0,04	0,16	0,00
Ejemplo comparativo 8	0,00	0,08	0,08
Ejemplo comparativo 9	0,04	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 10	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 11	0,08	0,08	0,00
Ejemplo comparativo 12	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 13	0,04	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 14	0,16	0,12	0,08
Ejemplo comparativo 15	0,06	0,00	0,11
Ejemplo comparativo 16	0,00	0,16	0,16
Ejemplo comparativo 17	0,08	0,00	0,04
Ejemplo comparativo 18	0,04	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 19	0,12	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 20	0,04	0,08	0,04

Tabla 7

Componente	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 50, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 100, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 300, %
Ejemplo 1	0,00	0,00	0,04
Ejemplo 2	0,11	0,06	0,11
Ejemplo 4	0,00	0,00	0,00
Ejemplo 5	0,22	0,00	0,04
Ejemplo 6	0,11	0,05	0,00
Ejemplo 7	0,14	0,14	0,00
Ejemplo 8	0,28	0,14	0,00
Ejemplo comparativo 1	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 3	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 4	0,08	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 10	0,04	0,00	0,00

ES 2 536 627 T3

Ejemplo comparativo 11	0,04	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 12	0,00	0,05	0,05
Ejemplo comparativo 13	0,04	0,00	0,04
Ejemplo comparativo 14	0,12	0,00	0,08
Ejemplo comparativo 15	0,13	0,00	0,04
Ejemplo comparativo 16	0,00	0,05	0,00
Ejemplo comparativo 17	0,20	0,12	0,00

Tabla 8

Componente	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 50, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 100, %	Retención sobre un tamiz húmedo de malla 300, %
Ejemplo 1	0,04	0,04	0,04
Ejemplo 2	0,09	0,00	0,00
Ejemplo 3	0,16	0,04	0,00
Ejemplo 4	0,04	0,00	0,00
Ejemplo 5	0,00	0,00	0,00
Ejemplo 6	0,05	0,00	0,00
Ejemplo 9	0,08	0,04	0,04
Ejemplo 10	0,20	0,32	0,08
Ejemplo 11	0,00	0,00	0,04
Ejemplo comparativo 1	0,16	0,08	0,08
Ejemplo comparativo 2	0,04	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 3	0,04	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 4	1,23	0,63	0,04
Ejemplo comparativo 5	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 6	0,00	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 7	0,04	0,04	0,16
Ejemplo comparativo 8	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 9	0,12	0,08	0,00
Ejemplo comparativo 10	0,08	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 11	0,04	0,04	0,08
Ejemplo comparativo 12	0,00	0,08	0,08
Ejemplo comparativo 13	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 14	0,00	0,00	0,04

Ejemplo comparativo 15	0,00	0,04	0,04
Ejemplo comparativo 16	0,00	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 17	0,20	0,12	0,08
Ejemplo comparativo 18	0,04	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 19	0,08	0,00	0,00
Ejemplo comparativo 20	0,04	0,04	0,00
Ejemplo comparativo 21	0,00	0,00	0,00

Los resultados de los ensayos de tamizado en húmedo para cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos indican que las composiciones de los ejemplos tuvieron una actuación tan buena como las composiciones de los ejemplos comparativos, reteniéndose solo unas cantidades insignificantes de la composición.

5 Preparación de las composiciones (parte II)

La tabla 9 lista la composición del ejemplo 22 y los ejemplos comparativos 23 (sin aditivo polimérico) a 26. Todos los datos en la tabla 9 están en g/l a menos que se indique lo contrario. Las composiciones de los ejemplos 22 a 26 se prepararon mezclando todos los componentes y moliéndolos en un molino de esferas termostatzado hasta que se alcanza el tamaño de partícula deseado.

10 Tabla 9 - Resultados del ensayo de potenciación de la actividad plaguicida

Componente	Ej. 22	Ej. 23 <sup>2)</sup>	Ej. 24 <sup>2)</sup>	Ej. 25 <sup>2)</sup>	Ej. 26 <sup>2)</sup>
Constituyente disolvente A	Hasta 1,0 l	Hasta 1,0 l	Hasta 1,0 l	Hasta 1,0 l	Hasta 1,0 l
Constituyente disolvente B	70	70	70	70	70
Agente humectante C	30	30	30	30	30
Agente humectante D	20	20	20	20	20
Aditivo polimérico A	100	-	-	-	-
Aditivo polimérico E <sup>1)</sup>	-	-	100	-	-
Aditivo polimérico F <sup>1)</sup>	-	-	-	100	-
Sustancia activa 4	120	120	120	120	120
Sustancia activa 5	300	300	300	300	300
Componente adicional A	5	5	5	5	5
Componente adicional C	2	2	2	2	2
Componente adicional D	2	2	2	2	2
Componente adicional E	-	-	-	-	15

1) Aditivo polimérico para la comparación, no según la invención. 2) Ejemplo comparativo.

- El agente humectante C es un copolímero en bloque de EO/PO/EO (masa molar del bloque de PO de aproximadamente 3200 g/mol, aproximadamente 50% en peso de PE en la molécula).

- El agente humectante D es una sal de sodio de sulfonato de alquilnaftaleno polimérica.

15 - El aditivo polimérico E es un alcohol etoxilado propoxilado C9-C11 (CAS n.º 103818-93-5), disponible en el mercado como Atplus® 245 de Uniquema.

- El aditivo polimérico F es un alcohol alquixilado etoxilado de alquilo C13.
- La sustancia activa 4 es difenoconazol (un fungicida, solubilidad en agua de 3,3 mg/l a 20 °C).
- La sustancia activa 5 es metrafenona (un fungicida, solubilidad en agua de 0,49 mg/l a 20 °C).
- El componente adicional C es un agente antibacteriano.

- 5 - El componente adicional D es una goma de xantano.
- El componente adicional E es un alcohol alcoxilado C10 (el mismo que el empleado en la preparación del anterior aditivo polimérico A).

Ensayo del tamaño de partícula después de la conservación

10 Se evaluó la estabilidad de las composiciones siguiendo el tamaño medio de partícula (porcentaje de partículas con un tamaño <2 µm, según se determina mediante dispersión de luz dinámica), que se determinó inicialmente, y después de una semana de conservación a 40 °C o 50 °C, respectivamente (véase la tabla 10). La estabilidad del ejemplo 22 según la invención fue tan buena como la estabilidad sin el adyuvante (ejemplo 23). Para una comparación, un adyuvante disponible en el mercado, como en el ejemplo 24, redujo drásticamente la estabilidad de la suspensión, y el tamaño de partícula aumentó mucho.

15 Tabla 10 - Tamaño de partícula (porcentaje de partículas con un tamaño <2 µm) después de la conservación

Composición	Inicial (%)	Después de una semana a 40 °C (%)	Después de una semana a 50 °C (%)
Ejemplo 22	66	64	53
Ej. comparativo 23	66	63	59
Ej. comparativo 24	59	24	1
Ej. comparativo 25	65	29	4

Ensayo de viscosidad después de la conservación

20 Se evaluó la estabilidad de las composiciones siguiendo la viscosidad (analizada) según los requisitos de la Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) MT 192 (valores en mPa·s), que se determinó inicialmente, y después de una semana de conservación a 40 °C o 50 °C, respectivamente (véase la tabla 11). La estabilidad del ejemplo 22 según la invención fue tan buena como la estabilidad sin el adyuvante (ejemplo 23). Para una comparación, un adyuvante disponible en el mercado, como en el ejemplo 24 y 25, redujo drásticamente la estabilidad de la suspensión, y la viscosidad aumentó mucho.

Tabla 11 - Viscosidad después de la conservación

Composición	Inicial (mPa·s)	Después de una semana a 40 °C (mPa·s)	Después de una semana a 50 °C (mPa·s)
Ejemplo 22	351	341	390
Ej. comparativo 23	28	27	28
Ej. comparativo 24	130	>1000	>1000
Ej. comparativo 25	221	>1000	>1000

25 Ensayo de la actividad plaguicida en invernadero

30 Se ensayó la actividad plaguicida en un invernadero con uvas, que estaban infectadas con el oidio de la vid. Las plantas se trataron con la composición del ejemplo 22 y del ejemplo 23 a una proporción de dosis de 1,17, 4,69 o 18,75 ppm. El porcentaje de la enfermedad se evaluó 21 y 28 días después de la infección (dpi). El ensayo se realizó dos veces y los resultados se resumen en la tabla 11 y 12. Los datos demuestran que la composición del ejemplo 22 (con adyuvante) tiene una mayor actividad plaguicida, comparado con la composición del ejemplo 23 sin

adyuvante.

Tabla 11 - Actividad plaguicida (invernadero)

	Proporción de dosis (ppm)	% de enfermedad 21 dpi	% de enfermedad 28 dpi
Control sin tratar	-	17	39
Ejemplo 22	18,75	0,2	0
Ejemplo 22	4,69	2,5	0,6
Ejemplo 22	1,7	4,4	4
Ej. comparativo 23	18,75	0,1	0
Ej. comparativo 23	4,69	2,1	0,6
Ej. comparativo 23	1,17	11	14

Tabla 12 - Actividad plaguicida (invernadero)

	Proporción de dosis (ppm)	% de enfermedad 21 dpi	% de enfermedad 28 dpi
Control sin tratar	-	43	57
Ejemplo 22	18,75	0	0
Ejemplo 22	4,69	0,3	0,3
Ejemplo 22	1,7	0,8	4,6
Ej. comparativo 23	18,75	0	0,3
Ej. comparativo 23	4,69	0,1	0
Ej. comparativo 23	1,17	4	8,3

5

Ensayo de la actividad plaguicida en un campo

Se ensayó la actividad plaguicida en un campo con pepinos, que estaban infectados con el oídio del pepino. Las plantas se trataron con la composición del ejemplo 22 y del ejemplo 23 a una proporción de dosis de 1,17, 4,69 o 18,75 ppm. El porcentaje de la enfermedad se evaluó sobre la parte superior e inferior de las hojas 6 días después de la aplicación (DDA). Los ensayos se realizaron dos veces y los resultados se resumen en la tabla 13 (6 DDA) y 14 (8 DDA), y demuestran que la composición del ejemplo 22 (con adyuvante) tiene una mayor actividad plaguicida, comparado con la composición del ejemplo 23 sin adyuvante.

10

Tabla 13 - Actividad plaguicida (en campo)

	Proporción de dosis (g/ha)	% de enfermedad, parte superior de las hojas	% de enfermedad, parte inferior de las hojas
Control sin tratar	-	53	63
Ejemplo 22	140	0,5	27
Ejemplo 22	105	0,3	14
Ej. comparativo 23	140	0,4	31
Ej. comparativo 23	105	0,4	26

Tabla 14 - Actividad plaguicida (en campo)

	Proporción de dosis (g/ha)	% de enfermedad, parte inferior de las hojas
Control sin tratar	-	68
Ejemplo 22	140	5
Ejemplo 22	105	8
Ej. comparativo 23	140	15
Ej. comparativo 23	105	23
Ej. comparativo 24	140	7
Ej. comparativo 24	105	11
Ej. comparativo 25	140	6
Ej. comparativo 25	105	8
Ej. comparativo 26	140	14
Ej. comparativo 26	105	24

Ensayo de la potenciación de la retención de las sustancias activas sobre plantas

5 Se preparó un concentrado de una suspensión acuosa que contiene fluxapiroxad 300 g/l, un agente dispersante, un antiespumante, un espesante de goma de xantano, un bactericida, y un anticongelante de 1,2-propilenglicol (denominado "Blanco SC"). Se añadió opcionalmente el aditivo polimérico A. Para medir la retención de un pulverizado acuoso, la suspensión concentrada se diluyó con agua y un marcador fluorescente (fluoresceína) para preparar una mezcla de tanque pulverizable. Dicha mezcla de tanque se aplicó a una velocidad de 200 l/ha mediante un aparato de boquilla (tipo de boquilla: ventilador plano (inducción de aire), DI 120,02, Lechler) a una velocidad de 1,4 m/s con una presión de 3,4 bares y un brazo rociador (1 m, 3 boquillas; distancia de las boquillas 50 cm). La mezcla de tanque se aplicó a trigo (var. Melon) en la etapa de crecimiento BBCH 12. Después de la aplicación se recogieron las hojas de las plantas y se lavaron con una cantidad definida de una disolución de lavado (NaOH 0,1 mol/l). Se midió con un fluorómetro la intensidad de fluorescencia, que es proporcional a la cantidad de sustancia activa retenida sobre las hojas. Cada experimento se repitió cuatro veces y la media de los valores se indica en la tabla 15. Los datos demuestran que la retención sobre las plantas aumenta debido al aditivo polimérico A, comparado con formulaciones sin este aditivo o comparado con el agua.

Tabla 15 - Retención sobre la planta

Composición aplicada	Retención del pulverizado sobre la planta (intensidad de fluorescencia por g de material vegetal y por ml de disolución de lavado)
Agua	1070
Blanco SC <sup>1)</sup>	1228
Blanco SC + aditivo polimérico A al 0,1% <sup>2)</sup>	1830
Blanco SC + aditivo polimérico A al 0,2% <sup>2)</sup>	2459
1) Comparativo, no según la invención. 2) Concentración en la mezcla de tanque.	

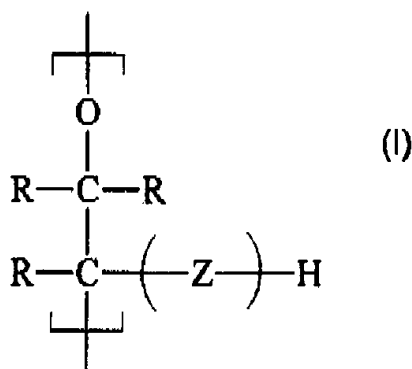
REIVINDICACIONES

1.- Una composición que comprende:

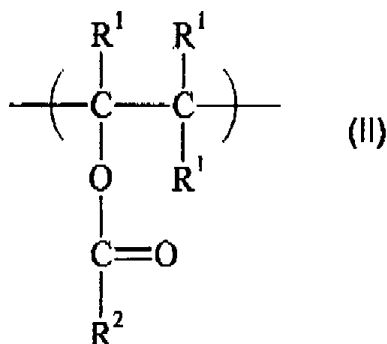
una sustancia activa; y

un aditivo polimérico, que se obtiene mediante polimerización de injerto, que comprende:

5 1) al menos una unidad representada por la fórmula (I):

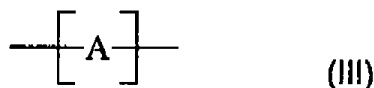


en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, y sus combinaciones; y Z comprende al menos 10 unidades representadas por la fórmula (II):



10 en la que cada R<sup>1</sup> se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo carbonilo, un grupo hidroxilo, un grupo éter, y sus combinaciones; y R<sup>2</sup> es un grupo hidrocarbonado C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; y

2) al menos una unidad representada por la fórmula (III):



15 en la que A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

2.- Una composición según la reivindicación 1, en la que dicha unidad representada por la fórmula (II) está presente en dicho aditivo polimérico en una cantidad del 45% al 75% en peso, basado en el peso total de dicho aditivo polimérico.

20 3.- Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho aditivo polimérico tiene un peso molecular numérico medio de 5.000 a 200.000 g/mol.

4.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 3, en la que cada R se selecciona independientemente del grupo de un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, o sus combinaciones, y A es un grupo alquilenoxi que tiene de 2

a 3 átomos de carbono.

5.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 4, en la que R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno.

6.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 5, en la que R<sup>2</sup> es un grupo metilo.

7.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicha sustancia activa es un plaguicida.

5 8.- Una composición según la reivindicación 7, en la que el plaguicida es difenoconazol, metrafenona, o una mezcla de difenoconazol y metrafenona.

9.- Una composición según la reivindicación 7 u 8, en la que la composición es una suspensión acuosa, y el plaguicida está presente en forma de partículas sólidas, que están suspendidas en la composición.

10 10.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho aditivo polimérico está presente en una cantidad de al menos 0,5% en peso, basado en el peso total de dicha composición.

11.- Una composición según las reivindicaciones 1 a 10, en la que dicho aditivo polimérico está presente en una cantidad de al menos 5% en peso, basado en el peso total de dicha composición.

12.- Un procedimiento para preparar una composición según las reivindicaciones 1 a 11, que comprende la etapa de combinar la sustancia activa y el aditivo polimérico para formar la composición.

15 13.- Un procedimiento según la reivindicación 12, que comprende además la etapa de combinar un medio de trituración con al menos uno de la sustancia activa y/o el aditivo polimérico cuando la sustancia activa está en forma de partículas sólidas.

20 14.- Un procedimiento para controlar hongos fitopatógenos y/o un crecimiento vegetal no deseado y/o un ataque no deseado de insectos o ácaros y/o para regular el crecimiento de las plantas, en el que se deja que la composición según las reivindicaciones 1 a 11 actúe sobre la plaga concreta, su hábitat o las plantas que van a ser protegidas frente a la plaga concreta, la tierra y/o sobre plantas no deseadas y/o las plantas útiles y/o su hábitat.

15.- Un uso de la composición según las reivindicaciones 1 a 11, en el que la sustancia activa es un plaguicida, para potenciar la actividad plaguicida de dicho plaguicida.

25 16.- El uso según la reivindicación 15, en el que la cantidad de aditivo polimérico está en el intervalo del 10% al 500% en peso, basado en el peso del plaguicida.

17.- Un uso de la composición según las reivindicaciones 1 a 11, en el que la sustancia activa es un plaguicida, para potenciar la retención de dicho plaguicida sobre las plantas.