

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 289**

51 Int. Cl.:

A01N 47/20 (2006.01)
A01N 57/20 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 47/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12720177 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2706843**

54 Título: **Terpolímero de acrilato-acrilamida-AMPS como dispersivo para formulaciones agroquímicas**

30 Prioridad:

13.05.2011 US 201161485714 P
13.05.2011 EP 11166130

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

05.06.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

SCHNABEL, GERHARD;
WIRSCHEM, RUTH;
KLINGELHOEFER, PAUL;
CARDOSO, LUCELENA PATRICIO y
URTEL, BOLETTE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 537 289 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

Terpolímero de acrilato-acrilamida-AMPS como dispersivo para formulaciones agroquímicas

La presente invención se refiere a una composición que comprende una sustancia agroquímica activa y un terpolímero al azar que comprende los monómeros (i), (ii) y (iii) y opcionalmente otros monómeros incorporados al polímero, donde

el monómero (i) comprende un monómero olefínicamente insaturado que comprende un grupo ácido sulfónico y/o una de sus sales,

el monómero(ii) comprende una (met)acrilamida y/o un derivado N-sustituido de la misma, y

el monómero (iii) comprende un ácido carboxílico C₃₋₈ monoetilénicamente saturado, un anhídrido y/o una de sus sales, en el que el terpolímero comprende de 5 a 80% en peso de monómero (i), de 5 a 80% en peso de monómero (ii) y de 20 a 90% en peso de monómero (iii), en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.

La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de esta composición, al uso de esta composición para dispersar sustancias agroquímicas activas, a un método no terapéutico para controlar hongos fitopatógenos y/o el crecimiento de plantas no deseadas y/o ataque de insectos o ácaros no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, dejando que la composición actúe sobre las plagas respectivas, su ambiente o las plantas a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en las plantas no deseadas y/o en las plantas de cultivo y/o su ambiente; y, además, siembra la semilla que comprende la composición. La presente invención comprende combinaciones de las características preferidas con otras características preferidas.

Para formulaciones agrícolas se conoce una amplia gama de polímeros como dispersantes.

El documento WO 2003/055305 da a conocer una formulación acuosa de protección de plantas que comprende un plaguicida y un polímero basada en (a) un ácido acrilamidopropilmetilensulfónico, (b) un macromonómero y opcionalmente (c) un comonómero tal como, por ejemplo, acrilamida o ácido acrílico.

Los documentos WO 2005/046328 y WO 2010/063672 dan a conocer formulaciones de sustancias activas que comprenden un copolímero compuesto por un ácido sulfónico olefínicamente insaturado y otros monómeros olefínicamente insaturados.

El documento WO 2003/055304 da a conocer suspensiones acuosas de agroformulaciones que comprenden un copolímero de ácido acrilamidopropilmetilensulfónico (AMPS) y un macromonómero.

Son desventajas de la técnica anterior, *Inter alia*, que no se logra una estabilidad alta al almacenamiento de la formulación, que el crecimiento del tamaño de partícula de las sustancias agroquímicas activas dispersadas o se ralentiza o suprime, que no se ralentiza o suprime la sedimentación de sustancias agroquímicas activas y que las desventajas antes mencionadas se manifiestan en sí en particular en presencia de altas concentraciones salinas. Era por tanto un objetivo soslayar estas desventajas.

El objetivo se alcanzó con una composición que comprende una sustancia agroquímica activa y un terpolímero al azar que comprende los monómeros (i), (ii) y (iii), y opcionalmente otros monómeros incorporados al polímero, donde

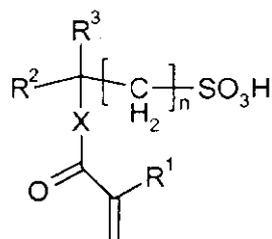
El monómero (i) comprende un monómero olefínicamente insaturado que comprende un grupo ácido sulfónico y/o una de sus sales,

el monómero (ii) comprende (met)acrilamida y/o uno de sus derivados N-sustituidos, y

el monómero (iii) comprende un ácido carboxílico C₃₋₈ monoetilénicamente insaturado, un anhídrido y/o una de sus sales, en la que el terpolímero comprende de 5 a 80% en peso de monómero (i), de 5 a 80% en peso de monómero (ii) y de 20 a 90% en peso de monómero (iii), en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.

El término "terpolímero al azar" significa usualmente que la incorporación de como mínimo tres monómeros diferentes en el terpolímero resultante está distribuida al azar. Usualmente, el terpolímero al azar es un polímero de radicales libres, en otras palabras, un polímero preparado a partir de monómeros por polimerización de radicales libres.

Son ejemplos adecuados de monómero (i) monómeros de ácido sulfónico de fórmula I y/o sales de los mismos,



en la que

X es oxígeno o NR⁴

n puede tener un valor de 0 a 10, y

5 R¹ es hidrógeno o metilo.

R² y R³ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁₋₆.

R⁴ es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilamioalquilo, (di)alquilamioarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilamioarilo.

10 Los ácidos sulfónicos de fórmula I pueden estar presentes en forma de ácido o sal o como mezcla de las formas de ácido o sal. En la mayoría de los casos, las sales de los monómeros de ácido sulfónico son sales metálicas, en particular sales de metales alcalinos (tales como sales de litio, sodio o potasio) o sales amónicas.

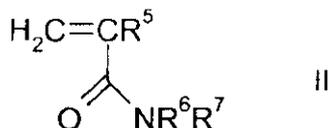
Preferiblemente, X es oxígeno o NH, siendo especialmente preferido oxígeno.

n preferiblemente tiene un valor de 0 a 4, en particular 1.

R² y R³ independientemente entre sí preferiblemente son hidrógeno o alquilo C₁₋₄, en particular hidrógeno o metilo.

15 Especialmente adecuado como monómero (i) es el ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y metacrilato de 2-sulfoetilo (SEMA) y/o sus sales. AMPS y/o sus sales son especialmente adecuados.

Son ejemplos adecuados de monómero (ii) las amidas de fórmula II.



en la que

20 R⁵ es hidrógeno o metilo,

R⁶ y R⁷ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxialquilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilamioarilo.

25 R⁵ preferiblemente es hidrógeno. R⁶ y R⁷ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁₋₁₂, en particular hidrógeno.

Como monómero (ii) son preferidos acrilamida y metacrilamida, específicamente acrilamida.

30 Los monómeros (iii) usualmente comprenden como mínimo un ácido carboxílico C₃₋₅ monoetilénicamente insaturado, un anhídrido de un ácido carboxílico C₃₋₈ monoetilénicamente insaturado y/o una sal de un ácido carboxílico C₃₋₈ monoetilénicamente insaturado. Son sales adecuadas las sales de metales alcalinos y las sales amónicas, preferiblemente las sales sódicas y potásicas.

35 Son ácidos carboxílicos C₃₋₈ insaturados preferidos, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido vinilacético, ácido allacético, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido mesacónico y ácido itacónico. En cuanto a que los ácidos carboxílicos C₃₋₈ insaturados mencionados sean capaces de formar anhídridos, los últimos son también adecuados como monómeros (iii), por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y anhídrido metacrílico. Frecuentemente, los anhídridos se hidrolizan fácilmente durante la polimerización en solución acuosa o después de formulación en agua y producen así los correspondientes ácidos.

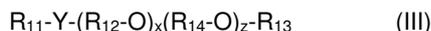
Los monómeros (iii) preferidos son ácido acrílico y ácido metacrílico, siendo especialmente preferido ácido acrílico.

En una realización preferente, el terpolímero comprende los monómeros (i), (ii) y (iii) y opcionalmente otros monómeros incorporados al polímero siendo el monómero (i) AMPS y/o SEMA y/o sus sales, siendo el monómero (ii) acrilamida y/o metacrilamida y, el monómero (iii), ácidos acrílico y/o ácido metacrílicos y o sales de los mismos.

5 El terpolímero puede comprender opcionalmente otros monómeros incorporados al polímero, en cantidades tales como, hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 5% en peso, más preferiblemente hasta 1% en peso y, en particular hasta 0,08% en peso, en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.

Otros monómeros que pueden estar presentes son, por ejemplo, monómeros vinilaromáticos tales como estireno y derivados de estireno, tales como α -metilestireno, viniltolueno, orto-, meta- y para-metilestireno, etilvinbenceno, 10 vinilnaftaleno, vinilxileno y los correspondientes monómeros vinilaromáticos halogenados, monómeros vinilaromáticos que presentan grupos nitro, alcoxi, haloalquilo, carbalkoxi, carboxi, amino alquilamino, α -olefinas tales como eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, isobuteno, alquil C_{10-20} - α -olefinas de cadena larga, dienos tales como butadieno e isopreno, ésteres de alcohol vinílicos tales como acetato de vinilo, haluros de vinilo tales como cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, 15 bromuro de vinilideno, nitrilo de vinilo, carboxilato de vinilo, 1-inilamidas tales como 1-vinilpirrolidona, 1-vinilòerodona, 1-vinilcaprolactama, 1-vinilformamida, 1-vinilacetamida o 1-metil-1-vinil-acetamida, N-vinilimidazol. alquil C_{1-24} ésteres y alquil C_{1-24} amidas monosustituidas y disustituidas y no sustituidas de monómeros monoetilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido vinilsulfónico, anhídridos tales como anhídrido maleico, aldehídos insaturados tales como acroleína, 20 éteres insaturados tales como 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, 1,4-ciclohexanodimetanol monovinil éter, butanodiol divinil éter, butanodiol monovinil éter, ciclohexil vinil éter, dietilenglicol divinil éter, etilenglicol monovinil éter, etilvinil éter, metil vinil éter, n-butil vinil éter, octadecil vinil éter, trietilenglicol vinil metil éter, vinil isobutil éter, vinil 2-etilhexil éter, vinil propil éter, vinil isopropil éter, vinil dodecil éter, vinil t-butiléter, hexanodiol divinil éter, hexanodiol monovinil éter, dietilenglicol monovinil éter, dietilaminoetil inil éter, politetrahidrofuran-290 divinil éter, 25 tetraetilenglicol divinil éter, etilenglicol butil vinil éter, etilenglicol divinil éter. trietilenglicol divinil éter, trimetilolpropano trivinil éter, aminopropil vinil éter.

En una forma preferida, los monómeros adicionales están exentos de macromonómeros, tales como los definidos en la reivindicación 1 como monómero (B) de WO 03/055304 y/o como definido en la reivindicación 1 como monómero (B) de US 2006142159. Más preferiblemente, los monómeros adicionales están exentos de los macromonómeros de acuerdo con la fórmula (II)



en la que R_{11} es un residuo de vinilo, alilo, acrilóilo, seneciolo o crotonilo, R_{12} y R_{14} son, independientemente entre sí, alquileo C_{2-4} ;

35 x y z son, independientemente entre sí, un número entero entre 0 y 500, siendo $x+z$ mayor que o igual a 1; Y es O, S, PH o NH; y R_{13} es hidrógeno o un resto de hidrocarburo C_{1-100} , alifático, cicloalifático o aromático, saturado o insaturado, lineal o ramificado.

El terpolímero preferiblemente está exento de unidades de poli(alquilenglicol), tales como unidades de polietilenglicol y/o unidades de polipropileno. Preferiblemente el terpolímero está exento de otros grupos. Típicamente, el terpolímero no es un polímero comb.

40 El terpolímero usualmente comprende como mínimo 3% en peso y preferiblemente como mínimo 10% en peso de monómero (i). El terpolímero usualmente comprende no más de 80% en peso y, preferiblemente no más de 50% en peso de monómero (i) El terpolímero usualmente comprende de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 6 a 60% en peso, de forma especialmente preferente de 7 a 40% en peso y específicamente de 10 a 30% en peso de monómero (i). Los datos en % en peso de monómero (i) se refieren en cada caso al peso total de todos los monómeros del terpolímero.

Usualmente el terpolímero comprende como mínimo 3% en peso y preferiblemente como mínimo 10% en peso de monómero (ii). El terpolímero usualmente comprende no más de 80% en peso y preferiblemente no más de 50% en peso de monómero (ii). El terpolímero usualmente comprende de 5 a 80% en peso, preferentemente de 6 a 60% en peso, de forma especialmente preferible de 7 a 40% en peso y específicamente de 10 a 30% en peso de monómero (ii). Los datos en % en peso de monómero (ii) se refieren en cada caso al peso total de todos los monómeros del terpolímero.

55 El terpolímero usualmente comprende como mínimo 20% en peso y preferiblemente como mínimo 35% en peso de monómero (iii). El terpolímero usualmente no más de 90% en peso y preferiblemente no más de 80% en peso de monómero (iii). El terpolímero usualmente comprende de 25 a 90% en peso, preferiblemente de 35% a 85% en peso, especialmente preferiblemente de 40 a 80% en peso y específicamente de 45 a 70% en peso de monómero

(iii). Los datos en % en peso de monómero (iii) se refieren en cada caso al peso total de todos los monómeros del terpolímero.

5 El terpolímero usualmente comprende en total no más de 95% en peso, preferiblemente no más de 90% en peso y de forma especialmente preferible no más de 85% en peso de monómero (i) y monómero (ii). El terpolímero usualmente comprende en total como mínimo 20% en peso, preferiblemente como mínimo 40% en peso, de forma especialmente preferible como mínimo 50% en peso, y en particular como mínimo 60% en peso de monómero (i) y monómero (iii). Los datos en % en peso de monómero (i) y monómero (iii) se refieren en cada caso al peso total de todos los monómeros del terpolímero.

10 El terpolímero típicamente comprende de 2 a 40% en peso de monómero (i) (tal como AMPS), de 5 a 50% en peso de monómero (ii) (tal como acrilamida) y como resto de monómero (iii) (tal como (met)acrilato) y/u otros monómeros. El terpolímero preferiblemente comprende de 4 a 30% en peso de monómero (i) (tal como AMPS), de 10 a 40% en peso de monómero (ii) (tal como acrilamida), y como resto de monómero (iii) (tal como (met)acrilato) y/u otros monómeros.

El total de los monómeros (i), (ii), (iii) y de los otros monómeros normalmente da 100% en peso.

15 Los terpolímeros y su preparación son conocidos, por ejemplo, del documento DE 3743739 A1, pág. 3, línea 25 a la pág. 3 línea 57. Los terpolímeros preferiblemente se sintetizan de la manera usual mediante polimerización por radicales libres. Sin embargo, también es posible emplear otros procedimientos de polimerización, por ejemplo procedimientos por radicales libres controlados. La polimerización se realiza en presencia de los monómeros y de uno o varios iniciadores, y se puede realizar con disolvente o sin disolvente, en emulsión o suspensión. La polimerización se puede realizar como reacción por lotes, como operación semicontinua o como operación continua. Generalmente los tiempos de reacción están en el intervalo entre 1 y 12 horas. El intervalo de temperaturas dentro del cual se pueden realizar las reacciones es generalmente de 20 a 200°C, preferiblemente de 40 a 120°C.

25 Los iniciadores que se emplean de polimerización por radicales libres son sustancias especiales que forman radicales libres. Es preferido el iniciador del grupo de iniciadores de polimerización activados por calor. Éstos son iniciadores con una temperatura de descomposición en el intervalo de 20 a 180°C, en particular es preferido el intervalo de 50 a 120°C. Son ejemplos de iniciadores térmicos adecuados compuestos peroxo inorgánicos tales como peroxodisulfatos (de amonio y, preferiblemente, peroxodisulfato sódico), peroxosulfatos, percarbonatos y peróxido de hidrógeno; compuestos peroxo orgánicos tales como peróxido de diacetilo, peróxido de di-t-butilo; 30 peróxido de diamilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo peróxido de bis(o-tolilo), peróxido de succinilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de t-butilo, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, peroxi-2-etilhexanoato de butilo y peroxidicarbamato de diisopropilo; compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y dihidrocloruro de bis(2-amidopropano). Estos iniciadores se pueden emplear en combinación con compuestos reductores como 35 sistemas de iniciador/regulador. Son ejemplos de tales compuestos reductores que se pueden mencionar compuestos que comprenden fósforo tales como ácido foforoso, hipofosfitos y fosfinatos, compuestos que comprenden azufre tales como hidrogensulfito sódico, sulfito sódico y formaldehídosulfoxilato sódico, e hidrazina.

Frecuentemente, también se usan sistemas de iniciador redox que consisten en un compuesto peroxo, una sal de un metal y un agente reductor. Son ejemplos de compuestos peroxo adecuados peróxido de hidrógeno, 40 peroxodisulfato (tal como de amonio, sodio o potasio), peroxisulfatos y compuestos peroxo orgánicos tales como hidroperóxido de t-butilo, hidroxiperóxido de cumeno o peróxido de dibenzoilo. Las sales metálicas adecuadas principalmente son sales de hierro (II) tales como sulfato de hierro(II) heptahidratado. Son agentes reductores adecuados sulfito sódico, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfinoacético, la sal disódica del ácido 2-hidroxi-2-sulfonatoacético, hidroximetanosulfonato sódico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico o mezclas de los mismos.

45 Se prefiere emplear iniciadores térmicos con compuestos peroxo inorgánicos, prefiriéndose en particular peroxodisulfato sódico. Es especialmente ventajoso emplear como sistema iniciador redox los compuestos peroxo en combinación con agentes reductores que comprenden azufre o fósforo, en particular hidrogensulfito sódico o hipofosfato sódico.

50 La polimerización por radicales libres preferiblemente se realiza en solución. El disolvente es un disolvente o una combinación de dos o más disolventes. Estos son, por ejemplo, agua, alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, DMF, DMSO o NMP, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, halogenados o no halogenados tales como, por ejemplo, hexano, ciclobenceno, tolueno o benceno. Los disolventes preferidos son agua, isopropanol, metanol, tolueno, DMF, NMP, DMSO y hexano. Se prefieren especialmente agua e isopropanol.

55 La masa molar M_w del terpolímero usualmente está en el intervalo de 500 a 100 000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 50 000. Las masas molares M_w y M_n y la polidispersidad de los polímeros se determinan por cromatografía

de exclusión de tamaños. Como material de calibración se pueden usar unidades patrón de PMMA disponibles comercialmente.

5 Usualmente el polímero se soluble en agua, por ejemplo en como mínimo 5 g/l a 20°C (preferiblemente en como mínimo 20 g/l, en particular en como mínimo 50 g/l). El terpolímero preferiblemente está presente en forma disuelta en la composición de acuerdo con la invención.

La composición de acuerdo con la invención usualmente comprende al menos 0,1% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso y, en particular, al menos 2% en peso del terpolímero. La composición de acuerdo con la invención usualmente comprende de 0,1 a 25% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso y, en particular, de 1 a 10% en peso del terpolímero.

10 Son sustancias agroquímicas activas adecuadas plaguicidas y fertilizantes inorgánicos.

El término plaguicidas se refiere a al menos una sustancia activa seleccionada entre el grupo de funguicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas, agentes para sanear y reguladores del crecimiento. Los plaguicidas preferidos son funguicidas insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Son plaguicidas especialmente preferidos los herbicidas. También se pueden usar mezclas de plaguicidas de dos o más de las clases antes mencionadas. El operario experto es familiar con tales plaguicidas que se pueden encontrar, por ejemplo, en *Pesticide Manual*, 15ª edición (2009), The British Crop Protection Council, London. A modo de ejemplo, los plaguicidas siguientes (los plaguicidas A a K son funguicidas):

A) Inhibidores de respiración

20 - inhibidores de complejo-III en el sitio Q₀ (por ejemplo esytobilurinas): azoxiestrobina, cuatoxiestrobina, cumoxiestrobina, dioxiestrobina, eneoestrobina, fenaminestrobina, fenoxi-estrobina/flufoxiestrobina, fluoxaestrobina, kresoxim-metilo, metominoestrobina, orisaestrobina, picoxiestrobina, piracloestrobina, piracloestroina, pirametroestrobina, piraoxiestrobina, trifluosiestrobina, 2-[2-(2,5-dimetilfeniloximetil)fenil]-3-metoxiacrilato de metilo, 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metilalilidenaminooximetil)fenil)-2-metoxilimio-N-metilacetamida, pibibencarb, triclopircarb/clorodin carb famoxadon, fenamidon

25 - inhibidores de complejo III en el sitio Q₁: ciazofamid, amisulbrom;

- inhibidores de complejo II (por ejemplo carboxiamidas): benodanil, bisafen, boscalid, carboxin, fenfuram, fluopiram, flutolanil, fluxapiraxad, flurametpir, isopieazam, mepronil, oxicarboxin, penflufen, pentiopirad, sedaxane, tecloftalam, trifluzamida, N-(4'-trifluorometiltio-bifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2-(1,3,3-trimetilbutil)fenil)-1,3-dimetil-5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida y N-[9-(diclorometileno)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftalen-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida;

30 - otros inhibidores de respiración (por ejemplo complejoles, desacopladores): diflumetorim derivados de nitrofenilo: binapacril, dinobuton, dinocap, fluazinam, ferimzone; compuestos organometálicos: sales de fentina tales como acetato de fentina, cloruro de fentina o hidróxido de fentina; ametotradina y siltiofam;

B) Inhibidores de biosíntesis de esteroles (funguicidas SBI)

35 - inhibidores de C14-dimetilasa (funguicidas DMI): triazoles: azaconazol, bitertnol, bromuconazol, ciproconazol, difenaconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriazol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, micloutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, prothioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimeton, triadimenol, triticonazol, uniconazol, imidazoles: imazalil, pefuroazoato, procloraz, triflumizol; pirimidinas, piridina y piperazinas: fenarimol, nuarimol, pirifenox, triflorine;

40 - inhibidores de delta 14-reductasa: aldimorph, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, fenpropidin, piperalin, espiroxamina;

inhibidores de 3-cetoreductasa: fenhexamid;

C) Inhibidores de síntesis de ácido nucleico

45 - funguicidas de fenilamidas o de acilaminoácido: benalaxil, benalaxil-m, kiralaxil, metalaxil, metalaxil-M (mefenoxam), ofurace oxadiil;

- otros: himexazol, octilina, ácido oxilínico, bupirimate;

D) Inhibidores de la división celular y el cicloesqueleto

50 - Inhibidores de tubulina tales como benzimidazoles, tiofanatos: benomil, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, tiofanato-metilo; triazolopirimidinas: 5-cloro-7-(4-metil-piperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pirimidina;

- otros inhibidores de división celular: dietofencarb, etaboxam, pencicuron, flupicolid, zoxamid, metrafenon, pirofenon;
- E) Inhibidores de síntesis de aminoácidos y síntesis de proteínas
 - Inhibidores de síntesis de metionina (anilino pirimidinas): ciprodinil, mepanipirim, pirimetanil;
- 5 - Inhibidores de síntesis de proteínas: blastidina-S, kasagumicina, hidrocloreto de kasagumicina hidratada, mildiomicina, estreptomycin, oxitetraciclina, polioxina, validamicin A;
- F) Inhibidores de transducción de señal
 - Inhibidores de MAP/histidina quinasa: fluoroimida, iprodiona, procimidona, venclozolina, fenciclonil, fludioxonil;
- 10 - Inhibidores de G-proteína;
- G) Inhibidores de síntesis de lípido y membrana
 - Inhibidores de biosíntesis de fosfolípidos: edinphos, iprobenfos, pirazophos, isoprotiolano;
 - Peroxidación de lípidos: dicloran, quintozen, tecnazen, tolclofos-metilo, bifenilo, cloroneb, etridiazol;
- 15 - Biosíntesis de fosfolípidos y unión de la pared celular: dimetomorf, flunorf, mandipropamid, pirimorf, bentiavalicarb, iprovalicarb, valifenalato y N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)but-2-il)carbamato de N-fluorofenilo;
- Compuestos que afectan la permeabilidad celular y los ácidos grasos: propamocarb hidrócloruro de propamocarb
- H) Inhibidores "multisitio"
 - Sustancias inorgánicas activas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oicloruro de cobre, sulfato básico de cobre, azufre;
 - Tio- y ditiocarbamatos: ferbam, man cozeb, maneb, metam, metiram, propineb, tirad, zineb, ziram;
 - Compuestos organocloro (por ejemplo ftalimidias, sulfamidias, cloronitrilos): anilazina, clorotalonil, captafol, capan, folpet, diclorofluanid, diclorofen, flusufamida, hexaclobencedno, pentaclorofenol y sus sales, ftalid, tolfluanid, N-(4-cloro-2-nitrofenil)-N-etil-4-metilbencenosulfonamida;
- 25 - Guanidinas y otros: guanidina, dodina, base exenta de dodina, guazatina, acetato de guazatina, iminooctadina, triacetato de iminooctadina, tris(albesilato) de iminooctadina, ditionon;
- I) Inhibidores de biosíntesis de pared celular:
 - Inhibidores de síntesis de glucano: validamicina, polioxina B; inhibidores de síntesis de melanina: piroquilona, triciclazol, carpropamid, diclomet, fenoxanil;
- 30 J) Inductores de resistencia
 - Acidobenzolar-S-metilo, isotianil, tiadinil, prohexadiona-cali, fosfonatos: fosetil. fosetil-aluminio, ácido forforoso y sus sales;
- K) Modo de acción desconocido
 - bronopol, quinometionato, ciflufenamida, cimoxanil, dazomet, debacarb, diclomezin, difenzoquat, silfato de difenquazatmetilo, difenilamina, fempirazamina, flumetover, flusulfamida, flutianil, metasulfocarb, nitrapirina, nitronal-isopropilo, oxina-cobre, proquinazid, tebufloquin, tecloftalam, triazoxide, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-crome-4-ona, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluorometoxi-2,3-difluorofenil)metil-2-fenil-acetamida, 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, N-metil-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il)-2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxamida, N-metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il-2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometilpirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}tiazol-4-carboxamida, 1-[4-[4-[5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-3-isoxazolil]-2-tiazolil]-piperidinil]-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-1-il]etanona, metoxiacetato de 6-t-butil-8-fluoro-2,3-dimetilquinolin-4-ilo, N-metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)acetil]piperidin-4-il}-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida, 3-[5-(4-metilfenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-pirimidina, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-pridina (pirisoxazol), N-(6-metoxipiridin-3-il)ciclopropanocarboxamida, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxipiridin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol, 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxifenil)isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxiacetamida;

M) Reguladores del crecimiento

- Ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, barassinolide, butralin, clormequat, (cloruro de clormequat), cloruro de colina, ciclanilid, daminozide, dikegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefon, flumetralin, flurprimidol, flutiacet, forclorfenuron, ácido giberélico, iabentid, indol-ácido 3 acético, hidracida maleica, mefluidid, mepiquat (cloruro de mepiquat), metconazol, ácido naftalenacético, 6-bncildenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmona, tiadizuron, triapentenol, tributilfosforotritiotato, ácido 2,3,5-tribenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol;

N) **Herbicidas**

- acetamidas: acetoclor, ataclor, butaclor, dimetaclor, dimetanamid, flufenacet, mefenacet, metaclor, metazaclor, napropamid, naproanalid, petoxamid, pretilaclor, propaclor, tenilclor;
- análogos de aminoácido: bilanatos, glifosato, glufosinato, sulfosato;
- ariloxifenoxipropionatos: clodinafop, cihalofop-butilo, fenoxaprob, fluazifop, haloxifop, metamifop, propaquizafop, quizafof, qizalofop-P-tefurilo;
- bipyridilos: diquat, paraquat;
- carbamatos y tiocarbamatos: asulam, butilato, carbetamida, desmedipham, dimepepirat, eptam (EPTC), esprocarb, molinato, orbencarb, fenmedipham, prosulfocarb, piributicarb, tiobencarb, trialato;
- ciclohexanodionas: butroxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim;
- dinitroanilinas: benfluralim, etalfluralin, orizalin, pendimetalin, prodiamine, trifluralin;
- difenil éteres: acifluorfen, aclonifen, bifenox, diclofop, etoxifen, tomesafen, lactofen, oxifluorfen;
- hidroxibenzonitrilos: bromoxinil, diclobenil, ioxinil;
- imidazolinonas: imazametabenz, imizamox, imazapir, imazaquin, imazatapir;
- ácidos fenoxiacéticos: clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D), 24-DB, diclorprop, MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop;
- pirazinas: cloridazon, flufenpir-etilo, flutiacet, norflurazon, piridato;
- piridinas: aminopirialid, clopiralid, diflufenican, ditiopir, fluridona, fluroxipir, picloram, picolinafen, tiazopir;
- sulfonilureas: amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuron, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinosufuron, ciclosulfamuron, etoxisufuron, flazasufuron, flucetosulfuron, flupirsulfuron, foramsulfuron, halosulfuron, imazosulfuron, yodosulfuron, mesosulfuron, metsulfuron-metilo, nicosulfuron, oxasulfuron, primosulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron, rimsulfuron, sulfometuron, sulfosulfuron, tifensulfuron, triasulfuron, tribenuron, trifloxisulfuron, trisulfuron, tritosulfuron, 1-((2-cloro-6-propilimidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)urea;
- triazinas: ametrine, atrazine, cinacine, dimetametrine, etiozine, hexacinone, metamitron, metribuzine, prometrine, simazine, terbutilazine, terbutrine, triaziflam;
- ureas: clortoluron, daimuron, diuron, fluometuron, isoproturon, linuron, metabenzotiazuron, tebetiuron;
- otros inhibidores acetolactato de sintasa: bispiribac-sodio, cloransulam-metilodoclosulam, florasulam, flucarbazona, flumetsulam, metosulam, ortosulfamuron, penoxsulam, proxicarbazona, piribambenz-propilo, piribenzoxim, piriftalide, piriminobac-metilo, pirimisulfam, piritiobac, piroxasulfon, piroxsulam;
- otros: amicarbazona, aminotriazol, anilofos, beflubutamid, benazolin, bencarbazona, benfluresato, benzofenap, bentazona, benzobiciclon, bromacil, bromutide, utafenacil, butamifos, cafenestrol, carfentrazona, cinidon-etilo, clortal, cinmetilina, clomazona, cumiluron, cprpsulfamid, dicamba, difenzoquat, diflufenzopir, *Drechslera monoceras*, endotal, etofumesato, etobenzanid, fentrazamide, flumiclorac-pentilo, flumioxazin, flupoxam, Fluoroocloridon, flurtamon, idanofan, isoxaben, isoxaflutol, lenacil, propanil, propizamida, quinclozac, quinmerac, mesotriona, ácido metilarsénico, naptalam, oxadiargil, oxadiazona, oxaziclomefon, pentoxazona, pinoxaden, piraclonil, piraflufen-etilo, pirasulfotol, pirazoxifen, pirazolinato, quinoclamina, saflufenacil, sulcotriona, sulfentrazona, terbacil, tefuriltriona, tembotriona, tiencarbazona, topamezona 4-hidroxi-3-[2-(2-metoxietoxi-metil)-6-trifluorometil-piridin-3-carbonil]biciclo[3.2.1]oct-3-en-2-ona, (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)fenoxi]piridin-2-iloxi)acetato de etilo, 6-amino-5-cloro-2-ciclopropilpirimidin-4-carboxilato de metilo, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metilfenoxi)piridazi-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-clorofenil)-5-fluoropiridin-2-carboxílico, 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)piridin-2-carboxilato de metilo y 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluorofenil)piridin-2-carboxilato de metilo;

O) Insecticidas

- organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinophos-metilo, clorpirifos, clorpirifosmetilo, clorfenvinphos, diazinon, diclorvos, dicrotophos, dimetoato, disulfoton, etión, fenitrotion, fention, isoxation, malation, metamidophos, metidation, metil-paration, mevinphos, monocrotophos, oxidemeton-metilo, paraoxon, paration, fentoato, phosalone, phosmet, phosphamidon, forato, foxim, pirimifosfometilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;
- carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo carbofuran, carbosulfan, 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, silafluofen, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;
- inhibidores del crecimiento de insectos: inhibidores de la síntesis de quitina; clorfluazuron, ciramazin, diflubenzuron, fluciloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, trimuron, buprofezin, diofenolan, hexiltiazox, etoxazol, clofentazinb; b) antagonistas de ecdisona: halofenozide, metoxifenozide, tebufenozide, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifen, metopren, fenoxicarb; d) inhibidores de síntesis de lípidos: espiroclifen, espiromedifen, espirotetramato;
- agonistas/antagonistas de receptores de nicotina; clotianidina, dinotefuran, imidapropil, tiametoxam, niternpiram, acetamiprid, tiacloprid, 1-(2-clorotiazol-5-ilmetil)-2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano;
- antagonistas de GABA: endosulfan, etiprol, fipronil, vanilineprol, pirioprol, N-%-amino-1-(2,6-dicloro-4-metilfenil)-4-sulfinaoil-1H-pirazol-3-tiocarboxamida;
- lactonas macrocíclicas: abamectina, emamectina, bilbemectina, lepimectina, espinosad, espinetoram;
- inhibidor mitocondrial de cadena de transporte de electrones (METI)I acaricidas: fenazaquin, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;
- sustancias METI II y III: acequinocil, fluaziprim, hidrametilnona;
- desacopladores: clorfenapir;
- inhibidores de fosforilación oxidante: cihexalin, diafentiuron, óxido de fenbutatina, propargita;
- inhibidores de ecdisis de insectos: criomazina;
- inhibidores de oxidasa de función mixta: butóxido de piperinilo;
- bloqueantes de canal de sodio: indoxacarb, metaflumizone;
- otros: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridallil, pimetrozin, azufre, tio ciclám, flubendiamida, clorantraniliprol, ciazipir (HGW86), cienopirafen, flupirazofos, ciflumetofen, amidoflumet, imiciafos, bistrifluron y pirifluquinazona.

Son ejemplos de **fertilizantes inorgánicos** componentes usuales de fertilizantes, fuentes de nitrógeno que se pueden usar que son, por ejemplo, sulfato amónico, nitrato amónico, cloruro amónico, sulfa-nitrato amónico, urea, cianamida, dicianamida, nitrato sódico, nitrato de Chile o nitrato cálcico, y fertilizantes de liberación lenta tales como oxamida, condensados de urea/formaldehído, condensados de urea/acetaldehído o condensados de urea/glioxal, por ejemplo Ureaform, acetilendiurea, isobutilendiurea o crotoniliden diurea. También pueden estar presentes compuestos que comprenden uno o varios de los nutrientes de plantas fósforo, potasio, magnesio, calcio o azufre, y compuestos que comprenden elementos traza boro, hierro, cobre, zinc, manganeso y molibdeno. Son ejemplos de tales compuestos fosfato monoamónico, fosfato diamónico, superfosfato, alimento de Thomas, superfosfato triple, fosfato dicálcico, fosfato potásico, fosfato dipotásico, sulfato magnésico, cloruro magnésico, kiserita, dolomita, creta, colemanita, ácido bórico, bórax, sulfato de hierro, sulfato de cobre, sulfato de zinc, sulfato de manganeso, molibdato amónico o sustancias similares.

Preferiblemente, la sustancia agroquímica activa comprende un plaguicida insoluble en agua. En la mayoría de los casos, el primer plaguicida será soluble en agua en no más de 10 g/l a 20°C, preferiblemente en no más de 1 g/l y, en particular, en no más de 0,5 g/l. El operario experto puede seleccionar plaguicidas simplemente con una solubilidad adecuada de los pesticidas antes citados.

Usualmente, el plaguicida insoluble en agua tiene un punto de ebullición de más de 30°C, preferiblemente de más de 40°C y, específicamente, de más de 45°C.

Son primeros plaguicidas insolubles en agua preferidos, saflufenacil, dimetanamid, picolinefen, piraclostrobin,

fipronil, metaflumizon, funguicidas azol insolubles en agua y ésteres de auxina insolubles en agua (tales como alquilésteres de 2,4-D, por ejemplo el éster 2-etilhexilo, osobutilo, isooctilo de 2,4-D). Los funguicidas azol insolubles en agua, se pueden seleccionar, dependiendo de la solubilidad deseada, entre triazoles (tales como azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, dini-conazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, tredimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol); imidazoles (tales como ciazofamid, imazalil, sulfato de imazalilo, perfurazoato, procloraz, triflumizol); benzoimidazoles: beno, il, carbendazim, fuberisazol, tiabendazol; u otros azoles (tales como etaboxam, etridiazol, himexazol, 2-(4-clorofenil)-N-[4-(3,4-dimetoxifenil)isoxazol-5-il]2-prop-2-iniloxi-acetamida), siendo preferidos los triazoles.

La sustancia agroquímica activa preferiblemente comprende en especial (a) un primer plaguicida insoluble en agua y (b) un segundo plaguicida soluble en agua o un fertilizante inorgánico soluble en agua.

En la mayoría de los casos el **segundo plaguicida soluble en agua** será soluble en más de 10 g/l a 20°C. Preferiblemente es soluble en agua en más de 50 g/l, en particular en más de 100 g/l. El operario experimentado puede seleccionar plaguicidas simplemente con una solubilidad adecuada a partir de una lista de plaguicidas. El segundo plaguicida preferiblemente es un herbicida y/o un regulador de crecimiento, siendo especialmente preferidos los herbicidas. Análogamente son posibles mezclas de diferentes sales solubles en agua de un segundo plaguicida.

Son segundos plaguicidas solubles en agua preferidos glifosato (por ejemplo, como ácido libre la sal sódica, la sal de sesquisodio, la sal potásica, la sal dipotásica, la sal amónica, la sal diamónica, la sal dimetilamónica, la sal trimésica o la sal de isopropilamina); glufosinato (por ejemplo, como la sal amónica), 2,4-D (por ejemplo, como la sal amónica, de alquil C₁₋₁₂ de amonio, o sal sódica) y dicamba (por ejemplo como la sal de diglicolamina, dimetilamonio, diolamina, potasio, sodio, trolaina). El segundo plaguicida de forma especialmente preferible comprende glifosato (por ejemplo, como sal potásica, sódica, de isopropilamina).

El **fertilizante inorgánico** soluble en agua en la mayoría de los casos es soluble en agua en más de 10 g/l a 20°C. Preferiblemente es soluble en agua en más de 50 g/l, en particular en más de 100 g/l. El operario experimentado puede seleccionar plaguicidas simplemente con una solubilidad adecuada a partir de una lista de plaguicidas. Sin fertilizantes inorgánicos preferidos, sulfatos, fosfatos o nitratos, en particular, sulfato amónico, nitrato amónico y/o fosfato amónico.

La composición de acuerdo con la invención usualmente comprende de 0,5 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 85% en peso y en particular de 15 a 70% en peso de sustancias agroquímicas activas tales como plaguicidas y/o fertilizantes inorgánicos,

La composición de acuerdo con la invención usualmente comprende de 0,5 a 70% en peso, preferiblemente de 1 a 50% en peso y, en particular, de 1 a 30% en peso de primer plaguicida insoluble en agua.

La composición de acuerdo con la invención normalmente comprende como mínimo 5% en peso, preferiblemente como mínimo 10% en peso y, en particular, como mínimo 20% en peso del segundo plaguicida soluble en agua o del fertilizante inorgánico soluble en agua. La composición de acuerdo con la invención normalmente de 1 a 80% en peso, preferiblemente de 5 a 65% peso, en particular de 15 a 45% en peso del segundo plaguicida soluble en agua o el fertilizante inorgánico soluble en agua.

La relación en peso de primer plaguicida insoluble en agua a terpolímero puede variar en cualquier intervalo, por ejemplo en el intervalo de 1:10 000 a 10 000:1, preferiblemente en el intervalo de 1:1000 a 1000:1, de forma especialmente preferible en el intervalo de 1:100 a 100:1.

Preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención está presente en forma de una composición agroquímica. Los tipos usuales de composiciones agroquímicas son, por ejemplo, soluciones, emulsiones, polvos, polvo fino, pastas y gránulos. Son así ejemplos de tipos de composiciones suspensiones (SC, OD, FS), concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW, EO, ES), pastas, píldoras, plvos humectables o polvos fijos (WP, SP, SS, WS, D, DS) o gránulos (GR, FG, GG, MG) que pueden ser solubles o dispersables en agua (humectables), y geles para el tratamiento de materiales para la propagación de plantas. Tales como semilla (GF). Las composiciones agroquímicas se preparan de manera conocida (véase, por ejemplo, Mollet, H y Grubemann, A *Formulation technology* (Wiley VH Verlag, Weinheim, 2001).

Las composiciones agroquímicas pueden comprender además coadyuvantes convencionales que se usan para la protección de plantas, dependiendo la elección de los coadyuvantes de la forma de uso específica o la sustancia activa. Son ejemplos de coadyuvantes adecuados disolventes, vehículos sólidos, sustancias con actividad de superficie (tales como otros solubilizantes, coloides protectores, humectantes y adhesivos), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, antiespumantes, opcionalmente colorantes y pegamentos (por ejemplo para tratamiento de semilla)

5 Son disolventes adecuados agua, disolventes orgánicos tales como fracciones de aceite mineral de alto punto de ebullición tales como queroseno, y gasóleo diesel, además aceites de alquitrán y aceites vegetales o de origen animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo parafinas, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados y sus derivados, bencenos alquilados y sus derivados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas tales como ciclohexanona, gamma-butirolactona, amidas dimetílicas de ácido graso, ácidos grasos y ésteres de ácido graso y disolventes fuertemente polares por ejemplo aminas tales como N-metilpirrolidona. En principio, también es posible usar mezclas de disolventes y mezclas de los disolventes antes mencionados y agua.

10 Son vehículos sólidos tierras minerales tales como sílices, geles de sílice, silicatos, talco, caolín, arcillas, caliza, creta, bolle, löss, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato cálcico, sulfato magnésico, óxido magnésico, materiales sintéticos molidos, fertilizantes tales como sulfato amónico, fosfato amónico, nitrato amónico, ureas y productos de origen vegetal tales como harina de cereales, harina de corteza de árboles, harina de madera y de cáscara de nuez, polvos de celulosa u otros vehículos sólidos.

15 Son **sustancias con actividad de la superficie** (coadyuvantes, humectantes, adhesivos, dispersantes o emulsivos) las sales alcalinas, alcalinotérreas, las sales amónicas de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, de ácido lignosulfónico (del tipo Borresperse®, Borregaard, Noruega), ácido fenolsulfónico, ácido naftalenosulfónico (tipos Morwet® Akzo Nobel, USA) y ácido dibutilnaftalenosulfónico (Tipos Nekal®, BASF, Alemania) y de ácidos grasos, alquil- y arilalquilsulfonatos, alquilsulfatos, lauril éter sulfatos y alcohol graso sulfato, y sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados y de alcohol graso glicol éteres, condensados e naftalenosulfonado y sus derivdos con formaldehído, condensados de naftaleno o de los ácidos naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, polioxietilenocetilfenol éteres, isoocetil-, octil- o nonil-fenol etoxilado, alquilfenilpoliglicol éteres, tributilfenilpoliglicol éteres, alquilarilpoliéter alcoholes, isotridecil alcohol, condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietileno alquil éteres o polioxipropileno alquil éteres, acetato de lauril alcohol poliglicol éter, ésteres de sorbitol, licores de desecho y proteínas de sulfito de lignina, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo metilcelulosa), almidones modificados a hidrófobos, poli(alcohol de vinilo) (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokolan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (tipos Lupamin®, BASF, Alemania), polietilenimina (tipos ® Lupasol, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

25 Son ejemplos de espesantes (esto es, compuestos que imparten un comportamiento de deslizamiento modificado a la composición, esto es, alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en estado agitado) son polisacáridos y minerales laminares inorgánicos y orgánicos tales como goma de xantano (Kelzan®, CP Kelco, USA), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia) o Veegum® (R.T. Vanderbilt, USA) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, USA).

30 Se pueden añadir bactericidas para estabilizar la composición. Son ejemplos de bactericidas los basados en diclorofeno y alcohol bencílico hemiformal (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie and Kathon® MK de Rohm & Haas) y taimen derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y benzoisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Son ejemplos de agentes anticongelantes adecuados etilenglicol, propilenglicol, urea y Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos organofluor y sus mezclas. Son ejemplos de colorantes pigmentos, que son escasamente solubles en agua, pero también colorantes que son solubles e agua. Son ejemplos de pegamentos polivinilpirrolidona, poli(acetato de vinilo) y éteres de celulosa (Tylose®, Shin-Etsu, Japón).

40 Son ejemplos de tipos de composiciones:

1. Tipos de composiciones para dilución en agua

(i) Concentrados solubles en agua (SL,LS)

45 Se disuelven 10 partes en peso de las sustancias activas en 90 partes de agua o un disolvente soluble en agua. Alternativamente, se añaden humectantes u otros excipientes. Esto da una composición con un contenido de sustancia activa de 10% en peso.

(ii) Concentrados dispersables (DC)

Se disuelven 20 partes en peso de sustancias activas en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un dispersivo, por ejemplo polivinilpirrolidona. Después de diluir en agua se obtiene una dispersión. El contenido de sustancia activa es de 20% en peso.

50 (iii) Concentrados emulsionables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso de sustancias activas en 75 partes en peso de xileno con adición de dodecilsulfonato de calcio y etoxilado de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). Después de diluir en agua se obtiene una emulsión. La composición tiene un contenido de sustancia activa de 15% en peso.

(iv) Emulsiones (EW, EO, ES)

5 Se disuelven 25 partes en peso de sustancias activas en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecilmencenosulfonato de calcio y etoxilado de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). Usando un aparato de preparación de emulsiones (por ejemplo Ultra-Turrax), se pone esta mezcla en 30 partes en peso de agua y se transforma en una emulsión homogénea. Después de diluir en agua se obtiene una emulsión. La composición tiene un contenido de sustancia activa de 25% en peso.

(v) Suspensiones (SC, OD, FS)

10 Se desmenuzan 20 partes en peso de sustancias activas en un molino de bolas de agitación con adición de 10 partes en peso de dispersivo y humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico, obteniéndose una suspensión fina de sustancia activa. Después de diluir en agua se obtiene una dispersión o solución estable de la sustancia activa. El contenido de sustancia activa de la composición es de 20% en peso.

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

15 Se desmenuzan finamente 50 partes en peso de las sustancias activas, con adición de 50 partes en peso de dispersantes y humectantes, y se preparan como gránulos dispersables en agua o solubles en agua con aparatos mecánicos (por ejemplo, extrusora, torre de atomización, lecho fluidizado). Después de dilución en agua se obtiene una dispersión o solución estable de la sustancia activa. La composición tiene un contenido de sustancia activa de 50% en peso.

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

20 Se muelen en un molino de rotor-estator 75 partes en peso de las sustancias activas con adición de 25 partes en peso de dispersantes y humectantes y también gel de sílice. Después de diluir en agua se obtiene una dispersión o solución estable de la sustancia activa. La composición tiene un contenido de sustancia activa de 75% en peso.

(viii) Geles (GF)

25 En un molino de bolas se desmenuzan a suspensión fina 20 partes en peso de las sustancias activas, 10 partes en peso de dispersivo, 1 parte en peso de agente de hinchamiento y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico. Después de diluir en agua se obtiene una suspensión estable con un contenido de sustancia activa de 20% en peso.

2. Tipos de composición para aplicación directa

(ix) Polvos finos (DP, DS)

Se muelen finamente 5 partes en peso de las sustancias activas y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto da un polvo fino con un contenido de sustancia activa de 5% en peso.

30 (x) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

Se muelen finamente 0,5 partes en peso de las sustancias activas y se combinan con 99,5 partes en peso de vehículos. En este contexto son métodos de trabajo corrientes la extrusión, el secado por atomización o el lecho fluidizado. Esto da gránulos para aplicación directa con un contenido de sustancia activa de 0,5% en peso.

(xi) Soluciones ULV (UL)

35 Se disuelven 10 partes en peso de las sustancias activas en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo xileno. Se obtiene una composición para aplicación directa con un contenido de sustancia activa de 10% en peso.

40 La composición de acuerdo con la invención preferiblemente está en forma de una composición acuosa (tal como SC) en la que el plaguicida insoluble en agua está presente en forma de partículas en suspensión. El contenido de agua puede ser de como mínimo 10% en peso, preferiblemente de como mínimo 30% en peso. Las partículas en suspensión pueden estar en forma de partículas cristalinas o amorfas que son sólidas a 20°C. El plaguicida insoluble en agua en suspensión usualmente tiene una distribución de tamaños de partícula con un valor x_{50} de 0,1 a 10 μm , preferiblemente de 0,2 μm a 5 μm y de forma especialmente preferible de 0,5 μm a 2 μm . La distribución del tamaño de partícula se puede determinar por difracción de luz láser de una suspensión acuosa que comprende las partículas. La preparación de muestra, por ejemplo la dilución a la concentración de medición dependerá, en este método de medición, de la finura y concentración de las sustancias activas en la muestra de la suspensión, el aparato usado (por ejemplo, Malvern Mastersizer), *Inter alia*. El procedimiento se debe desarrollar para el sistema en cuestión y es conocido por una persona experta en la técnica.

50 Otra materia a tener en cuenta es, por tanto, la semilla que comprende la composición de acuerdo con la invención. Para tratar los materiales de la propagación de la planta, en particular la semilla, es habitual usar concentrados solubles en agua (LS), suspensiones (FS) polvos finos (DS), polvos dispersables en agua y solubles en agua (WS, SS), emulsiones (ES) concentrados emulsionables (EC) y geles (GF). Estas composiciones se pueden aplicar a los

materiales de propagación, en particular semilla, en forma no diluida o, preferiblemente, diluida. Aquí la composición en cuestión se puede diluir de 2 a 10 veces de manera que en las composiciones a usar para siembra de semilla la sustancia activa esté presente en cuantía de 0,01 a 60% en peso, preferiblemente de 0,1 a 40% en peso. La aplicación se puede hacer antes o durante la siembra. El tratamiento del material de propagación de plantas, en particular el tratamiento de semilla, es conocido por una persona experta e la técnica y se realiza por proyección de polvo, peletización, inmersión del material de propagación, realizándose preferiblemente el tratamiento por peletización, revestimiento y proyección de polvo, o por tratamiento en surco de manera que, por ejemplo, se evite la germinación prematura de la semilla. Se prefiere usar suspensiones para tratamiento de la semilla. Usualmente, tales composiciones comprenden de 1 a 800 g/l de sustancia activa, de 1 a 200 g/l de tensioactivos, de 0 a 200 g/l de agentes anticongelantes, de 0 a 400 g/l de aglutinantes, de 0 a 200 g/l de colorantes y disolventes, preferiblemente agua.

Las concentraciones de sustancia activa en las preparaciones preparadas para el uso pueden variar en intervalos sustanciales. En general, son de entre 0,0001 y 10%, preferiblemente entre 0,01 y 1%. Las sustancias activas también se pueden usar sucesivamente en el método de volumen-ultrabajo (ULV), siendo posible aplicar composiciones con más de 95% en peso de sustancia activa, o la sustancia activa sin aditivos. Para uso en la protección de plantas, las cuantías de aplicación son de 0,001 a 2,0 kg de sustancia activa por ha, preferiblemente de entre 0,005 y 2 kg por ha, de forma especialmente preferible entre 0,05 y 0,9 kg por ha, en particular entre 0,1 y 0,75 kg por ha, dependiendo de la naturaleza del efecto deseado. Cuando se tratan materiales de propagación de plantas, por ejemplo semilla, se usarán generalmente cantidades de sustancia activa de 0,1 a 1000 g/100 kg de material de propagación o semilla, preferiblemente de 1 a 1000 g/100 kg, de forma especialmente preferible de 1 a 100g/100 kg, en particular de 5 a 100 g/100 kg. Cuando se usa en la protección de materiales o en materiales de almacenamiento, la cuantía de la aplicación de sustancia activa depende de la naturaleza del campo de aplicación y del efecto deseado. Son cuantías convencionales de aplicación en la protección de materiales, por ejemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferiblemente de 0,005 a 1 kg de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.

Las sustancias que se pueden mezclar con las sustancias activas o con las composiciones que las comprenden son varios tipos de aceites, o humectantes, coadyuvantes, herbicidas, bactericidas, otros funguicidas y/o plaguicidas, opcionalmente también sólo justo antes del uso (mezcla en tanque). Estos agentes se pueden mezclar con las composiciones de acuerdo con la invención en las relaciones ponderales 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1. Coadyuvantes que se pueden usar en este sentido son, en particular, polisiloxanos modificados orgánicamente, por ejemplo Break Thru S240®, alcoxilados de alcoholes, por ejemplo Aplus®245 Aplus®MBA 1303, Pluradac® LF 300 y Lutensol® P 80 y diocilsulfosuccinato sódico, por ejemplo, Leophen® RA.

Otro asunto es un método de preparación de la composición de acuerdo con la invención poniendo en contacto, por ejemplo por mezcla, el terpolímero y la sustancia agroquímica. Los materiales auxiliares antes mencionados, opcionalmente se pueden poner también en contacto con la composición. Se han descrito antes otros métodos de preparación de diversos tipos de composiciones.

Otro método es el uso del terpolímero para dispersar sustancias agroquímicas activas. El terpolímero se usa preferiblemente para suspender. Las sustancias agroquímicas activas preferidas se han descrito en lo que antecede.

La presente invención se refiere además a un método no terapéutico de control de hongos fitopatógenos y/o vegetación indeseada y/o el ataque por insectos o ácaros indeseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la composición de acuerdo con la invención se deja que actúe sobre las plagas respectivas, su medio ambiente o las plantas de cosecha a proteger frente a la respectiva plaga, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o en las plantas de la cosecha y/o en su ambiente. El término plantas de cosecha incluye también las plantas que han sido modificadas por reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluidos los productos agrícolas biotecnológicos que están en el mercado o en proceso de desarrollo. Plantas genéticamente modificadas son plantas cuyo material genético ha sido modificado de manera que no se presenta en condiciones naturales por hibridación, mutaciones o recombinación natural (esto es, recombinación del material genético). Aquí, como regla, se integrarán uno o varios genes en el material genético de la planta con el fin de mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas comprenden también modificaciones postransaccionales de proteínas, oligopéptidos o polipéptidos, por ejemplo mediante glicosilación de unión de polímeros tales como, por ejemplo, restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos de PEG.

Son **ventajas** de la presente invención, *Inter alia*, que posibilita una alta estabilidad al almacenamiento de la formulación; que se disminuye o suprime el crecimiento del tamaño de partícula de sustancias agroquímicas activas; que se disminuye o suprime el sedimento de sustancias agroquímicas activas; que las ventajas mencionadas se logran también en presencia de altas concentraciones de sal; y que las ventajas mencionadas se logran también en presencia de altas concentraciones de plaguicidas solubles en agua o fertilizantes solubles en agua. Son otras ventajas de la invención que el terpolímero puede estar exento de macromonomeros caros que es necesario sintetizarlos en una etapa adicional antes de la polimerización del terpolímero; el terpolímero debe estar

exento de grupos éter peligrosos, que pueden tener tendencia a formar grupos peróxido peligrosos.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin imponer limitación alguna,

Ejemplos

Tensioactivo A: Tensioactivo aniónico, sal sódica de un ácido alquilnaftalenosulfónico, soluble en agua.

5 Tensioactivo B: Tensioactivo no iónico, alquilamina etoxilada, soluble en agua, tensión superficial (1 g/l de agua, temperatura ambiente), aproximadamente 40 mN/m.

Ejemplo 1 – Terpolímero A

10 El terpolímero A se preparó por polimerización por radicales libres tradicional en solución acuosa (análogamente a DE 3743739 A1) basándose en los siguientes monómeros: 60% en peso de ácido acrílico, 20% en peso de arilamida y 20% en peso de la sal sódica de AMPS. El iniciador empleado fue una solución acuosa de peroxidisulfato sódico y el regulador usado fue hipofosfito sódico. La base usada fue hidróxido sódico. Esto dio una solución acuosa del terpolímero al azar (39% en peso con un M_w de 20 000 g/mol (PDI 3) y un pH de 4,6.

Ejemplo 2 – Formulación

15 Se pesaron en un recipiente 14 g de piraclostrobina, 2 g de terpolímero A del ejemplo 1, 2 g de tensioactivo A, 3,3 g de tensioactivo B, 13,1 g de la sal glifosato de isopropilamonio (60% en peso en agua) y 21,6 g de agua, se añadieron 25 ml de perlas de vidrio (0,75-1,0 mm) y se preparó una suspensión acuosa de piraclostrobina por agitación en una mesa de agitación de laboratorio (4 h, 400 rpm). Luego se separaron las perlas de vidrio por filtración.

Ejemplo 3 – Formulación (experimento comparativo)

20 Se preparó como en el ejemplo 2 una suspensión acuosa de piraclostrobina, siendo reemplazado el terpolímero del ejemplo 1 por

- A) Atlox® 4915, o
- B) Copolímero B (ácido acrílico/AMPS 70/30)

25 Atlox® 4913 es una composición que comprende 33% en peso de terpolímero (producto de reacción de ácido metacrílico, metacrilato de metilo y metacrilato de metoxipoli(etilenglicol)), 33% en peso de propilenglicol, 1% en peso de xileno y 33% en peso de agua), valor HLB 11-12, asequible comercialmente de Uniquema,

El copolímero al azar B se preparó análogamente al ejemplo 1 basándose en los monómeros siguientes: 70% en peso de ácido acrílico y 30% en peso de la sal sódica del ácido acrilamidopropanosulfónico (AMPS).

Ejemplo 4 – Ensayo de estabilidad de la suspensión

30 Las suspensiones acuosas de los ejemplos 2, 3A y 3B se almacenaron sin agitación durante 24 horas a temperatura ambiente y luego se valoraron visualmente por referencia a una escala de 1 (separación de fase ya no dispersable por agitación, grumoso) a 10 (no hay separación de fase, altamente viscoso, fácilmente dispersable).

Tabla 1:

Formulación de ejemplo	Estimación de la estabilidad
2	9
3A ^{a)}	8
3B ^{a)}	2
a) experimento comparativo	

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una sustancia agroquímica activa y un terpolímero al azar que comprende los monómeros i), ii) y iii) y opcionalmente otros monómeros incorporados al polímero, donde
- 5 el monómero i) comprende un monómero olefínicamente insaturado que comprende un grupo ácido sulfónico y/o una sal del mismo,
 el monómero ii) comprende (met)acrilamida y/o un derivado de la misma N-sustituido, y
 el monómero iii) comprende un ácido carboxílico C₃₋₈ monoetilénicamente insaturado, un anhídrido y/o una sal del mismo.
- 10 en la que el terpolímero comprende de 5 a 80% en peso de monómero i), de 5 a 80% en peso de monómero ii) y de 20 a 90% en peso de monómero iii), en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el terpolímero comprende hasta 5% en peso de los otros monómeros.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la sustancia agroquímica activa comprende a) un primer plaguicida insoluble en agua y b) un segundo plaguicida soluble en agua o fertilizante inorgánico soluble en agua.
4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende como mínimo 5% en peso del segundo plaguicida o del fertilizante inorgánico.
- 20 5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende de 1 a 20% en peso del terpolímero.
6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el terpolímero tiene una masa molar M_w de 5000 a 100.000 g/mol.
7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el monómero ii) comprende acrilamida o metacrilamida.
- 25 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende de 6 a 60% en peso de monómero i) en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.
9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende de 6 a 60% en peso de monómero ii) en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.
- 30 10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende de 35 a 85% en peso de monómero iii) en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.
11. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende, en total, no más de 95% en peso de monómero i) y monómero iii) en base a la masa total de la totalidad de monómeros del terpolímero.
12. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende de 2 a 40% en peso de monómero i), de 5 a 50% en peso de monómero ii) y como resto monómero iii) y/u otros monómeros.
- 35 13. Un procedimiento de preparación de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, poniendo en contacto el terpolímero y la sustancia agroquímica activa.
14. El uso del terpolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, para dispersar sustancias agroquímicas activas.
- 40 15. Un procedimiento no terapéutico para controlar hongos fitopatogénicos y/o de crecimiento indeseado de plantas y/o el ataque indeseado de insectos o ácaros y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 se deja que actúe sobre las plagas respectivas, su medio ambiente o sobre las plantas de cultivo a proteger de la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o plantas de cultivo y/o en su medio ambiente.
16. Semilla que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.