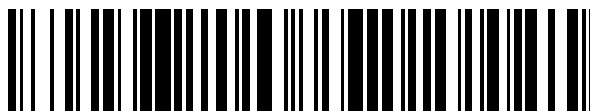


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 349**

51 Int. Cl.:

A01N 47/06 (2006.01)

A01N 43/38 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2005 E 05715725 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.11.2015 EP 1725104**

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

30 Prioridad:

06.03.2004 DE 102004011007

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

03.03.2016

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BAUR, PETER;
FISCHER, REINER y
VERMEER, RONALD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 562 349 T3

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

DESCRIPCIÓN

Concentrados de suspensión a base de aceite

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

Se han conocido ya numerosos concentrados de suspensión libres de agua de principios activos agroquímicos. Así, en el documento EP-A 0 789 999 se describen formulaciones de este tipo, que además de principio activo y aceite contienen una mezcla de distintos tensioactivos, (entre ellos también aquellos que sirven como promotor de la penetración), así como un filossilicato de aluminio hidrofobizado como espesante. La estabilidad de estas preparaciones es buena. En cambio, es desventajoso que forzosamente esté presente un espesante, puesto que, de ese modo se hace más costosa la preparación. Además el espesante absorbe en cada caso una parte de la cantidad añadida de promotor de la penetración, que no se encuentra disponible por lo tanto para su verdadera función.

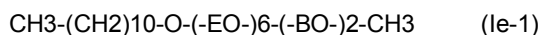
Además, por el documento US-A 6 165 940 se conocen ya concentrados de suspensión no acuosos, en los que además de principio activo agroquímico, promotor de la penetración y tensioactivo o mezcla de tensioactivos, está presente un disolvente orgánico, teniéndose en cuenta como disolvente de este tipo también aceite de parafina o ésteres de aceite vegetal. Sin embargo, no siempre es suficiente la eficacia biológica y/o la compatibilidad con las plantas de cultivo y/o la estabilidad de los caldos de pulverización que pueden producirse a partir de estas formulaciones mediante dilución con agua.

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

Los promotores de la penetración descritos en las solicitudes de patente mencionadas anteriormente son alcoxilatos de alcohol "abiertos".

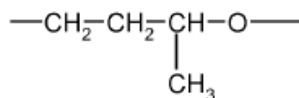
Se hallaron ahora nuevos concentrados de suspensión a base de aceite, que se componen de

- al menos un principio activo agroquímico sólido a temperatura ambiente, seleccionándose el principio activo del grupo imidacloprid, spirotetramat,
- al menos un promotor de la penetración "cerrado", seleccionándose el promotor de la penetración "cerrado" del grupo del compuesto de fórmula (Ie-1)

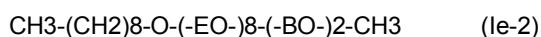


en la que

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

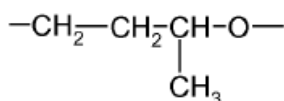


y los números 6 y 2 representan valores promedio así como del compuesto de fórmula (Ie-2)



en la que

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



y los números 8 y 2 representan valores promedio,

- al menos un aceite vegetal o aceite mineral,

- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y
- dado el caso uno o varios aditivos de los grupos de los emulsionantes, de los agentes inhibidores de la espuma, de los agentes conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de los materiales de carga inertes.

Además se descubrió que los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención pueden prepararse mezclándose entre sí

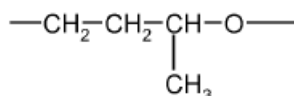
- al menos un principio activo agroquímico sólido a temperatura ambiente, seleccionándose el principio activo del grupo imidacloprid, spirotetramat,
- al menos un promotor de la penetración "cerrado", seleccionándose el promotor de la penetración "cerrado" del grupo del compuesto de fórmula (Ie-1)

10
$$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-O-(-EO-)}_6\text{-(-BO-)}_2\text{-CH}_3 \quad (\text{Ie-1})$$

en la que

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

BO representa



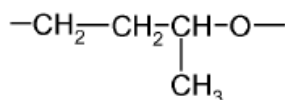
15 y los números 6 y 2 representan valores promedio así como del compuesto de fórmula (Ie-2)

$$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-O-(-EO-)}_8\text{-(-BO-)}_2\text{-CH}_3 \quad (\text{Ie-2})$$

en la que

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

BO representa



y

los números 8 y 2 representan valores promedio,

- 25
- al menos un aceite vegetal o aceite mineral,
 - al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y
 - dado el caso uno o varios aditivos de los grupos de los emulsionantes, de los agentes inhibidores de la espuma, de los agentes conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de los materiales de carga inertes y dado el caso a continuación se muele la suspensión generada.

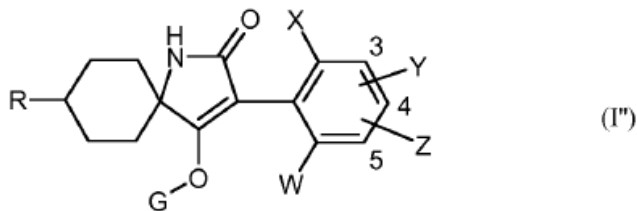
30 Por último se descubrió que los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención son muy para la aplicación de los principios activos agroquímicos contenidos sobre plantas y/o su hábitat.

35 Puede describirse como extraordinariamente sorprendente que los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención presenten una estabilidad muy buena, aunque no contengan ningún espesante. Es también inesperado que muestran una eficacia biológica mejor y/o compatibilidad con las plantas de cultivo mejor que las formulaciones conocidas previamente, de composición muy similar. Por lo demás, los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención superan en cuando a su actividad sorprendentemente también a preparaciones análogas que además de los otros componentes contienen o bien solo promotor de la penetración o solo aceite vegetal. Un efecto sinérgico de este tipo no era previsible debido al estado de la técnica descrita anteriormente. Además es muy sorprendente que los promotores de la penetración "cerrados" presenten una eficacia biológica mejora que los promotores de la penetración "abiertos" correspondientes.

45 Los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención se caracterizan también por una serie de ventajas. De este modo, su preparación es menos costosa que la preparación de formulaciones correspondientes, en las que están presentes espesantes. Es ventajoso además que al diluirse los concentrados de acuerdo con la invención con agua, no se produce ni una flotación significativa ni una floculación perturbadora, lo que es con frecuencia el caso en las preparaciones previamente conocidas correspondientes. Por último, las formulaciones de acuerdo con la invención favorecen la eficacia biológica de los componentes activos contenidos, de modo que en comparación con las preparaciones convencionales se consigue o bien una mayor eficacia o bien es necesario menos principio activo.

Por principios activos agroquímicos sólidos se entienden en el presente contexto sustancias para el tratamiento de plantas, cuyo punto de fusión se encuentra por encima de 20 °C.

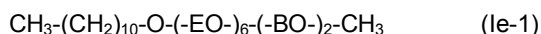
Los concentrados de suspensión de aceite a base de aceite contienen el compuesto de fórmula (I'')



N.º de Ejemplo	W	X	Y	Z	R	G	P. f. °C
I''-4	H	CH ₃	5-CH ₃	H	OCH ₃	CO ₂ -C ₂ H ₅	128

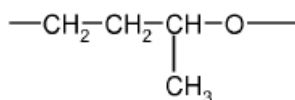
5 Además los concentrados de suspensión de aceite a base de aceite contienen imidacloprid. Los promotores de la penetración en el presente contexto son sustancias que se utilizan habitualmente, para mejorar la penetración de principios activos agroquímicos en plantas. Los promotores de la penetración se definen en este contexto de modo que penetran, a partir del caldo de pulverización acuoso y/o del revestimiento de pulverización, en las cutículas de las plantas y de esta manera pueden aumentar el movimiento de las sustancias (movilidad) de principios activos en la cutícula. Los métodos descritos a continuación y la bibliografía (Baur y col., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) pueden utilizarse para la determinación de esta propiedad.

Los alcoxilatos de alcohol de fórmula (Ie) son los compuestos



15 en la que

EO representa CH₂-CH₂-O-,
BO representa



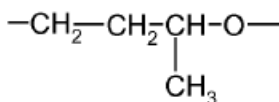
20 y los números 6 y 2 representan valores promedio.

Los alcoxilatos de alcohol de fórmula (Ie-2) son los compuestos



en la que

25 EO representa CH₂-CH₂-O-,
BO representa



y

los números 8 y 2 representan valores promedio.

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

Los alcoxilatos de alcohol "cerrados" de las fórmulas indicadas son conocidos y pueden obtenerse comercialmente o pueden prepararse de acuerdo con métodos conocidos (documento EP-A 0 681 865).

Por promotores de la penetración "cerrados" se entienden, por regla general, compuestos de fórmula (I) tal como se

describen en la solicitud.

Por promotores de la penetración "abiertos" se entienden, por regla general, compuestos de fórmula (I), en la que R representa hidrógeno. Los promotores de la penetración se describen en el documento EP-A-681 865.

Los compuestos de fórmula (I') son conocidos:

- 5 de 3-acil-pirrolidin-2,4-dionas se describen previamente propiedades farmacéuticas (S. Suzuki y col. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Además se sintetizaron N-fenilpirrolidin-2,4-dionas por R. Schmierer y H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095).

10 En el documento EP-A-0 262 399 y el documento GB-A-2 266 888 se dan a conocer compuestos de estructura similar (3-aril-pirrolidin-2,4-dionas). Se conocen derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona bicíclicos no sustituidos (documento EP-A-355 599, documento EP-A-415 211 y documento JP-A-12-053 670) así como derivados de 3-aril-pirrolidin-2,4-diona monocíclicos sustituidos (documento EP-A-377 893 y documento EP-A- 442 077).

15 Además se conocen derivados de 3-arilpirrolidin-2,4-diona policíclicos (documento EP-A-442 073) así como derivados de 1H-arilpirrolidin-diona (documentos EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 95/26 954, WO 95/20 572, EP-A-0 668 267, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO 98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869 y WO 99/55673, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO 04/024688, WO 04/007448, WO 04/080962 y WO 04/065366).

20 Además se conocen derivados de Δ^3 -dihidrofuran-2-ona (véase el documento DE-A-4 014 420). La síntesis de los derivados de ácido tetrónico usados como compuestos de partida (tal como por ejemplo 3-(2-metil-fenil)-4-hidroxi-5-(4-fluorofenil)- Δ^3 -dihidrofuranona-(2)) se describe así mismo en el documento DE-A-4 014 420. Compuestos de estructura similar se conocen de la publicación Campbell y col., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567-76. Además se conocen derivados 3-aril- Δ^3 -dihidrofuranona a partir de los documentos EP-A-528 156, EP-A-0 647 637, WO 95/26 345, WO 96/20 196, WO 96/25 395, WO 96/35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 98/05638, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/17 972, WO 01/23354, WO 01/74770, WO04/024688 y WO 04/080962).

25 Como aceites vegetales se tienen en cuenta todos los aceites que pueden obtenerse a partir de plantas, que pueden utilizarse habitualmente en agentes agroquímicos y mezclas de estos aceites. A modo de ejemplo se mencionan aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de soja y aceite de maíz.

30 Los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención contienen al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico.

35 Como tensioactivos no iónicos se tienen en cuenta todas las sustancias de este tipo que pueden utilizarse habitualmente en agentes agroquímicos. Preferentemente se mencionan copolímeros de bloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno), polietilenglicol éteres de alcoholes lineales, productos de reacción de ácidos grasos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, así mismo poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, polímeros mixtos de poli(alcohol vinílico) y polivinilpirrolidona así como copolímeros de ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, además etoxilatos de alquilo y etoxilatos de alquilarilo, que pueden estar dado el caso fosfatados y dado el caso neutralizados con bases, mencionándose a modo de ejemplo etoxilatos de sorbitol.

40 Como tensioactivos aniónicos se tienen en cuenta sustancias de este tipo que pueden utilizarse habitualmente en agentes agroquímicos. Se prefieren sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de ácidos alquilsulfónicos o ácidos alquilarilsulfónicos.

Como aditivos que pueden estar contenidos en las formulaciones de acuerdo con la invención, se tienen en cuenta emulsionantes agentes inhibidores de la espuma, agentes conservantes, antioxidantes, colorantes y materiales de carga inertes.

45 Emulsionantes preferidos con nonilfenoles etoxilados, productos de reacción de alquilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno, arilalquilfenoles etoxilados, además arilalquilfenoles etoxilados y propoxilados, así como arilalquiletoxilatos o - etoxi-propoxilatos sulfatados o fosfatados, mencionándose a modo de ejemplo derivados de sorbitano, ésteres de ácido graso de poli(óxido de etileno)-sorbitano y ésteres de ácido graso de sorbitano.

Como sustancias inhibidoras de las espumas pueden tenerse en cuenta todas las sustancias que pueden utilizarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Se prefieren aceites de silicona y estearato de magnesio.

50 Como agentes conservantes se tienen en cuenta todas las sustancias que pueden utilizarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos de este tipo. Como ejemplos se mencionan Preventol® (empresa Bayer AG) y Proxel®.

Como antioxidantes se tienen en cuenta todas las sustancias que pueden utilizarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. Se prefiere 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Como colorantes se tienen en cuenta todas las sustancias que pueden utilizarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos. A modo de ejemplo se mencionan dióxido de titanio, negro de humo, óxido de zinc y pigmentos azules así como rojo permanente FGR.

5 Como materiales de carga inertes se tienen en cuenta todas las sustancias que pueden utilizarse habitualmente para este fin en agentes agroquímicos, que no funcionan como espesante. Se prefieren partículas inorgánicas, tal como carbonatos, silicatos y óxidos, así como también sustancias orgánicas, tal como condensados de urea-formaldehído. A modo de ejemplo se mencionan caolín, rutilo, dióxido de silicio, el denominado ácido silícico altamente dispersado, geles de sílice, así como silicatos naturales y sintéticos, además talco.

10 El contenido de los componentes individuales puede variarse en los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención dentro de un mayor intervalo. Así, las concentraciones

- de principio activo agroquímico se encuentran en general entre el 5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 25 % en peso,
- de promotor de la penetración "cerrado" se encuentra en general entre el 5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 15 y el 25 % en peso,
- 15 - de aceite vegetal o aceite mineral se encuentra en general entre el 20 y el 55 % en peso, preferentemente entre el 25 y el 50 % en peso,
- de tensioactivos se encuentra en general entre el 2,5 y el 30 % en peso, preferentemente entre el 5,0 y el 25 % en peso y
- de aditivos se encuentra en general entre el 0 y el 25 % en peso, preferentemente entre el 0 y el 20 % en peso.

20 La preparación de los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención tiene lugar de manera que se mezclan entre sí los componentes en las relaciones deseadas en cada caso. El orden en el que se mezclan entre sí los constituyentes es aleatorio. Convenientemente, los componentes sólidos se utilizan en estado finamente molido. En cambio, es también posible someter la suspensión generada después de mezclarse en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una molienda fina, de modo que el tamaño de partícula medio se encuentra por debajo de 20 µm. Se prefieren concentrados de suspensión, en los que las partículas sólidas presentan un tamaño de partícula medio entre 1 y 10 µm.

25 Las temperaturas en la realización del procedimiento de acuerdo con la invención pueden variarse en un intervalo determinado. Se trabaja en general a temperaturas entre 10 °C y 60 °C, preferentemente entre 15 °C y 40 °C. Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención pueden tenerse en cuenta aparatos de mezclado y de molienda habituales que se utilizan para la preparación de formulaciones agroquímicas.

30 En el caso de los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención se trata de formulaciones que también después de un almacenamiento más largo a temperaturas elevadas o en frío, permanecen estables, dado que no se observa ningún crecimiento cristalino. Pueden convertirse mediante dilución con agua en líquidos de pulverización homogéneos. La aplicación de estos líquidos de pulverización tiene lugar de acuerdo con métodos habituales, es decir, por ejemplo mediante rociado, riego o inyección.

35 La cantidad de aplicación de concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención puede variarse dentro de un intervalo mayor. Esta depende de los principios activos agroquímicos respectivos y de su contenido en las formulaciones.

40 Con ayuda de los concentrados de suspensión a base de aceite de acuerdo con la invención pueden esparcirse principios activos agroquímicos de manera especialmente ventajosa sobre plantas y/o su hábitat. Los principios activos agroquímicos contenidos muestran a este respecto una eficacia biológica mejor (en particular una eficacia biológica mejor y/o una compatibilidad mejor con las plantas de cultivo) que en el caso de aplicación en forma de formulaciones convencionales correspondientes.

45 De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. En este caso, por plantas se entiende todas las plantas y poblaciones de plantas, tal como plantas silvestres deseadas e indeseadas o plantas de cultivo (incluyendo plantas de cultivo que se producen de forma natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden obtenerse mediante métodos convencionales de cultivo y de optimización o mediante métodos biotecnológicos y de ingeniería genética o combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo los tipos de plantas que no pueden protegerse o que pueden protegerse por el derecho de protección de especies. Por partes de plantas se entenderán todas las partes y órganos de las plantas aéreos y subterráneos, tal como brote, hoja, flor y raíz, nombrándose a modo de ejemplo hojas, acículas, tallos, troncos, flores, cuerpos fructíferos, frutos y semillas así como raíces, tubérculos y rizomas. A las partes de las plantas pertenecen también la cosecha así como el material de propagación vegetativo y generativo, por ejemplo esquejes, tubérculos, rizomas, acodos y semillas.

El tratamiento de acuerdo con la invención de las plantas y las partes de plantas con los concentrados de suspensión se realiza directamente o mediante actuación sobre el entorno, hábitat o lugar de almacenamiento según los métodos de tratamiento habituales, por ejemplo mediante inmersión, aspersión, vaporización, nebulización, dispersión, extensión, y en el caso del material de propagación, en particular en el caso de semillas, además mediante envolturas de una o de varias capas.

Tal como ya se mencionó anteriormente, de acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y sus partes. En una forma de realización preferida se tratan especies de plantas y variedades de plantas silvestres u obtenidas mediante métodos de cultivo biológico convencional, tal como cruce o fusión de protoplastos así como sus partes. En una forma de realización preferida adicional se tratan plantas transgénicas y variedades de plantas, que se han obtenido mediante métodos de ingeniería genética dado el caso en combinación con métodos convencionales (*Genetic Modified Organisms* (organismos modificados genéticamente)) y sus partes. El término "partes" o la expresión "partes de plantas" se explicaron anteriormente.

De manera especialmente preferente de acuerdo con la invención se tratan plantas de las especies de plantas habituales en el mercado o que se usan. Por especies de plantas se entienden plantas con nuevas propiedades ("características"), que se han cultivado mediante cultivo convencional, mediante mutagénesis o mediante técnicas de ADN recombinante. Estos pueden ser especies, biotipos y genotipos.

En función de las especies de plantas o variedades de plantas, su ubicación y condiciones de crecimiento (terreno, clima, periodo de vegetación, nutrición) mediante el tratamiento de acuerdo con la invención pueden aparecer también efectos superaditivos ("sinérgicos"). Así son posibles por ejemplo cantidades de aplicación reducidas y/o ampliaciones del espectro de acción y/o un refuerzo de la acción de las sustancias y agentes que pueden usarse de acuerdo con la invención, un mejor crecimiento mejor crecimiento de las plantas, elevada tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, elevada tolerancia frente a la sequía o el contenido de sal del agua o del terreno, elevado rendimiento de floración, más fácil cosecha, aceleramiento de la maduración, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor alimenticio de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o capacidad de trabajo de los productos de cosecha, que sobrepasan los efectos que cabe esperar en realidad.

A las plantas o clases de plantas transgénicas (obtenidas mediante ingeniería genética) preferidas a tratar de acuerdo con la invención pertenecen todas las plantas que se obtuvieron mediante la modificación de ingeniería genética de material genético, que confieren propiedades ("características") valiosas especialmente ventajosas a estas plantas. Ejemplos de tales propiedades son mejor crecimiento de las plantas, elevada tolerancia frente a altas o bajas temperaturas, elevada tolerancia frente a la sequía o el contenido de sal del agua o del terreno, elevado rendimiento de floración, más fácil cosecha, aceleramiento de la maduración, mayor producción de la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor alimenticio de los productos de cosecha, mayor capacidad de almacenamiento y/o capacidad de trabajo de los productos de cosecha. Ejemplos adicionales y especialmente destacados de tales propiedades son una defensa mejorada de las plantas contra plagas animales y microbianas, tal como contra insectos, ácaros, hongos fitopatógenos, bacterias y/o virus así como una elevada tolerancia de las plantas contra determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, tal como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, algodón, colza, remolacha, caña de azúcar, así como plantas frutales (con los frutos manzanas, peras, frutos cítricos y uvas), destacándose maíz, soja, patata, algodón y colza. Como propiedades ("características") se destacan especialmente la elevada defensa de las plantas contra insectos mediante las toxinas que se generan en las plantas, en particular aquéllas que se generan por el material genético de *Bacillus thuringiensis* (por ejemplo por los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones) en las plantas (en lo sucesivo "plantas Bt"). Como propiedades ("características") se destacan además especialmente la elevada defensa de las plantas contra hongos, bacterias y virus mediante Resistencia Adquirida Sistémica (SAR), sistemina, fitoalexinas, elicitors así como genes de resistencia y proteínas expresadas de manera correspondiente y toxinas. Como propiedades ("características") se destacan además especialmente la elevada tolerancia de las plantas contra determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosatos o fosfinotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que confieren en cada caso las propiedades deseadas ("características") pueden existir también en combinaciones entre sí en las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se mencionan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que se venden con los nombres comerciales YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a herbicidas se mencionan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que se venden con los nombres comerciales Roundup Ready® (tolerancia contra glifosatos por ejemplo maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia contra fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia contra imidazolinona) y STS® (tolerancia contra sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a herbicidas (convencionalmente cultivadas con tolerancia a herbicidas) se mencionan también las variedades vendidas con el nombre Clearfield® (por ejemplo maíz). Naturalmente estas declaraciones son válidas también para variedades de plantas que se desarrollen en el futuro o que entren en el mercado en el futuro con estas propiedades ("características") o propiedades genéticas desarrolladas en el futuro.

Las plantas expuestas pueden tratarse de manera especialmente ventajosa con los concentrados de suspensión de acuerdo con la invención. Los intervalos preferidos indicados anteriormente en el caso de los concentrados de

suspensión son válidos también para el tratamiento de estas plantas. Se destacan especialmente el tratamiento de las plantas con los concentrados de suspensión expuestos en especial en el presente texto.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos de preparación

5 Ejemplo 1

Para la preparación de un concentrado de suspensión se añaden

	100,0 g	del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
	100,0 g	de oleato de polioxietilen-sorbitano
	90,0 g	de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
10	10,0 g	de sulfonato de lignina (Borresperse NA)
	0,5 g	de polidimetilsiloxano
	2,0 g	de 2,6-di-terc-butil-n-metilfenol
	2,0 g	de ácido cítrico anhidro

con agitación a temperatura ambiente en una mezcla de

15	250,0 g	del compuesto de fórmula (Ie-2) y
	440,0 g	de aceite de girasol.

Tras finalizar la adición se agita posteriormente durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión homogénea que se genera a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una molienda fina, de modo que se obtiene una suspensión, en la que el 90 % de las partículas de sólido presentan un tamaño de partícula inferior a 6 µm.

20

Ejemplo 2

Para la preparación de un concentrado de suspensión se añaden

	100,0 g	del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
	100,0 g	de oleato de polioxietilen-sorbitano
25	100,0 g	de una mezcla de glicérido de ácido graso de polioxietileno (Atlas G 1281)
	0,5 g	de polidimetilsiloxano
	2,0 g	de 2,6-di-terc-butil-n-metilfenol
	2,0 g	de ácido cítrico anhidro

con agitación a temperatura ambiente en una mezcla de

30	250,0 g	del compuesto de fórmula (Ie-1) y
	445,0 g	de aceite de girasol.

Tras finalizar la adición se agita posteriormente durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión homogénea que se genera a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una molienda fina, de modo que se obtiene una suspensión, en la que el 90 % de las partículas de sólido presentan un tamaño de partícula inferior a 6 µm.

35

Ejemplo 3

Para la preparación de un concentrado de suspensión se añaden

	200,0 g	de imidacloprid
	100,0 g	de oleato de polioxietilen-sorbitano
40	70,0 g	de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
	30,0 g	de sulfonato de lignina (Borresperse NA)
	0,5 g	de polidimetilsiloxano
	2,0 g	de 2,6-di-terc-butil-n-metilfenol
	2,0 g	de ácido cítrico anhidro

45 con agitación a temperatura ambiente en una mezcla de

	200,0 g	del compuesto de fórmula (Ie-2) y
	400,0 g	de aceite de girasol.

Tras finalizar la adición se agita posteriormente durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión homogénea que se genera a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una

molienda fina, de modo que se obtiene una suspensión, en la que el 90 % de las partículas de sólido presentan un tamaño de partícula inferior a 6 µm.

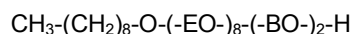
Ejemplo comparativo 1

Para la preparación de un concentrado de suspensión se añaden

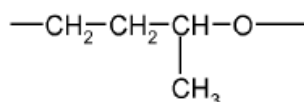
- 5 100,0 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
- 100,0 g de oleato de polioxietilen-sorbitano
- 90,0 g de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
- 10,0 g de sulfonato de lignina (Borresperse NA)
- 0,5 g de polidimetilsiloxano
- 10 2,0 g de 2,6-di-terc-butil-n-metilfenol
- 2,0 g de ácido cítrico anhidro

con agitación a temperatura ambiente en una mezcla de

250,0 g del compuesto de fórmula



- 15 en la que
EO representa CH₂-CH₂-O-,
BO representa



- 20 y
los números 8 y 2 representan valores promedio y

440,0 g de aceite de girasol.

Tras finalizar la adición se agita posteriormente durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión homogénea que se genera a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una molienda fina, de modo que se obtiene una suspensión, en la que el 90 % de las partículas de sólido presentan un tamaño de partícula inferior a 6 µm.

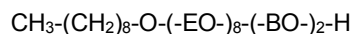
Ejemplo comparativo 2

Para la preparación de un concentrado de suspensión se añaden

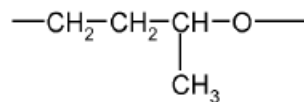
- 30 200,0 g de imidacloprid
- 100,0 g de oleato de polioxietilen-sorbitano
- 70,0 g de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
- 30,0 g de sulfonato de lignina (Borresperse NA)
- 0,5 g de polidimetilsiloxano
- 2,0 g de butilhidroxitolueno
- 2,0 g de ácido cítrico anhidro

35 con agitación a temperatura ambiente en una mezcla de

200,0 g del compuesto de fórmula



- 40 en la que
EO representa CH₂-CH₂-O-,
BO representa



y
los números 8 y 2 representan valores promedio y

400,0 g de aceite de girasol.

Tras finalizar la adición se agita posteriormente durante 10 minutos más a temperatura ambiente. La suspensión homogénea que se genera a este respecto se somete en primer lugar a una molienda gruesa y entonces a una molienda fina, de modo que se obtiene una suspensión, en la que el 90 % de las partículas de sólido presentan un tamaño de partícula inferior a 6 µm.

Ejemplos de aplicación

Ejemplo I

Descripción de ensayo: Promotor de la penetración en el plano de la cutícula

Los aditivos que actúan como promotor de la penetración en el plano de la cutícula se designan a continuación como aditivos aceleradores (véase Schönherr y Baur, 1994, Pesticide Science 42, 185-208). Los aditivos aceleradores se caracterizan porque pueden penetrar desde el caldo de pulverización acuoso y/o desde el revestimiento de pulverización en la cutícula y debido a ello pueden aumentar el movimiento de las sustancias (movilidad) de principios activos en la cutícula. Otros aditivos tal como polietilenglicol actúan por el contrario solo en el revestimiento de pulverización (sobre la fase líquida) o actúan solo como agente humectante tal como por ejemplo dodecilsulfato de sodio.

En este ensayo se determina la influencia de aditivos sobre las propiedades de penetración de otras sustancias en el plano de la cutícula. A este respecto se mide la movilidad de una sustancia de prueba en la cutícula sin y con un aditivo por medio de un procedimiento de desorción. El procedimiento está publicado de manera detallada en la bibliografía (Baur y col., 1997, Pesticide Science, 51, 131-152) y únicamente se describen a continuación los principios y desviaciones. Como sustancia de prueba con la función de un indicador se seleccionó en este caso un ácido orgánico débil marcado radiactivamente. Como material vegetal se usaron las cutículas de hoja aisladas enzimáticamente del haz de hojas de pera de árboles al aire libre. Las cutículas se incorporaron en células de difusión especialmente fabricadas de acero inoxidable. El indicador se aplicó en un tampón citrato a pH 3 en estado disuelto sobre el lado dirigido originariamente al interior de la hoja. Este lado interior absorbe ligeramente la pequeña cantidad radiactiva del indicador en la forma de ácido no disociado. A continuación se cubre este lado interior y se mantiene al 100 % de humedad de aire. El lado exterior morfológico normalmente expuesto al aire de la cutícula de hoja se llevó a contacto entonces con un tampón (pH 7), de la solución de receptor y se inició la desorción. La forma de ácido penetrada de la sustancia de prueba se disocia mediante el receptor y la desorción se realiza de una cinética de primer orden. La constante de desorción es proporcional a la movilidad del indicador en la cutícula. Después de al menos 2 tiempos para la determinación de estas constantes si continúa ahora la desorción con un tampón, que contiene adicionalmente el aditivo que va a someterse a ensayo. En función de la propiedad del aditivo se produce ahora la absorción del aditivo en la cutícula, y en función de la eficacia como suavizante para la cutícula se aumenta la movilidad del indicador en la cutícula. Esto se muestra en una constante de desorción elevada y la relación de los aumentos con aditivo con respecto al de sin aditivo describe que el efecto del aditivo en el plano de la cutícula actúa como promotor de la penetración. La comparación del efecto medio de distintos aditivos indica por lo tanto su eficacia para actuar de nuevo como suavizante de la cutícula.

Resultado:

Efecto de aditivos cerrados (metilados) y abiertos (no metilados) sobre la movilidad de principio activo (en este caso un ácido orgánico débil) en la cutícula. Como aditivos se usaron un isotridecil-(6) etoxilato metilado o no metilado y los promotores de la penetración le-1 y le-2 mencionados anteriormente así como sus formas abiertas le⁻¹ y le⁻².

Aditivo	Efecto medio	SE (error estándar)
Isotridecil-(6) etoxilato, abierto	42,3	9,3
Isotridecil-(6) etoxilato, cerrado	78,9	21,5
le ⁻¹ , abierto	9,0	1,8
le-1 (=cerrado)	78,4	26,1 (aditivo del Ejemplo 2)
le ⁻² , abierto	45,1	14,3
le-2, (=cerrado)	89,1	19,1 (aditivo del Ejemplo 1)

Ejemplo II

Ensayo de penetración

En este ensayo se mide la penetración de principios activos a través de cutículas aisladas enzimáticamente de hojas de manzano.

Se usan hojas que se cortan en estado completamente desarrollado de manzanos de la variedad Golden Delicious. El aislamiento de las cutículas se realiza de manera que

- en primer lugar se llenan discos de hojas punzonados y marcados en el lado inferior con colorante por medio de

filtración a vacío con una solución de pectinasa (al del 0,2 % al 2 %) tamponada a un valor de pH entre 3 y 4,

- entonces se añade azida de sodio y
- los discos de hojas así tratados se dejan en reposo hasta la desintegración de la estructura de hoja original y hasta el desprendimiento de las cutículas no celulares.

5 Después se usan posteriormente solo las cutículas de los haces de hoja libres de pelo y estomas. Se lavan múltiples veces de manera alterna con agua y una solución tampón de valor de pH 7. Las cutículas limpias obtenidas se ponen finalmente sobre placas de teflón y se alisan con un chorro de aire tenue y se secan.

10 En la siguiente etapa se depositan las membranas de cutícula así obtenidas para estudios de transporte de membrana en células de difusión (= cámaras de transporte) de acero inoxidable. Para ello se colocan las cutículas con una pinza de manera centrada en los bordes de las células de difusión cubiertos con grasa de silicona y se cierran con un anillo igualmente engrasado. La disposición se selecciona de modo que el lado exterior morfológico de las cutículas esté dirigido hacia fuera, es decir, hacia el aire, mientras que el lado interior original está dirigido al interior de la célula de difusión. Las células de difusión están cargadas con agua o con una mezcla de agua y disolvente.

15 Para la determinación de la penetración se aplican en cada caso 10 µl del caldo de pulverización, que contiene 0,1 g/l de principio activo, de la formulación citada a continuación en el lado exterior de una cutícula.

En los caldos de pulverización se usa en cada caso agua corriente.

20 Tras la aplicación de los caldos de pulverización se deja evaporar el agua en cada caso, se da la vuelta a las cámaras y se colocan en cubetas termostatazadas, inyectándose sobre el lado exterior de la cutícula en cada caso aire de una humedad del aire y temperatura definidas. La penetración utilizada tiene lugar por lo tanto a una humedad relativa del aire del 60 % y a una temperatura ajustada de 20 °C. A intervalos regulares se toman muestras con una jeringa y se mide el contenido de principio activo penetrado.

Los resultados de ensayo de desprenden de las Tablas. En el caso de los números indicados se trata de valores promedio de 5 mediciones.

25 **Tabla Ia:** Penetración del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4) a partir de formulaciones de OD a través de cutículas de hoja de manzana

Formulación	Penetración (en %)	
	Después de 10 horas	Después de 23 horas
Ejemplo I	19	34
Ejemplo comparativo I	12	19

Tabla Ib Penetración de imidacloprid a partir de formulaciones de OD a través de cutículas de hoja de manzana

Formulación	Penetración (en %)		
	Después de 3 horas	Después de 12 horas	Después de 24 horas
Ejemplo III	22	48	61
Ejemplo comparativo II	11	35	50

30 **Ejemplo III**

Ensayo de penetración (véase el Ejemplo II)

Caldo de pulverización A

- 0,1 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
- 0,25 g del compuesto de fórmula (Ie-2)
- 35 0,44 g de aceite de girasol
- 0,1 g de oleato de polioxietilen-sorbitano
- 0,07 g de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
- 0,03 g de sulfonato de lignina (Borresperse NA) en 1 litro de agua

Caldo de pulverización B

- 40 0,1 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
- 0,4 g del compuesto de fórmula (Ie-2)
- 0,1 g de oleato de polioxietilen-sorbitano
- 0,07 g de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
- 0,03 g de sulfonato de lignina (Borresperse NA) en 1 litro de agua

45 Caldo de pulverización C

ES 2 562 349 T3

- 0,1 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
 0,7 g de aceite de girasol
 0,1 g de oleato de polioxietilen-sorbitano
 0,07 g de una mezcla de alcoholes polialcoxilados (Atlox 4894)
 5 0,03 g de sulfonato de lignina (Borresperse NA) en 1 litro de agua

Caldo de pulverización D

- 0,1 g del compuesto de acuerdo con el Ejemplo (I"-4)
 0,02 g de tristerilfenol-(29) etoxilato
 0,1 g de glicerol
 10 1 litro de agua.

Tabla II

Penetración de principio activo en % tras			
	1,5 h	10 h	22 h
A	11	31	47
B	5	22	33
C	2	7	16
D			<5

REIVINDICACIONES

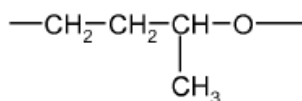
1. Concentrados de suspensión a base de aceite, que se componen de

- al menos un principio activo agroquímico sólido a temperatura ambiente, seleccionándose el principio activo del grupo de imidacloprid, spirotetramat,
- al menos un promotor de la penetración "cerrado", seleccionándose el promotor de la penetración "cerrado" del grupo del compuesto de fórmula (Ie-1)



en la que

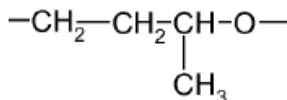
EO representa $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ -,
BO representa



y los números 6 y 2 representan valores promedio así como del compuesto de fórmula (Ie-2)



en la que
EO representa $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ -,
BO representa



y los números 8 y 2 representan valores promedio,

- al menos un aceite vegetal o un aceite mineral,
- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y
- dado el caso uno o varios aditivos de los grupos de los emulsionantes, de los agentes inhibidores de la espuma, de los agentes conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de los materiales de carga inertes.

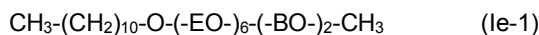
2. Concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** como aceite vegetal está contenido aceite de girasol, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de maíz y/o aceite de soja.

3. Concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** el contenido

- de principios activos agroquímicos se encuentra entre el 5 y el 30 % en peso,
- de promotor de la penetración "cerrado" se encuentra entre el 5 y el 30 % en peso,
- de aceite vegetal o aceite mineral se encuentra entre el 20 y el 55 % en peso,
- de tensioactivos se encuentra entre el 2,5 y el 30 % en peso y
- de aditivos se encuentra entre el 0 y el 25 % en peso.

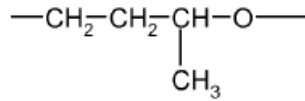
4. Procedimiento para la preparación de concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se mezclan entre sí

- al menos un principio activo agroquímico sólido a temperatura ambiente, seleccionándose el principio activo del grupo de imidacloprid, spirotetramat,
- al menos un promotor de la penetración "cerrado", seleccionándose el promotor de la penetración "cerrado" del grupo del compuesto de fórmula (Ie-1)

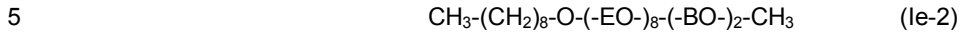


en la que

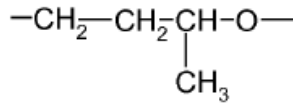
EO representa $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ -,
BO representa



y
los números 6 y 2 representan valores promedio así como
del compuesto de fórmula (Ie-2)



en la que
EO representa $\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$,
BO representa



10 y
los números 8 y 2 representan valores promedio,

- 15 - al menos un aceite vegetal o un aceite mineral,
- al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un tensioactivo aniónico y
- dado el caso uno o varios aditivos de los grupos de los emulsionantes, de los agentes inhibidores de la espuma,
de los agentes conservantes, de los antioxidantes, de los colorantes y/o de los materiales de carga inertes,
y dado el caso a continuación se muele la suspensión generada.

5. Uso de concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1 para la aplicación sobre plantas y/o su hábitat de los principios activos agroquímicos contenidos.

20 6. Agentes, **caracterizados por** un contenido de un concentrado de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1 y diluyentes y/o reactivos tensioactivos.

7. Uso de concentrados de suspensión de acuerdo con la reivindicación 1 para combatir insectos.