

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 503**

51 Int. Cl.:

A01N 53/00 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13708441 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2825046**

54 Título: **Formulación concentrada líquida que contiene un insecticida III de piripiropeno**

30 Prioridad:

13.03.2012 US 201261609965 P

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

29.06.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**XU, WEN y
POHLMAN, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 575 503 T3

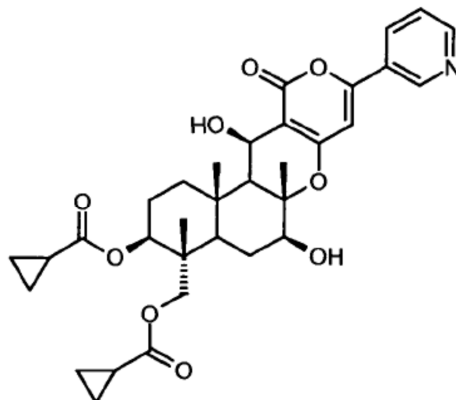
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Formulación concentrada líquida que contiene un insecticida III de piripiropeno

- 5 La presente invención se relaciona con una formulación concentrada líquida que comprende un pesticida de piripiropeno de fórmula I tal como se definió adelante y un alcohol alifático alcoxilado como un adyuvante. Más aún, la invención se relaciona con el uso de formulaciones para el tratamiento de plantas y semillas y con los correspondientes métodos.

El derivado de piripiropeno de fórmula I



Fórmula (I)

- 10 Se conoce del documento WO 2009/081851 (compuesto no. 4) por exhibir actividad insecticida y ser útil en la protección de cultivos. En particular, el documento WO 2009/081851 describe varias formulaciones agroquímicas del derivado 1 del piripiropeno y aditivos adecuados para tales formulaciones.

Las formulaciones agroquímicas de derivados de piripiropeno que incluyen aditivos adecuados también se describen en el documento EP 2 119 361 y EP 1 889 540. El derivado I de piripiropeno se puede preparar mediante el proceso descrito en los documentos WO 2006/129714 o EP 2 186815.

- 15 Los ingredientes activos se formulan a menudo en la forma de soluciones del ingrediente activo en surfactantes que contienen mezcla de hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos, que estabilizan la emulsión luego de la dilución con agua.

- 20 Un problema asociado con las derivaciones líquidas del derivado de piripiropeno de fórmula I, es su baja estabilidad. En particular cuando se trata de suministrar formulaciones agrícolas que comprenden el derivado I de piripiropeno solubilizado en un solvente de hidrocarburo aromático, se observa la formación de un material cristalino luego de almacenamiento. Ya que la materia cristalina se separa como material sólido de la solución, pueden ocurrir problemas de dosificación y taponamiento del aparato pulverizador. Sin querer estar unido por la teoría, se cree que el derivado I del piripiropeno forma complejos de solvato escasamente solubles con el solvente aromático que está contenido en la formulación.

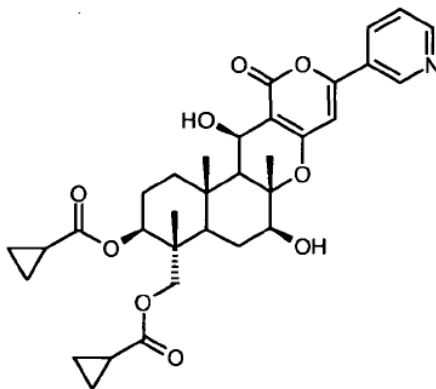
- 25 Además, los alcoholes polialcoxilados (aquí denominados alcoholes alcoxilados) han demostrado mejora significativa de la actividad insecticida del derivado I de piripiropeno (ver documento WO 2012/035015) y son por lo tanto adyuvantes altamente deseables a ser incluidos en las formulaciones del derivado I de piripiropeno. Sin embargo, dependiendo del solvente, los alcoholes polialcoxilados pueden interferir con la solubilización del derivado I del piripiropeno y pueden por lo tanto no ser compatibles con ciertos solventes aromáticos y emulsificadores.

- 30 De acuerdo con esto, es un objeto de la presente invención suministrar formulaciones concentradas líquidas estables de derivado I de piripiropeno que además de un solvente de hidrocarburo aromático o una mezcla solvente también contienen un alcohol polialcoxilado que mejora la actividad como adyuvante y que tiene propiedades ventajosas para las aplicaciones en control de plagas de invertebrados. Las formulaciones deben tener alta estabilidad aún después de prolongados periodos de almacenamiento y no deben formar material cristalino. Es por lo tanto un objeto particular de la presente invención suministrar un aditivo que evite la cristalización del derivado I de piripiropeno en sus formulaciones concentradas líquidas que contengan un solvente de hidrocarburo aromático con el fin de evitar la separación de fase y permitir formulaciones homogéneas y estables.

- 5 Los inventores de la presente invención encontraron que un cierto grupo de surfactantes S no iónicos que se seleccionan del grupo que consiste de polialcoxilatos C₂-C₃ de triglicéridos de ácidos grasos hidroxí C₁₀-C₂₂ y polialcoxilatos C₂-C₃ de mono o diglicéridos de ácidos grasos C₁₀-C₂₂ suprimen la formulación de material cristalino. Ellos también encontraron que ciertas cetonas suprimen la formación de material cristalino en formulaciones concentradas líquidas de derivado I de piriropeno, que contienen un solvente de hidrocarburo aromático, en particular en combinación con el surfactante S.

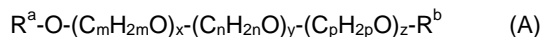
De acuerdo con esto, la presente invención también suministra una formulación concentrada líquida que comprende

- a) 0.5 a 30% en peso, con base en el peso total de la formulación, de un compuesto de fórmula I.



Fórmula (I)

- 10 b) 20 a 80% en peso, con base en el peso total de la formulación, de un solvente de hidrocarburo aromático o una mezcla de solvente de hidrocarburo aromático,
c) 10 a 50% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A)



- 15 En el cual

R^a representa alquilo C₈-C₃₆, alquenilo C₈-C₃₆ o una mezcla de los mismos;

R^b representa H o alquilo C₁-C₁₂;

m, n, p representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 16;

x, y, z representan, independientemente uno del otro, un número de 0 a 50; y

- 20 x+y+z corresponde a un valor de 2 a 50,

Que comprende además

- d) al menos un surfactante aniónico, y

e) al menos un surfactante S no iónico que se selecciona del grupo que consiste de polialcoxilatos C₂-C₃ de triglicérido de ácido graso hidroxí C₁₀-C₂₂-y polialcoxilato C₂-C₃ de mono diglicéridos de ácido graso C₁₀-C₂₂.

- 25 El término % en peso, como se utiliza aquí, tienen que ser entendido como % en peso.

La invención también se relaciona con preparaciones acuosas listas para ser utilizadas obtenidas al diluir las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención con agua.

Además las materias objeto de la presente invención se relacionan con los usos de las formulaciones de acuerdo con la invención o preparaciones listas para ser utilizadas derivadas de los mismos para combatir o controlar plagas de invertebrados y para proteger el crecimiento de plantas del ataque o infestación de plagas de invertebrados.

- 30

- De acuerdo con esto, las materias objeto adicionales son un método para proteger las plantas de ataques o infestación por plagas de invertebrados, tales como insectos, ácaros o nematodos, cuyo método comprende poner en contacto la planta, o el suelo o el agua en el cual crece la planta, con dicha formulación o dicha preparación lista para ser utilizada en cantidades pesticidamente efectivas; un método para controlar las plagas de invertebrados que comprende poner en contacto una plaga de invertebrados o su suministro de alimento, hábitat, almacigos o sus locus con dicha formación o dicha preparación lista para ser utilizada en cantidades pesticidamente efectivas, un método para protección de propagación de plantas que comprende poner en contacto el material de propagación de planta, preferiblemente las semillas, con dicha formulación o dicha preparación lista para ser utilizada en cantidades pesticidamente efectivas, y finalmente la semilla, que comprende dicha composición.
- 5 La invención tiene numerosas ventajas. Así, las formulaciones de acuerdo con la invención son formulaciones homogéneas que son estables durante periodos prolongados de almacenamiento aún a temperaturas extremas por debajo de -20°C , sin perder sus propiedades ventajosas. Las formulaciones de la invención se pueden fácilmente diluir con agua para formar diluciones estables en la forma de una suspensión o emulsión acuosa del derivado I de piripropeno, sin la formación de separación de fase tal como el cremaje o sedimentación. Aparte de eso las formulaciones de la invención suministran una actividad pesticida incrementada.
- 10
- 15

En el contexto de la presente invención, los términos utilizados de manera genérica se definen como sigue:

El prefijo C_x-C_y denota el número de posibles átomos de carbono en el caso particular.

- El término "alquilo" se refiere a radicales de hidrocarburo ramificados o cíclicos de cadena recta, saturados que tienen generalmente de 1 a 36 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, 1-metil etilo (isopropilo), butilo, 1-metilpropilo (sec-butilo), 2-metil propilo (isobutilo), 1,1-dimetil etilo (terc-butilo), pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2, 2-dimetil-propilo, 1-etilpropilo, ciclopentilo, hexilo, 1-metilpentilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, 1-metilnonilo, 2-propilheptilo, n-dodecilo, 1-metildodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo, y similares.
- 20

- El término "alqueno" como se utiliza aquí denota en cada caso un radical hidrocarburo simplemente insaturado que tiene desde generalmente 1 a 36 átomos de carbono, por ejemplo, vinilo alilo (2-propen-1-ilo), 1-propen-1-ilo, 2-propen-2-ilo, metalilo (2-metilprop-2-en-1-ilo), 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-1-ilo, 4-penten-1-ilo, 1-metilbut-2-enilo, hex-2-enilo, 1-metilpent-2-enilo, hep-2-enilo, oct-4-enilo, 2-etilhex-2-enilo, non-3-enilo, dec-e-enilo, 1-metilnon-3-enilo, 2-propilhept-3-enilo, dodec-2-enilo, 1-metildodec-3-enilo, tridec-6-enilo, tetradec-4-enilo, pentadec-2-enilo, hexadec-6-enilo, heptadec-8-enilo, octadec-2-enilo, nonadec-3-enilo, y similares.
- 25

- Los términos "ácido graso", "alcohol graso", "amina grasa" y "amida grasa" se refieren a ácidos alcanóicos, alcanóles, alquilaminas o amidas alcanóicas que tienen generalmente de 6 a 30, en particular de 8 a 22 átomos de carbono y en donde el radical alquilo saturado puede ser lineal o ramificado.
- 30

- El término "alqueno C_2-C_4 " se refiere a radicales hidrocarburo de cadena recta o ramificada divalentes, saturados que tienen 2, 3, o 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, etano-1, 2-diilo, propano-1, 3-diilo, propano-1, 2-diilo, 2-metilpropano-1, 2-diilo, butano-1, 4-diilo, butano-1, 3-diilo (= 1-metilpropano-1,3-diilo), butano-1, 2-diilo, y butano-2, 3-diilo.
- 35

- Los términos "alcoxilado" "etoxilado", "polioxilalqueno", o "polioxietileno", respectivamente, significan que las funciones OH- han reaccionado con el óxido de etileno o el óxido de alqueno C_2-C_4 para formar un óxido de oligoalqueno (= polioxilalqueno) o el grupo óxido de oligoetileno (= polioxietileno). El grado de alcoxilación o etoxilación (el número promedio de unidades repetidas de óxido de alqueno o de óxido de etileno) usualmente estará en el rango de 1 a 50 y en particular 2 a 40 más preferiblemente de 2 a 30.
- 40

- El término "arilo" se refiere a radicales aromáticos que incluyen radicales aromáticos carbocíclicos tales como, por ejemplo, fenilo, naftilo, antraceno, y radicales eteroaromáticos que tienen generalmente 1 o 2 heteroátomos seleccionados del grupo que consiste de O y N, tales como, por ejemplo, piridilo, pirrilo, pirazinilo, pirimidinilo, purinilo, indolilo, quinolilo, isoquinolilo, imidazolilo, pirazolilo, indazolilo, furilo, benzofurilo, isobenzofurilo, morfolinilo, oxazolilo, benzoxazolilo, isoxazolilo y benzisoxazolilo.
- 45

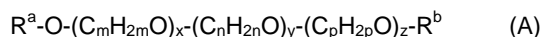
- Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención comprenden un solvente de hidrocarburo aromático o una mezcla de tales hidrocarburos aromáticos. Los hidrocarburos aromáticos adecuados en este contexto son aquellos que tienen un punto de ebullición de desde 100 a 310°C que son preferiblemente seleccionados de aromáticos mono y policíclicos que son opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes alifáticos o aralifáticos, en particular los radicales alquilo o arilalquilo. De acuerdo con una realización preferida de la invención las formulaciones comprenden mezclas de aquellos hidrocarburos aromáticos que se obtienen como fracciones en la destilación de, en particular, productos de aceite mineral en el rango del punto de ebullición anteriormente mencionado, tal como los productos comercialmente disponibles que son conocidos por los nombres
- 50

5 comerciales Solvesso® (ExxonMobil Chemical), en particular Solvesso®100, Solvesso®150, Solvesso®200, Solvesso® 150 ND, Solvesso® 200 ND, Aromatic® (ExxonMobil Chemical) en particular Aromatic® 150, Aromatic® 200, Aromatic® 150 ND y Aromatic® 200 ND, Hidrosol® (DHC Solvent Chemie), en particular Hidrosol® A 200 e hidrosol® A 230/270, Caromax® (Petrochem Carless), en particular Caromax® 20 y Caromax® 28, Aromat K (K. H. Klink Chemierohstoffe), en particular Aromat K 150, Aromat K 200, Shellsol® (Shell Chemicals), en particular Shellsol® A 100 y Shellsol® A 150, y Fin FAS-TX, en particular Fin FAS TS 150 y Fin FAS- TX 200. Se le da particular preferencia a Aromatic® 200 ND y Solvesso® 200 ND, en el cual se ha agotado el carcinógeno potencial naftaleno. Aromatic® 200 ND y Solvesso® 200 ND comprenden ambos hidrocarburos principalmente aromáticos que tienen 10 a 14 carbonos que bullen en el rango de 240 a 300°C y que son en particular alquilnaftalenos.

10 Las formulaciones concentradas líquidas inventivas comprenden el solvente de hidrocarburo aromático o una mezcla de tales solventes en una cantidad de 20 a 80% en peso, con base en el peso total de la formulación. En general, la cantidad de solvente de hidrocarburo aromático comprendida en las formulaciones de la invención puede variar y depende en cada caso individual de las cantidades del derivado I de piripropeno el alcohol alifático alcoxilado A, el surfactante aniónico, el surfactante S no iónico e ingredientes adicionales opcionales, y también sus propiedades.

15 La proporción en peso del solvente de hidrocarburo aromático a la cantidad de derivado I de piripropeno está usualmente en el rango de 0.3:1 a 100:1, preferiblemente de 1:1 a 60:1, en particular de 2:1 a 40:1, y específicamente de 3:1 a 20:1. Con base en el peso total de las formulaciones, la proporción del solvente de hidrocarburo aromático es preferiblemente de 25 a 75% en peso, en particular de 30 a 70% en peso y específicamente de 40 a 70% en peso.

20 Las formulaciones de acuerdo con la invención comprenden al menos un alcohol alifático alcoxilado de la formula (A), en lo sucesivo también denominado como alcoxilato A,



En la cual

25 R^a representa alquilo C₈-C₃₆, alqueno C₈-C₃₆ o una mezcla de los mismos, preferiblemente alquilo C₁₀-C₃₂, alqueno C₁₀-C₃₂, o una mezcla de los mismos, más preferiblemente alquilo C₁₄-C₂₅, alqueno C₁₄-C₂₆, o una mezcla de los mismos, en particular alquilo C₁₅-C₂₀, alqueno C₁₅-C₂₀, o una mezcla de los mismos;

R^b representa H o alquilo C₁-C₁₂, en particular H o alquilo C₁-C₄, preferiblemente H o metilo, especialmente H;

30 m, n, p representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 16, preferiblemente un entero de 2 a 5, más preferiblemente un entero de 2 a 3 (es decir, todos los m, n, p son 2 o 3, o uno de m, n, p es 2 y los dos restantes son ambos 3, o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2), específicamente uno de n, m, p es 2 y los dos restantes son ambos 3 o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2;

x, y, z representan, independientemente uno del otro, un número de 0 a 50, preferiblemente un número de 0 a 30, más preferiblemente de 0 a 20; y

35 x+y+z corresponde a un valor de 2 a 50, preferiblemente de 5 a 50, más preferiblemente de 10 a 30 y en particular de 12 a 20.

40 El término "alcoxilado" en este contexto significa que la porción OH del alcohol alifático se ha remplazado por una porción polioalquileno o de óxido de polialquileno, el polioalquileno, en términos de la presente invención es un radical poliéter alifático que es construido desde unidades repetidas de óxido de alquileno A-O, donde A es alcandiilo, en particular alcandiilo C₂-C₅. El polioalquileno, en términos de la presente invención, es preferiblemente una porción de óxido de poli-alquileno C₂-C₅, más preferiblemente una porción de óxido de polialquileno C₂-C₄, especialmente una porción de óxido de poli-alquileno C₂-C₃, por ejemplo, una porción de óxido de polietileno, una porción de óxido de polipropileno, una porción de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), una porción de poli(óxido de etileno-co-óxido de butileno) o una porción de poli(óxido de etileno-co-óxido de pentileno). El número de unidades repetidas de óxido de alquileno en el radical polioalquileno es generalmente de 1 a 100 o de 2 a 100,

45 preferiblemente de 5 a 40, más preferiblemente de 10 a 30 y en particular de 12 a 20.

La variable R^a de al menos un alcoxilato A puede ser lineal o ramificada, preferiblemente es lineal. R^a puede ser saturado o insaturado, preferiblemente es saturado. R^a puede ser sustituido o no sustituido, preferiblemente es no sustituida. Preferiblemente, R^a representa alquilo C₈-C₃₆ lineal, alqueno C₈-C₃₆, o una mezcla de los mismos. Más preferiblemente, R^a representa alquilo C₁₄-C₃₆ lineal, alqueno C₁₄-C₃₆, o una mezcla de los mismos, en particular alquilo C₁₄-C₂₆ lineal, alqueno C₁₄-C₂₆, o una mezcla de los mismos. Aún más preferiblemente, R^a representa un alquilo C₁₄-C₂₂ lineal o una mezcla de los mismos. Especialmente preferida, R^a representa un alquilo C₁₆-C₂₀ lineal, o una mezcla de los mismos.

50

ES 2 575 503 T3

R^b representa preferiblemente H o metilo, en particular H.

Preferiblemente, m, n, p representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 5, más preferiblemente un entero 2 o 3, específicamente uno de m, n, p es 2 y los dos restantes son ambos 3 o uno de m, n, p es 3 y los dos restantes son ambos 2.

- 5 Preferiblemente, x, y, z representan, independientemente uno del otro, un número de 0 a 30, más preferiblemente de 0 a 20. Preferiblemente, la suma x+y+z corresponde a un valor de 5 a 50, más preferiblemente de 10 a 30, más preferiblemente de 8 a 25, y en particular de 12 a 20.

De acuerdo con una realización particular, los alcoxilatos de alcohol de la fórmula (A) se utilizan en los cuales m = 2 y el valor de x es mayor de cero. Esto se relaciona con alcoxilatos de alcohol del tipo EO a los cuales pertenece especialmente los etoxilatos de alcohol (m = 2, x > cero; y z = cero) y los etoxilatos de alcohol con un bloque EO unido a la porción de alcohol que incluye además porciones de óxido de alquileo (m = 2; x > cero; y/o z > cero). Con relación a los últimos compuestos, se puede hacer mención de los alcoxilatos de bloque EO-PO (m = 2; x > cero; y > cero, n = 3; z = 0), los alcoxilatos de bloque EO-PeO (m = 2; x > cero; y > cero; n = 5; z = 0) y los alcoxilatos de bloque EO-PO-EO (m, p = 2; x, y > cero, y > cero; n = 3). En particular los preferidos son los alcoxilatos de bloque EO-PO (m = 2; x > cero; y > cero; n = 3; z = 0).

Aquí y en lo sucesivo EO representa CH₂CH₂O, PO representa CH(CH₃)CH₂O o CH₂CH(CH₃)O, BuO representa CH(C₂H₅)CH₂O, C(CH₃)₂CH₂O, CH₂C(CH₃)₂O CH(CH₃)CH(CH₃)O o CH₂CH(C₂H₅)O y PeO representa (C₅H₁₀O).

En este contexto se le da preferencia a los alcoxilatos de bloque EO-PO en los cuales la proporción de EO a PO (x a y) es 10:1 a 1:15, preferiblemente 1:1 a 1:12 y en particular 1:2 a 1:8, con el grado de etoxilación (valor de x) siendo generalmente 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y en particular 2 a 10 y el grado de propoxilación (valor de y) siendo generalmente 1 a 30, preferiblemente 4 a 20 y en particular 8 a 16. El grado total de alcoxilación, es decir, la suma de las unidades EO y PO es generalmente 2 a 50, preferiblemente 4 a 30 y en particular 6 a 20.

En este contexto se da preferencia adicional a los alcoxilatos de bloque EO-PeO en los cuales la proporción de EO a PeO (x a y) es 2: 1 a 25: 1 y en particular 4:1 a 15:1, con el grado de etoxilación (valor de x) siendo generalmente 1 a 50, preferiblemente 4 a 25 y en particular 6 a 15 y el grado de pentoxilación (valor de y) siendo generalmente 0.5 a 20, preferiblemente 0.5 a 4 y en particular 0.5 a 2. El grado total de alcoxilación, es decir, la suma de las unidades EO y PeO es generalmente 1.5 a 70, preferiblemente 4.5 a 29 y en particular 6.5 a 17.

De acuerdo con una realización particular adicional, se utilizan los alcoxilatos de alcohol de la fórmula (A) en los cuales n = 2, los valores de x y y son ambos mayores de cero y z = 0. Esto se relaciona con alcoxilatos de alcohol del tipo EO en los cuales el bloque EO está terminalmente unido. Estos incluyen especialmente alcoxilatos de bloque PO-EO (n = 2; x > cero; y > cero; m = 3; z = 0) y los alcoxilatos de bloque PeO-EO (n = 2; x > cero; y > cero; m = 5; z = 0).

En este contexto se le da preferencia a los alcoxilatos de bloque PO-EO en los cuales la proporción de PO a EO (x a y) es 1:10 a 15:1, preferiblemente 1:1 a 12: 1 y en particular 2: 1 a 8: 1, con el grado de etoxilación (valor de y) siendo generalmente 1 a 20, preferiblemente 2 a 15 y en particular 2 a 10, y el grado de propoxilación (valor de x) siendo generalmente 0.5 a 30, preferiblemente 4 a 20 y en particular 6 a 16. El grado total de alcoxilación, es decir, la suma de las unidades EO y PO es generalmente 1.5 a 50, preferiblemente 2.5 a 30 y en particular 8 a 20.

En este contexto se le da preferencia a los alcoxilatos de bloque PeO-EO en los cuales la proporción de PeO a EO (x a y) es 1:50 a 1:3 y en particular 1:25 a 1:5, con el grado de pentoxilación (valor de x) siendo generalmente 0.5 a 20, preferiblemente 0.5 a 4 y en particular 0.5 a 2 y el grado de etoxilación (valor de y) siendo generalmente 3 a 50, preferiblemente 4 a 25 y en particular 5 a 15. El grado total de alcoxilación, es decir, la suma de las unidades EO, y PO, es generalmente 3.5 a 70, preferiblemente 4.5 a 45 y en particular 5.5 a 17.

En una realización especialmente preferida el alcoxilato se selecciona de alcoholes alcoxilados de la fórmula (A), en los cuales

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

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

m, n, p representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 5, preferiblemente, 2 o 3;

x,y, z representan, independientemente uno del otro, un número de 0 a 50; y

ES 2 575 503 T3

x+y+z corresponde a un valor de 5 a 50, preferiblemente de 8 a 25.

El poder de humectación mediante inmersión del alcoxilato es usualmente al menos 120 segundos, preferiblemente al menos 180 s, especialmente al menos 220 s. El poder de humectación es usualmente analizado de acuerdo con el DIN 1772 a temperatura ambiente a 1 g/L en 2 g/l de carbonato de sodio.

5 La tensión superficial del alcoxilato es usualmente al menos 30 mN/m, preferiblemente al menos 31 mN/m, y en particular al menos 32 mN/m. Adicionalmente, la tensión superficial es preferiblemente de 30 a 40 mN/m, y en particular de 30 a 35 mN/m. La tensión superficial se puede analizar de acuerdo con el DIN 14370 a temperatura ambiente a 1 g/L.

10 Preferiblemente, el alcoxilato tiene un poder de humectación mediante inmersión de al menos 120 s y una tensión superficial de al menos 30 mN/m. Más preferiblemente el alcoxilato tiene un poder de humectación mediante inmersión de al menos 180 s y una tensión superficial de 30 a 40 mN/m.

15 Los alcoxilatos son conocidos y se pueden preparar mediante métodos conocidos, tales como los de la WO 98/35553, WO 00/35278 o la EP 0 681 865. Muchos alcoxilatos están comercialmente disponibles, por ejemplo, Atplus® 242, Atplus® 245, Atplus® MBA 1303 de Croda, los tipos Plurafac® LF BASF SE, Agnique® BP 24-24, Agnique® BP 24-36, Agnique® BP 24-45, Agnique® BP 24-54, Agnique® BP24-52R de Cognis.

20 Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención comprenden al menos un alcoxilato A típicamente en una cantidad de 10 a 50 % en peso, con base en el peso total de la formulación. Generalmente, la cantidad de alcoxilato A comprendida en las formulaciones de la invención depende en cada caso individual de las cantidades del derivado I de piripropeno, el solvente de hidrocarburo aromático, el surfactante aniónico, el surfactante S no iónico e ingredientes adicionales opcionales, y también sus propiedades. La proporción en peso del alcoxilato A a la cantidad del derivado I de piripropeno está usualmente en el rango de 1:2 a 50:1, preferiblemente de 1:1 a 30:1, en particular de 1:1 a 15:1, y específicamente de 2:1 a 10:1. Con base en el peso total de las formulaciones, la proporción de alcoxilato A es preferiblemente de 10 a 40% en peso y en particular de 15 a 30% peso.

25 Las formulaciones de acuerdo con la invención también comprenden al menos un surfactante aniónico y al menos un surfactante S no iónico. El término surfactante se refiere a sustancias de superficie activa que también se denominan como emulsificantes o detergentes.

30 Los surfactantes aniónicos adecuados en este contexto son, en principio, todos los surfactantes aniónicos típicamente utilizados para estabilizar emulsiones o/w acuosas. Estos son generalmente compuestos orgánicos que tienen un radical hidrófobo, típicamente un radical hidrocarburo que tiene 6 a 40, frecuentemente 6 a 30 y en particular 8 a 22 átomos de carbono y al menos un grupo funcional el cual, en medio acuoso, está presente en forma aniónica, por ejemplo un grupo carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato, hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato. Si es apropiado, los surfactantes aniónicos adicionalmente tienen un grupo éter poli-alquileo C₂-C₃, en particular un grupo de óxido de polietileno que tiene 1 a 50, en particular 2 a 30, unidades repetidas de óxido de alquileo C₂-C₃, en particular, unidades repetidas de óxido de etileno.

40 Los surfactantes aniónicos preferidos son aquellos que tienen al menos un grupo SO₃ (sulfato y/o sulfonato) o un grupo PO₄ (grupo fosfato). De entre estos, se le da preferencia a aquellos surfactantes aniónicos que tienen al menos 1 y en particular un radical hidrocarburo alifático que tiene 8 a 22 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático que tiene 10 a 26 átomos de carbono. Tales surfactantes aniónicos son típicamente empleados en la forma de sus metales alcalinos, metales alcalinotérreos o sales de amonio, en particular en la forma de sus sales de sodio, potasio, calcio o de amonio. Aquí y adelante el término "alifáticos" significa incluir alquilo, alqueno y alcadieno y preferiblemente denotan alquilo. El término "aralquilo" denota un radical de hidrocarburo aromático, tal como fenilo o naftilo, y preferiblemente denota fenilo que tiene uno o más, en particular un grupo alquilo.

45 Ejemplos de tales surfactantes aniónicos son:

c.1. alquilsulfonatos C₈-C₂₂, tales como laurilsulfonato e isotridecilsulfonato;

c.2. sulfatos de alquilo C₈-C₂₂, tal como laurilsulfato, isotridecil sulfato, cetil sulfato y estearil sulfato;

50 c.3. aril y alquil C₁-C₂₂ arilsulfonatos, por ejemplo, naftaleno sulfonato, mono, di y trialquil C₁-C₁₆ de naftilsulfonatos tal como dibutilnaftilsulfonato, mono di y trialquil C₁-C₂₂ bencenosulfonatos tales como cumenosulfonato, nonilbencenosulfonato, dodecilsulfonato, e isotridecilsulfonato, o sulfonato de dodecildifenileter;

c.4. sulfatos y sulfonatos de ácidos grasos que tienen preferiblemente 8 a 22 átomos de carbono y ésteres de ácido graso, por ejemplo sulfatos y sulfonatos de mono, di y triglicéridos y de alquil C₁-C₈ alcanosatos C₈-C₂₂;

c.5. sulfatos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados, por ejemplo los sulfatos de lauril alcohol etoxilado, de isotridecanol etoxilado, de mezclas de alcohol C₁₆-C₁₈ etoxilados, de estearil alcohol etoxilado, etc.;

5 c.6. sulfatos de hidroxiaromáticos etoxilados, en particular sulfatos de fenoles etoxilados, por ejemplo sulfatos de alquilfenoles C₄-C₂₂ etoxilados, por ejemplo los sulfatos de octilfenoletoxilado, de nonilfenol etoxilado, de dodecilfenol etoxilado, y de tridesilfenol etoxilado, y también los sulfatos de poliarilfenoles etoxilados, tales como en particular sulfatos de mono, di o triestirilfenoles etoxilados;

10 c.7. fosfatos de alcoholes C₈-C₂₂, de alquilfenoles C₄-C₂₂ y de poliarilfenoles, tales como en particular mono, di o triestirilfenoles;

c.8. fosfatos de alcoholes C₈-C₂₂ etoxilados, de alquilfenoles C₄-C₂₂ etoxilados y de poliarilfenoles etoxilados, tales como en particular de mono, di o triestirilfenoles etoxilados;

c.9. mono y di alquil C₄-C₂₂ ésteres de ácido sulfosuccínico, tal como dihexil sulfosuccinato, dioctil sulfosuccinato, y bis-2 etilhexil sulfosuccinato; y también.

15 c.10. condensados de ácido naftalenosulfónico o ácido fenolsulfónico con formaldehído y, si es apropiado, urea.

Los surfactantes aniónicos preferidos para las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención son aquellas de los grupos c.3, c.6 y c.8. Más preferiblemente los surfactantes aniónicos se seleccionan de alquilarilsulfonatos C₁-C₂₂, sulfato de alquilfenoles C₄-C₂₂ etoxilados, sulfatos de poliarilfenoles etoxilados, fosfatos de alquil C₄-C₂₂ fenoles etoxilados y fosfatos de poliarilfenoles etoxilados, aún más preferiblemente de mono di y trialquil C₁-C₂₂ benenosulfonatos, sulfatos de alquil de C₈-C₂₂ fenoles etoxilados, fosfatos de alquil C₈-C₂₂ fenoles etoxilados sulfatos de mono di o triestirilfenoles etoxilados y fosfatos de mono, di o triestirilfenoles etoxilados, y en particular de mono alquil C₈-C₂₂ benenosulfonatos, sulfatos y fosfatos de alquil C₈-C₂₂ fenoles etoxilados y sulfatos de di o triestirilfenoles etoxilados, específicamente, el al menos un surfactante aniónico para las formulaciones concentradas líquidas de la presente invención es un mono alquil C₈-C₂₀ benenosulfonato. Un ejemplo de estos surfactantes preferidos es dodecilbenenosulfonato, que está disponible por ejemplo bajo los nombres comerciales Wettol® EM1 (de BASF), Witconate™ P- 1220EH (de AkzoNobel), Ninate® 401-A (de Stepan), Nansa® EMV 62/H (de Huntsman), y Calsogent® EH (de Clariant).

Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención comprenden el al menos un surfactante aniónico típicamente en una cantidad de 0.1 a 30% en peso, preferiblemente 0.5 a 20% en peso, en particular 1 a 10% en peso, y específicamente 2 a 8% en peso, con base en el peso total de la formulación.

Los surfactantes S no iónicos adecuados para las formulaciones concentradas líquidas de la invención se seleccionan del grupo que consiste de polialcoxilatos C₂-C₃ de triglicéridos de ácidos grasos hidroxil C₁₀-C₂₂ y polialcoxilatos C₂-C₃ de mono o diglicéridos de ácido graso C₁₀-C₂₂, preferiblemente el grupo que consiste de polietoxilatos de triglicéridos de ácidos grasos hidroxil C₁₂-C₂₂ y polioxilatos de mono o diglicéridos de ácido graso C₁₂-C₂₂. En particular, el al menos un surfactante S no iónico de las formulaciones de la invención se selecciona de polietoxilatos de triglicéridos de ácido graso hidroxil C₁₂-C₂₂, específicamente de polietoxilatos de aceite de ricino. Los polietoxilatos de aceites de ricino están disponibles por ejemplo bajo los nombres comerciales Emulpon™ CO-550 (de AkzoNobel), Wettol® EM31 (de BASF), Stepantex® CO-30 (de Stepan), Agnique® CSO-30 (de Cognis), Cirrasol™ G-1282 (de Croda) y Emulsogen® EL 360 (de Clariant).

40 El grado promedio de etoxilación en el surfactante S es usualmente de 10 a 150, preferiblemente de 15 a 100, en particular de 20 a 70 y específicamente de 30 a 65.

Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención comprenden el al menos un surfactante S no iónico típicamente en una cantidad de 0.1 a 30% en peso. Generalmente, la cantidad de surfactante S comprendida en las formulaciones de la invención depende de cada caso individual sobre las cantidades del derivado I de piriropeno, el solvente de hidrocarburo aromático, el surfactante aniónico, el alcoxilato A y los ingredientes adicionales opcionales, y también sus propiedades. La proporción en peso del surfactante S a la cantidad del derivado I de piriropeno está usualmente en el rango de 1:10 a 20:1, preferiblemente de 1:5 a 10:1, en particular de 1: 2 a 5: 1, y específicamente de 1:1.5 a 3:1. Con base en el peso total de las formulaciones, la proporción del alcoxilato A es preferiblemente de 1 a 10% en peso y en particular de 2 a 8% en peso.

50 Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención pueden opcionalmente comprender además una cetona que tiene de 6 a 10 átomos de carbono (cetona C₆-C₁₀). En el contexto de la presente invención tales cetonas incluyen opcionalmente alifático alcoxilado, cetonas cicloalifáticas y aralifáticas que tienen 6 a 10 átomos de

carbono; por ejemplo, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, 2-octanona, 3-octanona, 4-octanona, 3-nonanona, 4-metil-2-pentanona, 5-metil-2-hexanona, ciclopentanona, ciclohexanona, cicloheptanona, ciclooctanona, ciclohexilcarbonilmetano, acetofenona, y metoxiacetofenona.

5 De acuerdo con una realización preferida las cetonas C₆-C₁₀, si están presente, se selecciona de acetofenona, cicloheptanona, ciclohexanona, 2-hexanona, y 2-heptanona y especialmente es 2-heptanona.

10 Las formulaciones de la invención comprenden generalmente las cetonas C₆-C₁₀, si está presente, en una cantidad de 5 a 30% en peso, preferiblemente 8 a 25% en peso, en particular 11 a 23% en peso, y específicamente 14 a 21% en peso, con base en el peso total de la formulación. Preferiblemente la proporción en peso de las cetonas C₆-C₁₀ a la cantidad de solvente de hidrocarburo aromático es al menos 1:6, por ejemplo, en el rango de 1:6 a 2:1, preferiblemente de 1:5 a 1:1, en particular de 1: 4 a 1: 1.5, y específicamente de 1: 3 a 1: 2.

15 Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención pueden opcionalmente además comprender al menos un copolímero P de bloque no iónico que comprende al menos una porción PEO de óxido de polietileno y al menos una porción PAO de poliéter que consiste de unidades repetidas derivadas de óxido de alquileo C₃-C₆, en particular óxido de alquileo C₃-C₄, y/o óxido de estireno, donde el copolímero P de bloque no tiene grupos alquilo o alquilo con más de 6 átomos de carbono.

20 La porción PAO en el copolímero P de bloque no iónico usualmente comprende al menos 3, preferiblemente al menos 5, en particular 10 a 100 unidades repetidas (promedio en número) que se derivan de óxidos de alquileo C₃-C₆, tal como óxido de propileno, óxido de 1, 2-butileno, óxido de cis o trans-2, 3-butileno u óxido de isobutileno, 1, 2-penteno, óxido de 1, 2-hexeno u óxido de estireno. Así, las porciones de PAO se pueden describir mediante la fórmula general (-O-CHR^x-CHR^y)_q, donde q es el número de unidades repetidas en la porción PAO, R^x y R^y se seleccionan independientemente de alquilos C₁-C₄ e hidrogeno, siempre y cuando al menos uno de los radicales R^x, R^y sea diferente de hidrógeno y el número total de átomos de carbono de R^x y R^y en una unidad repetida sea de 1 a 4. Uno de los radicales R^x o R^y también pueden ser un radical fenilo mientras que el otro es hidrógeno

25 Preferiblemente, las unidades repetidas en la porción PAO se derivan de óxidos de alquileo C₃-C₄, en particular de óxido de propileno. Preferiblemente, las porciones PAO comprenden al menos 50% en peso y más preferiblemente al menos 80% en peso de unidades repetidas derivadas de óxido de propileno. Si la porción PAO comprende diferentes unidades repetidas, estas diferentes unidades repetidas se pueden disponer estadísticamente o preferiblemente en forma de bloque.

30 De acuerdo con una realización preferida de la invención la al menos una porción PAO de poliéter del copolímero P de bloque consiste de unidades repetidas derivadas de óxido de propileno.

Las porciones PEO del copolímero P de bloque no iónico usualmente comprenden al menos 3, preferiblemente al menos 5, y más preferiblemente al menos 10 unidades repetidas derivadas de óxido de etileno (promedio en número). Así, la porción PEO se puede describir mediante la fórmula general (CH₂-CH₂-O)_p, en donde p es el número de unidades repetidas dentro de la porción PEO.

35 El número total de unidades repetidas de óxido de etileno en la porción o porciones PEO y las unidades repetidas en la porción PAO usualmente estará en el rango de 3 a 1,000, preferiblemente 4 a 500 y en particular 5 a 150 (promedio en número). Entre los copolímeros P de bloque no iónico son preferidos aquellos que tienen un peso molecular promedio en número M_N que varía de 400 a 50,000 Dalton, preferiblemente 500 a 10,000 Dalton, más preferiblemente de 750 a 6,000 Dalton y en particular de 1,000 a 5,000 Dalton.

40 La proporción en peso de las porciones PEO a las porciones PAO (PEO: PAO) en el copolímero p de bloque no iónico usualmente varía de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 1:10 a 3:1, más preferiblemente de 2:8 a 7:3 y en particular de 3:7 a 6: 4.

45 En general, las porciones PEO y las porciones PAO del copolímero P de bloque no iónico constituyen al menos 80% en peso y preferiblemente al menos 90% en peso, por ejemplo 90 a 99.5% en peso del copolímero en bloque no iónico P.

50 Entre los copolímeros en bloque P son preferidos aquellos que tienen un valor HLB que varía de 5 a 20 y en particular de 7 a 18. El valor HLB (balance hidrofílico lipofílico) a que se hace referencia aquí es el valor HLB de acuerdo con Griffin (W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1,311 (1950); 5, 249 (1954) – ver también P. Becher et al, Non-ionic surfactants, Physical Chemistry, Marcel Dekker, N.Y. (1987), pp. 439-456; H. Mollet et al. "Formulation Technology", 1st ed. Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim 2001, página 70-73 y las referencias citadas aquí.

Los copolímeros en bloque preferidos para uso en las formulaciones de la invención se pueden describir mediante las siguientes formulas P1 a P5.

	R^1 -PEO-O-PAO- R^2	P1
	R^1 -PAO-O-PEO-H	P2
	R^3 -PEO-PAO-NR-PAO'-PEO'- R^4	P3
	R^3 -PEO-PAO-(O-A) _n -O-PAO'-PEO'- R^4	P4
5	R^3 -PEO-PAO-NR ^a -A'-NR ^b -PAO'-PEO'- R^4	P5

En donde n es 0 o 1,

A, A' son cada uno un radical orgánico bivalente que tiene 2 a 20 átomos de carbono y que puede llevar 1 a 2 grupos hidroxilo y/o 1, 2, 3 o 4 porciones éter y las cuales también puede llevar 1 o 2 radicales de la fórmula R^2 -PEO-PAO

10 PAO, PAO' son cada uno, independientemente uno del otro, una porción PAO como se definió anteriormente, en particular una porción de óxido de poli-alquileno C₃-C₄,

PEO, PEO' son porciones de óxido de polietileno;

R es alquilo C₁-C₆ o un radical R^2 -PEO-PAO-;

R^1 es alquilo C₁-C₆ o alquil C₁-C₆ fenilo;

15 R^2 , R^3 , R^4 son cada uno, independientemente uno del otro hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alquilcarbonilo C₁-C₆, o bencilo,

R^a , R^b son cada uno independientemente uno del otro, hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o un radical R^2 -PEO-PAO.

Una persona experta entenderá fácilmente que los radicales R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en las fórmulas P1 a P5 están ligados a una porción PEO o PAO por vía de un átomo de oxígeno.

20 R^1 y R^2 en las fórmulas P1 y P2 son preferiblemente alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, n-pentilo, n-hexilo y similares. R^2 en la fórmula P1 es preferiblemente hidrógeno. R^3 y R^4 en las fórmulas P3, P4 y P5 son preferiblemente hidrógeno. R en la fórmula P3 es preferiblemente alquilo C₁-C₆, en particular alquilo C₂-C₆.

25 Los radicales adecuados A y A' en las fórmulas P4 y P5 pueden ser radicales alifáticos o cicloalifáticos o radicales aromáticos o radicales aromáticos/alifáticos mezclados o alifáticos/cicloalifáticos mezclados. Ejemplos de radicales alifáticos A y A' son alcandiilo C₂-C₆ y alcandiilo C₂-C₂₀ con 1, 2, 3 o 4 porciones CH₂ que son remplazadas por oxígeno o por azufre, por ejemplo etano-1, 2-diilo, propano-1, 3-diilo, butano-1, 4-diilo, hexano-1, 4-diilo, 3, oxapentano-1, 5-diilo, 3-oxahexano-1, 6-diilo, 4-oxaheptano-1, 7-diilo, 3, 6-dioxaoctano-1, 8-diilo, 3, 7-dioxanonano-1, 9-diilo y 3, 6, 9-trioxaundecano-1, 11-diilo. Ejemplos de radicales cicloalifáticos A, A' comprenden cicloalcano C₅-C₆-diilo que pueden llevar 1, 2, 3 o 4 grupos alquilo C₁-C₄, por ejemplo grupos metilo, tal como ciclohexano-1,2-, -1,3-, -1,4-diilo. Los radicales aromáticos A, A' son por ejemplo 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno. Los radicales alifáticos/aromáticos mezclados A, A' son aquellos que comprenden una o más unidades alcanodiilo y al menos una unidad aromática tal como un anillo de fenilo. Ejemplos de radicales alifáticos/aromáticos mezclados A, A' comprenden difenilmetano-4,4'-diilo, 4,4'-diil[2,2-bis(fenil)propano]diilo y similares. Los radicales preferidos A, A' se seleccionan de alcandiilo C₂-C₆ y alcandiilo C₂-C₂₀ con 1, 2, 3, o 4 porciones CH₂ que son remplazadas por oxígeno.

30 C6-diilo que pueden llevar 1, 2, 3 o 4 grupos alquilo C₁-C₄, por ejemplo grupos metilo, tal como ciclohexano-1,2-, -1,3-, -1,4-diilo. Los radicales aromáticos A, A' son por ejemplo 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno. Los radicales alifáticos/aromáticos mezclados A, A' son aquellos que comprenden una o más unidades alcanodiilo y al menos una unidad aromática tal como un anillo de fenilo. Ejemplos de radicales alifáticos/aromáticos mezclados A, A' comprenden difenilmetano-4,4'-diilo, 4,4'-diil[2,2-bis(fenil)propano]diilo y similares. Los radicales preferidos A, A' se seleccionan de alcandiilo C₂-C₆ y alcandiilo C₂-C₂₀ con 1, 2, 3, o 4 porciones CH₂ que son remplazadas por oxígeno.

35 Entre los copolímeros de bloque P no iónicos de fórmulas P1 a P5 aquellos de fórmulas P2 y P4 son especialmente preferidos. Los particularmente preferidos son copolímeros de bloque P de las fórmulas P2 y P4 en donde las porciones PAO se derivan del óxido de propileno.

40 En una realización de la invención el copolímero de bloque P no iónico comprende un grupo alquilo C₁-C₆ terminal, tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, n-heptilo, o n-hexilo, y en particular n-butilo. De acuerdo con esta realización los copolímeros de bloque P no iónicos preferidos son aquellos de fórmula P1 con al menos uno de R^3 y R^4 siendo un grupo alquilo C₁-C₆, aquellos de fórmula P2 con R^1 siendo un grupo alquilo C₁-C₆ y aquellos de fórmulas P3, P4 y P5, respectivamente, con al menos uno de R^3 y R^4 siendo un grupo alquilo C₁-C₆. Los copolímeros de bloque P no iónicos particularmente preferidos de acuerdo con esta realización son aquellos de fórmula P2 con R^1 siendo un grupo alquilo C₁-C₆, en particular butilo, y también aquellos de fórmula P4 con al menos uno de R^3 y R^4 siendo un grupo alquilo C₁-C₆, en particular butilo, y preferiblemente n siendo 0.

45 Los copolímeros de bloque P no iónicos particularmente preferidos de acuerdo con esta realización son aquellos de fórmula P2 con R^1 siendo un grupo alquilo C₁-C₆, en particular butilo, y también aquellos de fórmula P4 con al menos uno de R^3 y R^4 siendo un grupo alquilo C₁-C₆, en particular butilo, y preferiblemente n siendo 0.

De acuerdo con la invención, se puede utilizar un tipo único de copolímero en bloque P no iónico o tipos diferentes de copolímeros en bloque P. En una realización preferida de la invención la formulación pesticida líquida comprende un tipo único de copolímero en bloque P no iónico. En otra realización preferida la formulación pesticida líquida comprende dos diferentes tipos de copolímeros en bloque P no iónicos. Diferentes tipos significan que los copolímeros en bloque son distintos con relación a al menos una de las siguientes características: peso molecular, proporción en peso de PEO a PAO, el valor HLB o la arquitectura molecular. En caso de que se utilicen dos diferentes copolímeros en bloque P no iónicos, preferiblemente uno y más preferiblemente ambos de los copolímeros en bloque combinan al menos dos o todas las características preferidas. En tales mezclas el copolímero en bloque P que combina al menos dos o todas las características preferidas consiste en al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 30% en peso, por ejemplo, 20 a 90% en peso, en particular 30 a 80% en peso y la cantidad total de copolímero en bloque P en la formulación.

Los copolímeros en bloque P no iónicos son conocidos en la técnica y comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales Pluronic®, tal como Pluronic® P 65, P 84, P 103, P 105, P 123 y Pluronic® L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121, Pluraflo® tal como Pluraflo® L 860, L1030 y L 1060; Pluriol® tal como Pluriol® WSB-125, Tetronic®, tal como Tetronic® 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF SE), Agrilan® AEC 167 y Agrilan® AEC 178 (Akcros Chemicals), Antarox® B/848 (Rhodia), Berol® 370 y Berol® 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry), Dowfax® 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe), Genapol® PF (Clariant), Monolan®, tal como Monolan® PB, Monolan® PC, Monolan® PK (Akcros Chemicals), Panox® PE (Pan Asian Chemical Corporation), Symperonic®, tal como Symperonic® PE/L, Symperonic® PE/F, Symperonic® PE/P, Symperonic® PE/T (ICI Surfactants), Tergitol® XD, Tergitol® XH y Tergitol® XJ (Union Carbide), Triton® CF-32 (Union Carbide), Teric PE Series (Huntsman) y Witconol®, tal como Witconol® APEB, Witconol® NS 500 K y similares. De manera similar se le da preferencia particular a poly(etoxilato-co-propoxilatos) de alcanoles C₁-C₆, que tienen un peso molecular promedio en número M_N de desde 1000 to 5000 Dalton los ejemplos particularmente preferidos incluyen Atlas® G 5000 (Croda), Tergitol®XD, Pluronic® P105 y Pluriol® WSB-125 y similares.

Las formulaciones de la invención comprenden generalmente un copolímero en bloque P no iónico, si está presente, en una cantidad de 0.1 a 20% en peso, preferiblemente 0.2 a 15% en peso, y en particular 0.5 a 10% en peso, y específicamente 1 a 8% en peso, con base en el peso total de la formulación.

Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención opcionalmente comprenden además al menos un ajustador de pH el cual es una base preferiblemente seleccionada de aminas orgánicas que comprenden al menos un grupo amina primario, secundario, y/o terciario. Las aminas preferidas comprenden al menos un grupo amino secundario y/o terciario, y en particular comprenden al menos un grupo amino terciario.

Las aminas orgánicas tienen típicamente un valor de pH de al menos 7.0 (preferiblemente al menos 7.5, en particular al menos 8.0) en agua a 20°C a una concentración de 0.1 mol/l. En otras palabras, los ajustadores de pH son preferiblemente seleccionados de aquellas aminas que forman soluciones acuosas que tienen valores de pH de al menos 7.0, preferiblemente al menos 7.5, en particular al menos 8.0 a 20°C a una concentración de 0.1 mol/l en agua. A menudo, dicho valor de pH está en el rango de 7.0 a 14.0, preferiblemente de 7.5 a 12.0, y en particular de 8.0 a 10.0. Las aminas preferidas son aquellas, donde la constante de acidez pK_a del ion amonio conjugado a 20°C en agua es generalmente al menos 7.0, preferiblemente al menos 8.0 en particular al menos 8.5, por ejemplo, de 7.0 a 14, en particular de 8.0 a 13.0 y especialmente de 8.5 a 12.0.

Usualmente, el punto de ebullición a 1013 mbar de la amina es al menos 40°C, preferiblemente al menos 80°C, y en particular al menos 150°C. Preferiblemente, la amina está libre de un grupo aromático.

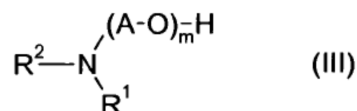
La amina tiene usualmente una solubilidad en agua de al menos 0.1 g/l a 20°C, preferiblemente al menos 1.0 g/l y en particular al menos 10 g/l.

Ejemplos de aminas son amonio (NH₃), 2-(2-aminoetoxi)etanol (DGA), dimetilamina (DMA) N-aminopropil morfolina (APM), tetraetilenopentamina (TEPA), dipropileno triamina, dietilenotriamina (DETA), tetra(2-hidroxiopropil)etilenodiamina (Quadrol®), trietanolamina (TEA), hexametenodiamina, Jeffamina D-230, triisopropanolamina (TIPA), hexametenotetramina, dietiletanolamina (DEEA), DMF-DMA, 2-(dietilamino)etilamina, 2-feniletilamina, 3-(2-etilhexoxi)propilamina, 3-etoxipropilamina, 3-met-oxipropilamina, butilamina, ciclohexilamina, di-2-etilhexilamina (DEHA), dibutilamina, dietilamina (DEA), dietilamina (DEA), dipropilamina, dipropileno triamina, ditridecilamina (DTD amina), hexilamina, isopropilamina, pentametildietilenotriamina (PM-DETA), metoxiisopropilamina, N,N-bis-3-aminopropilmetilamina (BAPMA), N,N-dimetilisopropilamina, N-etildisopropilamina, N-octilamina, 3-(2-aminoetilamina)propilamina (N3-amina), propilamina, tributilamina, tridecilamina, tripropilamina, tris-(2-etilhexil)amina (TEHA), tert-butilamina (t-BA), diisopropanolamina (DIPA), N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metiletanolamina (NMEA), N-metildietanolamina (MDEA), 2,6-xilidina, dician, benzilamina, dimetilciclohexilamina (DMCHA), N,N-dimetilbenzilamina (DMBA), N-(2-hidroxi)etil)anilina, o-toluidina, etil-(2-hidroxi)etil)anilina, 1,2-propileno-diamina (1.2-PDA), 1,3-diaminopropano (DAP), dimetildician (DMDC), 3-amino-propildietileneglicol (mono-TTD), 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina (TTD), 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina (DODA), dimetilaminopropilamina (DMAPA), etilenodiamina (EDA), isoforonediamina, trietilenodiamina (TEDA), bis(2-

5 dimetilaminoetil)eter (BDMAEE), N-(2-aminoetil)etanolamina (AEE), N-etilpiperazina, 2,2-dimetil-propano-1,3-diamina, piperazina, dietanolamina (DEA), N-etiletanolamina (EEA), monoetanolamina (MEOA), N-(2-aminoetil)etanolamina, polieteramina D 2000 (PEA D 2000), polieteramina D 400 (PEA D 2000), polieteramina T403, 1-metilimidazol, 1-vinilimidazol, 2-etilimidazol, 2-metilimidazol, imidazol, 1,2-dimetilimidazol, morfolino, pirrolidina, diisopropanol-p-toluidina (PIIPT), isopropanolamina, 2,2'-dimorfolinildietileter (DMDEE), N-etilmorfolina (NEM), N-metilmorfolina, dimetilaminoetoxietanol (DMEE), N,N'-dimetilpiperazina, trimetilaminoetiletanolamina (TMAEEA), S-triazina, 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7, N-(3-aminopropil)imidazol, N-butiletanolamina (BEA), 3-((2-hidroxietil)amino)propanol, 3-amino-1-propanol, 3-dimetil-aminopropano-1-ol, aminoetiletanolamina (AEEA), óxido de N-metilmorfolino (NMMO), N-aminoetilpiperazina (AEP), dimetilpiperazina (DMP), metoxipropilamina (MOPA), 10 tetrametilbis(aminoetil)éter (ZF-20), N,N-dimetil-2(2-aminoetoxi)etanol (ZR-70), pentametildipropilenotriamina (ZR-40), tetrametildipropilenotriamina (Z-130), benzildimetilamina (BDMA), trietilenotetramina (TETA), Jeffamine® D-400, monoisopropanolamina (MIPA).

15 Las aminas adecuadas adicionales son aminas que comprenden un grupo amino alcoxilado. Las preferidas son aminas grasas C₈₋₂₄ alcoxiladas, especialmente las aminas grasas C₁₂₋₂₀ etoxiladas. Ejemplos de cocoamina etoxilada, POE 2 (Agnique® CAM-2), coco amina etoxilada, POE 10 (Agnique® CAM-10), coco amina etoxilada POE 15 (Agnique® CAM-15), coco amine etoxilada, POE 20 (Agnique® CAM-20), oleil amina etoxilada, POE 30 (Agnique® OAM-30), amina de cebo etoxilada, POE 5 (Agnique® TAM-5), amina de cebo etoxilada, POE 10 (Agnique® TAM-10), amina de cebo etoxilada, POE 15 (Agnique® TAM-15), amina de cebo etoxilada, POE 20 (Agnique® TAM-20), amina de cebo etoxilada, POE 50 (Agnique® TAM-50), estearil amina etoxilada, POE 50 (Agnique® SAM-50). La serie del producto Agnique está disponible de Cognis.

20 Las aminas orgánicas adecuadas son en particular aquellas de la fórmula III



donde:

- R¹ es un alquilo H, alquilo C₁-C₄, o un radical (A-O)ⁿH, en particular un radical de la fórmula (A-O)_nH,
- 25 A es alcandiilo C₂-C₄-en particular 1,2-etandiil o 1,2-propandiilo,
- m es un entero de 1 a 100, en particular 1 a 50, m también puede ser 0, si al menos uno de R¹, R² y en particular ambos R¹ y R² es/son diferentes de H;
- n es un entero de 1 a 100, en particular de 1 a 50,
- R² : es H, alquilo C₁-C₃₀, alquenoilo C₂-C₃₀ o un radical de fórmula -[A'-N(R³)]_k-A'-NR⁴R⁵, donde
- 30 A' es alcandiilo C₂-C₄-en particular 1,2-etandiilo, 1,2-propandiilo, 1,3-propandiilo o 1,4-butandiilo,
- k es un entero de 0 a 10, en particular 0, 1 o 2,
- R³ es H, alquilo C₁-C₄-o un radical (A-O)_nH, en particular un radical (A-O)_nH,
- R⁴ es H, alquilo C₁-C₄, o un radical (A-O)_nH, en particular un radical (A-O)_nH, y
- R⁵ es H, alquilo C₁-C₄, o un radical (A-O)_nH, en particular un radical (A-O)_nH, o
- 35 NR⁴R⁵ representa un pirrolidinilo N-unido, piperidinilo, piperazinilo o un radical morfolinilo.

Aquí y en los que sigue, el sufijo C_n-C_m indica el rango de número para el número de posibles átomos de carbono del respectivo radical. De esta manera, alquilo C₁-C₃₀ es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono. De manera similar, alquenoilo C₂-C₃₀ es un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 1, por ejemplo 1, 2 o 3 enlaces C=C-doble enlaces-. Alquilo C₁-C₄ es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, ejemplos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo (= 2-metilpropan-1-il) o terc-butil (= 2-metilpropan-2-il). Alcandiilo C₂-C₄ es un radical alquilo divalente lineal o ramificado que tiene de 2 to 4 átomos de carbono, ejemplos incluyen 1,2-etandiilo,

40

1,2-propandiilo, 1,3-propandiilo, 1,2-butandiilo, 1,3-butandiilo, 1,1-dimetiletan-1,2-diilo 1,2-dimetiletan-1,2-diilo o 1,4-butandiilo.

Entre las aminas de la fórmula III aquellas son las preferidas, donde m es de 1 a 100, en particular de 1 a 50 y R^1 es un radical de fórmula $(A-O)_nH$, donde n es de 1 a 50 en particular de 1 a 50.

- 5 Entre las aminas de fórmula III aquellas son preferidas, donde R^2 es alquilo C_5-C_{30} , alqueniilo C_5-C_{30} o un radical de fórmula $[A'-N(R^3)]_k-A'-NR^4R^5$, donde A' es alkandiilo C_2-C_4 , en particular 1,2-etandiilo, 1,2-propandiilo, 1,3-propandiilo o 1,4-butandiilo, k es un entero de 0 a 10, en particular 0, 1 o 2, R^3 , R^4 y R^5 , independientemente el uno del otro se seleccionan del grupo que consiste de H, alquilo C_1-C_4 y un radical $(A-O)_nH$, en particular un radical $(A-O)_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente y donde n es en particular de 1 a 50 y donde A es en particular 1,2-etandiilo o 1,2-propandiilo.

Entre las aminas de la fórmula III aquellas son particularmente preferidas donde R^2 es alquilo, C_5-C_{30} o alqueniilo C_5-C_{30} , especialmente alquilo C_8-C_{24} o alqueniilo C_8-C_{24} , m es de 1 a 50, en particular de 2 a 50 y R^2 es un radical de fórmula $(A-O)_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente y donde n es en particular de 1 a 50, especialmente de 2 a 50 y donde A es en particular 1,2-etandiilo o 1,2-propandiilo.

- 15 Entre las aminas de fórmula III aquellas son similarmente preferidas, donde R^2 es un radical de fórmula $-[A'-N(R^3)]_k-A'-NR^4R^5$, donde A' es alkandiilo C_2-C_4 , en particular 1,2-etandiilo, 1,2-propandiilo, 1,3-propandiilo o 1,4-butandiilo, k es como se definió anteriormente, en particular 0, 1 o 2, R^3 , R^4 y R^5 , independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste de H, alquilo C_1-C_4 , y un radical $(A-O)_nH$, en particular un radical $(A-O)_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente y donde n es en particular de 1 a 10 y donde A es en particular de 1,2-etandiilo o 1,2-propandiilo, m es de 1 a 50, en particular de 1 a 10 y R^2 es un radical de fórmula $(A-O)_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente y donde n es en particular de 1 a 10 y donde A es en particular 1,2-etandiilo o 1,2-propandiilo.

- Los ajustadores de pH particularmente preferidos son aminas que contienen al menos un grupo amino secundario y/o terciario, especialmente aquellas aminas que contienen al menos un grupo amino terciario, y aminas que comprenden un grupo amino alcoxilado, en particular aquellas de fórmula III preferiblemente aminas grasas C_8-C_{24} alcoxiladas, en particular aquellas de fórmula III, donde R^2 es alquilo C_8-C_{24} o alqueniilo C_8-C_{24} , en particular alquilo $C_{10}-C_{22}$ o alqueniilo $C_{10}-C_{22}$, m es de 1 a 50, en particular de 2 a 50 y R es un radical de fórmula $(A-O)_nH$, donde A y n son como se definió anteriormente y donde n es en particular de 1 a 50, especialmente de 2 a 50 y donde A es en particular 1,2-etandiilo o 1,2-propandiilo. Ejemplos de tales aminas grasas incluyen coco amina etoxilada, POE 2 (Agnique® CAM-2), coco amina etoxilada, POE 10 (Agnique® CAM-10), coco amina etoxilada, POE 15 (Agnique® CAM-15), coco amine etoxilada, POE 20 (Agnique® CAM-20), oleil amina etoxilada, POE 30 (Agnique® OAM-30), cebo amina etoxilada, POE 5 (Agnique® TAM-5), cebo amina etoxilada, POE 10 (Agnique® TAM-10), cebo amina etoxilada, POE 15 (Agnique® TAM-15), cebo amina etoxilada, POE 20 (Agnique® TAM-20), cebo amina etoxilada, POE 50 (Agnique® TAM-50), estearil amina etoxilada, POE 50 (Agnique® SAM-50).

- Las formulaciones inventivas comprenden generalmente el ajustador epH, si está presente, en una cantidad de 0.001 a 10% en peso, preferiblemente 0.01 a 7%, en peso, en particular 0.03 a 4% en peso, y específicamente 0.05 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación.

- Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención comprenden generalmente el derivado de piripiropeno de fórmula 1 en una concentración de 0.5 a 30% en peso, frecuentemente de 1 a 20% en peso, en particular de 1 a 10% en peso, específicamente de 2 a 10% en peso o de 3 a 7% en peso, con base en el peso total de la formulación. En el caso de 1 o más compuestos activos adicionales, tal como para protección de cultivos, además del derivado 1 de piripiropeno, la concentración total de los compuestos activos está generalmente en el rango de 1 a 40% en peso, frecuentemente en el rango de 1 a 30% en peso, y en particular en el rango de 1 a 40% en peso, frecuentemente en el rango de 1 a 30% en peso y en particular en el rango de 2 a 25% en peso o en el rango de 2.5 a 15% en peso, con base en el peso total de la formulación.

- Las formulaciones concentradas líquidas de acuerdo con la invención también pueden comprender agua. En relación con el peso total de la formulación no diluida, la cantidad de agua está, como una regla, en el rango de hasta 10% en peso, preferiblemente hasta 7% en peso y en particular hasta 5% en peso. Es obvio que la cantidad de agua y las cantidades de los constituyentes restantes totalizan el 100% en peso.

- De acuerdo con una realización preferida las formulaciones concentradas líquidas de la invención no comprenden agua o virtualmente no comprenden agua, es decir, menos del 2% en peso, preferiblemente menos del 1% en peso y en particular menos de 0.5% en peso de agua.

En una realización preferida de la invención, las formulaciones de acuerdo con la invención comprenden:

- a) de 1 a 10% en peso, en particular de 2 a 10% en peso o de 3 a 7% por ciento en peso, con base en el peso total de la formulación, del derivado de piriropeno de la fórmula I.
- b) 30 a 70% en peso, en particular de 40 a 70% en peso con base en el peso total de la formulación de un solvente de hidrocarburo aromático o de una mezcla de solvente de hidrocarburo aromático,
- 5 c) de 10 a 40% en peso, en particular de 15 a 30% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A);
- d) de 1 a 10% en peso, en particular de 2 a 8% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un surfactante aniónico;
- 10 e) 1 a 10% en peso, en particular de 2 a 8% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un surfactante S no iónico;
- f) opcionalmente 5 a 30% en peso, en particular de 8 a 25% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos una cetona que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;
- 15 g) opcionalmente 0.5 a 10% en peso, en particular de 1 a 8% en peso, con base en el peso total de la formulación, al menos un copolímero P de bloque no iónico que comprende al menos una porción PEO de óxido de polietileno y al menos una porción PAO de poliéter que consiste de unidades repetidas derivadas de óxido de alquileo C₃-C₄ y/o óxido de estireno, donde el copolímero de bloque P no tiene grupos alquilo o alqueniilo con más de 6 átomos de carbono;
- donde la cantidad total de componentes a), b), c), d), e) y, si está presente, los componentes f) y g) llegan hasta al menos 90% en peso en particular a al menos 95% en peso, de la cantidad total de la formulación.
- 20 En una formulación preferida de acuerdo con la invención en al menos un alcoxilato A es el único adyuvante utilizado para mejorar la actividad insecticida del derivado 1 de piriropeno. Sin embargo, el alcoxilato A también se puede combinar con un adyuvante diferente adicional. En el último caso, las formulaciones de la invención comprenden al menos un alcoxilato A y al menos un adyuvante diferente del mismo, la cantidad total del adyuvante es generalmente al menos 20% en peso, por ejemplo forman 20 a 90% en peso, preferiblemente al menos 35% en peso, y en particular de 35 a 80% en peso, con base en el peso total de la formulación.
- 25 Además del derivado de piriropeno de la fórmula I de las formulaciones de acuerdo con la invención pueden comprender compuestos activos adicionales para protección de cultivos para incrementar la actividad y/o para ampliar el espectro de aplicación, tal como insecticidas adicionales, por ejemplo, compuestos insecticidas que tienen actividad similar o complementaria con respecto al derivado I de piriropeno, o compuestos con actividad biológica completamente diferente, tal como herbicidas, funguicidas y reguladores del crecimiento de plantas. Sin embargo, en general el derivado de piriropeno de fórmula I es el único compuesto activo o constituye al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, de los compuestos activos comprendidos en la formulación.
- 30 La composición inventiva también puede comprender auxiliares que son costumbre en las composiciones agroquímicas. Los auxiliares utilizados dependiendo de la aplicación particular forman una sustancia activa, respectivamente. Ejemplos para auxiliares adecuados son espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, y, si es apropiado, colorantes y agentes de pegajosidad oligantes (por ejemplo para formulaciones para el tratamiento de semillas).
- 35 Ejemplos de espesantes (es decir compuestos que imparten una fluidez modificada a las formulaciones, es decir, alta viscosidad bajo condiciones estáticas y baja viscosidad durante agitación) son polisacáridos y arcillas orgánicas e inorgánicas tales como, Xantano (Kelzan®, CP Kelco, U.S.A.), Rhodopol® 23 (Rhodia, France), Veegum® (R.T. Vanderbilt, U.S.A.) or Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, USA). Los bactericidas se pueden agregar para la preservación y estabilización de la formulación. Ejemplos para bactericidas adecuados son aquellos basados diclorofeno y benzilalcohol hemi formal (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas) y derivados de isotiazolinona tal como alquillisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie).
- 40 Ejemplos para agentes anticongelantes adecuados son etilen glicol, propilen glicol, urea y glicerina. Ejemplos para agentes antiespumantes son emulsiones de silicona (tal como Silikon® SRE, Wacker, Germany o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), los alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de los mismos. Los colorantes adecuados son pigmentos de baja solubilidad en agua y tintes solubles en agua. Ejemplos a ser mencionados y las designaciones rodamin B, C. I. pigmento rojo112, C. I. solvente rojo 1, pigmento azul 15: 4, pigmento azul 15: 3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15: 1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48: 2, pigmento rojo 48: 1, pigmento rojo 57: 1, pigmento rojo 53: 1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento café 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido
- 50

52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108. Ejemplos para agentes de pegajosidad o ligadores son polyinilpirrolidonas, polivinilacetatos, polivinil alcoholes y éteres de celulosa (Tilosa®, Shin-Etsu, Japón).

5 Los auxiliares de costumbre mencionados anteriormente se pueden agregar durante la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención y así pueden estar opcionalmente contenidos dentro de las formulaciones de la invención. Alternativamente, también es posible agregar estos auxiliares durante o después de la dilución con agua a la formulación acuosa lista para usar, que se describen con más detalle adelante.

10 En general, la formulación concentrada líquida de la invención se puede preparar al simplemente mezclar los constituyentes hasta que se ha formado un líquido aparentemente homogéneo. El orden en el cual se agregan los constituyentes es usualmente de menor importancia. Por ejemplo, los constituyentes se pueden poner en un recipiente y la mezcla así obtenida se homogeniza, por ejemplo al agitarla, hasta que se ha formado un líquido homogéneo. Sin embargo, es a menudo ventajoso mezclar inicialmente juntos el polietilen glicol el alcoxilato A, el carbonato de alquileo C₂-C₄, el surfactante S y agua, si es aplicable, y agitar hasta que se ha alcanzado una homogeneidad aparente, entonces agregar el derivado 1 de piripiropeno y posiblemente además los compuestos
15 activos y agitar hasta que todos los compuestos activos se han disuelto aparentemente de forma completa. Constituyentes opcionales adicionales, tales como auxiliares, pueden ser intermezclados con la formulación así obtenida o agregados en una etapa anterior del proceso de preparación. La temperatura durante la mezcla y las condiciones de mezcla adicionales son de menor importancia. Usualmente, la mezcla de los constituyentes es llevada a cabo a temperatura ambiente.

20 La invención también se relaciona con preparaciones acuosas listas para utilizar obtenidas al diluir la formulación de la invención con al menos 5 partes de agua, preferiblemente al menos 10 partes de agua, en particular al menos 20 partes de agua y más preferiblemente al menos 50 partes de agua, por ejemplo, de 10 a 10,000 en particular 20 a 1,000 y más preferiblemente 50 a 250 partes de agua por una parte de formulación líquida (todas las partes son dadas en partes en peso).

25 La dilución será usualmente lograda al verter la formulación concentrada líquida de la invención en agua. Usualmente, la dilución se logra con agitación, por ejemplo, con agitación, para asegurar una mezcla rápida del concentrado en agua. Sin embargo, la agitación es generalmente no necesaria. Aunque la temperatura de mezcla no es crítica, la mezcla se efectúa usualmente a temperaturas que varían de 0 a 50°C, en particular de 10 a 30°C o a temperatura ambiente.

30 El agua utilizada para mezclar es usualmente agua de GRIFO. Sin embargo, el agua puede ya contener compuestos solubles en agua que son utilizados en la protección de plantas, por ejemplo, nutrientes, fertilizantes o pesticidas solubles en agua.

35 Las formulaciones de la invención se pueden aplicar de manera convencional, por ejemplo, en forma diluida como una preparación lista para usar acuosa descrita anteriormente. Las preparaciones listas para usar acuosas de la invención se pueden aplicar mediante rociado, en particular rociado de las hojas. La aplicación se puede llevar a cabo utilizando técnicas de rociado conocidas por las personas expertas en la técnica, por ejemplo utilizar agua como portador y cantidades de licor de rociado de aproximadamente 100 a 1,000 litros por hectárea, por ejemplo de 300 a 400 litros por hectárea.

40 La presente invención además se relaciona con un método para controlar insectos, arácnidos o nematodos que comprenden poner en contacto un insecto, ácaro o nematodo o su suministro de alimento, hábitat, almacigo o su locus con una formulación de la invención o preparación en cantidades pesticidamente efectivas.

La composición de la invención exhibe una sorprendente acción contra plagas de animales (por ejemplo insectos, ácaros o nematodos) de los siguientes órdenes:

45 insectos del orden de (Lepidoptera), por ejemplo, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*,
50 *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Pieris rapae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*,
55 *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*,

Spodoptera littoralis, Spodoptera litura, Thaumatopeoa pityocampa, Tortrix viridana, Trichoplusia ni y Zeiraphera canadensis;

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

15 moscos, mosquitos (Diptera), por ejemplo, Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes vexans, Anastrepha ludens, Anopheles maculipennis, Anopheles crucians, Anopheles albimanus, Anopheles gambiae, Anopheles freeborni, Anopheles leucosphyrus, Anopheles minimus, Anopheles quadrimaculatus, Calliphora vicina, Ceratitis capitata, Chrysomya bezziana, Chrysomya hominivorax, Chrysomya macellaria, Chrysops discalis, Chrysops silacea, Chrysops atlanticus, Cochliomyia hominivorax, Contarinia sorghicola Cordylobia anthropophaga, Culicoides furens, Culex pipiens, Culex nigripalpus, Culex quinquefasciatus, Culex tarsalis, Culiseta inornata, Culiseta melanura, Dacus curcurbitae, Dacus oleae, Dasineura brassicae, Delia antique, Delia coarctata, Delia platura, Delia radicum, Dermatobia hominis, Fannia canicularis, Geomyza Tripunctata, Gasterophilus intestinalis, Glossina morsitans, Glossina palpalis, Glossina fuscipes, Glossina tachinoides, Haematobia irritans, Haplodiplosis equestris, Hippelates spp., Hylemyia platura, Hypoderma lineata, Leptoconops torrens, Liriomyza sativae, Liriomyza trifolii, Lucilia caprina, Lucilia cuprina, Lucilia sericata, Lycoria pectoralis, Mansonia titillanus, Mayetiola destructor, Musca autumnalis, Musca doméstica, Muscina stabulans, Oestrus ovis, Opomyza florum, Oscinella frit, Pegomya hysocymi, Phorbia antiqua, Phorbia brassicae, Phorbia coarctata, Phlebotomus argentipes, Psorophora columbiae, Psila rosae, Psorophora discolor, Prosimulium mixtum, Rhagoletis cerasi, Rhagoletis pomonella, Sarcophaga haemorrhoidalis, Sarcophaga spp., Simulium vittatum, Stomoxys calcitrans, Tabanus bovinus, Tabanus atratus, Tabanus lineola, y Tabanus similis, Tipula oleracea, and Tipula paludosa; thrips (Thysanoptera), por ejemplo. Dichromothrips corbetti, Dichromothrips ssp., Frankliniella fusca, Frankliniella occidentalis, Frankliniella tritici, Scirtothrips citri, Thrips oryzae, Thrips palmi and Thrips tabaci, termites (Isoptera), e.g. Calotermes flavicollis, Leucotermes flavipes, Heterotermes aureus, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes virginicus, Reticulitermes lucifugus, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes grassei, Termes natalensis, y Coptotermes formosanus;

35 cucarachas (Blattaria - Blattodea), por ejemplo, Blattella germanica, Blattella asahinae, Periplaneta americana, Periplaneta japonica, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Periplaneta australasiae, y Blatta orientalis;

40 bichos, áfidos, chicharritas, moscas blancas, cochinillas, cicadas (Hemiptera), por ejemplo Acrosternum hilare, Blissus leucopterus, Cyrtopeltis notatus, Dysdercus cingulatus, Dysdercus intermedius, Eurygaster integriceps, Euschistus impictiventris, Leptoglossus phyllopus, Lygus lineolaris, Lygus pratensis, Nezara viridula, Piesma quadrata, Solubea insularis, Thyanta perditor, Acyrthosiphon onobrychis, Adelges laricis, Aphidula nasturtii, Aphis fabae, Aphis forbesi, Aphis pomi, Aphis gossypii, Aphis grossulariae, Aphis schneideri, Aphis spiraeicola, Aphis sambuci, Acyrthosiphon pisum, Aulacorthum solani, Bemisia argentifolii, Brachycaudus cardui, Brachycaudus helichrysi, Brachycaudus persicae, Brachycaudus prunicola, Brevicoryne brassicae, Capitophorus horni, Trialeurodes gossypii, Chaetosiphon fragaefolii, Cryptomyzus ribis, Dreyfusia nordmannianae, Dreyfusia piceae, Dysaphis radicola, Dysaulacorthum pseudosolani, Dysaphis plantaginea, Dysaphis pyri, Empoasca fabae, Hyalopterus pruni, Hyperomyzus lactucae, Macrosiphum avenae, Macrosiphum euphorbiae, Macrosiphon rosae, Megoura viciae, Melanaphis pyrarius, Metopolophium dirhodum, Myzus persicae, Myzus ascalonicus, Myzus cerasi, Myzus varians, Nasonovia ribisnigri, Nilaparvata lugens, Pemphigus bursarius, Perkinsiella saccharicida, Phorodon humuli, Psylla mali, Psylla piri, Rhopalomyzus ascalonicus, Rhopalosiphum maidis, Rhopalosiphum padi, Rhopalosiphum insertum, Sappaphis mala, Sappaphis mali, Schizaphis graminum, Schizoneura lanuginosa, Sitobion avenae, Trialeurodes vaporariorum, Toxoptera aurantiand, Viteus vitifolii, Cimex lectularius, Cimex hemipterus, Reduvius senilis, Triatoma spp., and Arilus critatus; ants, bees, wasps, sawflies (Hymenoptera), por ejemplo. Athalia rosae, Atta cephalotes, Atta capiguara, Atta cephalotes, Atta laevigata, Atta robusta, Atta sexdens, Atta texana, Crematogaster spp., Hoplocampa minuta, Hoplocampa testudinea, Lasius niger, Monomorium pharaonis, Solenopsis geminata, Solenopsis invicta, Solenopsis richteri, Solenopsis xyloni, Pogonomyrmex barbatus, Pogonomyrmex californicus, Pheidole megacephala, Dasymutilla occidentalis, Bombus spp., Vespa squamosa, Paravespula vulgaris, Paravespula pennsylvanica, Paravespula germanica, Dolichovespula maculata, Vespa crabro, Polistes rubiginosa, Camponotus floridanus, and Linepithema humile;

60 grillos, saltamontes, langostas, (Orthoptera), por ejemplo Acheta doméstica, Gryllotalpa gryllotalpa, Locusta migratoria, Melanoplus bivittatus, Melanoplus femurrubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes,

Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Schistocerca americana, Schistocerca gregaria, Dociostaurus maroccanus, Tachycines asynamorus, Oedaleus senegalensis, Zonozerus variegatus, Hieroglyphus daganensis, Kraussaria angulifera, Calliptamus italicus, Chortoicetes terminifera, y Locustana pardalina;

- 5 arachnoidea, tales como arácnidos (Acarina), por ejemplo de las familias Argasidae, Ixodidae y Sarcoptidae, tales como Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Amblyomma maculatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Dermacentor silvarum, Dermacentor andersoni, Dermacentor variabilis, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ixodes scapularis, Ixodes holocyclus, Ixodes pacificus, Ornithodoros moubata, Ornithodoros hermsi, Ornithodoros turicata, Ornithonyssus bacoti, Otobius megnini, Dermanyssus gallinae, Psoroptes ovis, Rhipicephalus sanguineus, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, y Eriophyidae spp. Tales como Aculus schlechtendali, Phyllocoptrata oleivora y Eriophyes sheldoni; Tarsonemidae spp., tales como Phytanemus pallidus y Polyphagotarsonemus latus; Tenuipalpidae spp., tales como Brevipalpus phoenicis; Tetranychidae spp. Tales como Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius y Tetranychus urticae, Panonychus ulmi, Panonychus citri, y Oligonychus pratensis; Araneida, por ejemplo Latrodectus mactans, y Loxosceles reclusa;
- 10
- 15 pulgas (Siphonaptera), por ejemplo, Ctenocephalides felis, Ctenocephalides canis, Xenopsylla cheopis, Pulex irritans, Tunga penetrans, y Nosopsyllus fasciatus,
- silverfish, firebrat (Thysanura), por ejemplo, Lepisma saccharina y Thermobia doméstica, centipedes (Chilopoda), por ejemplo, Scutigera coleoptrata,
- millipedes (Diplopoda), por ejemplo, Narceus spp.,
- 20 earwigs (Dermaptera), por ejemplo, forficula auricularia,
- piojos (Phthiraptera), por ejemplo Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Pthirus pubis, Haematopinus eurysternus, Haematopinus suis, Linognathus vituli, Bovicola bovis, Menopon gallinae, Menacanthus stramineus y Solenopotes capillatus.
- Collembola (springtails), por ejemplo Onychiurus ssp.
- 25 Las formulaciones y preparaciones de la presente invención son también adecuadas para controlar nematodos: nematodos parásitos de plantas tales como los nematodos de nudo de raíz, Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, y otras especies de Meloidogyne; cyst-forming nematodes, Globodera rostochiensis y otras especies de Globodera; Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, y otras especies de Heterodera; nematodos semilla de hiel, especies de Anguina; nematodos de tallo y foliares, especies de Aphelenchoides; nematodos de picadura, Belonolaimus longicaudatus y otras especies de Belonolaimus; nematodos del pino, Bursaphelenchus xylophilus y otras especies de Bursaphelenchus; nematodos de Anillos, especies de Criconema, especies de Criconemella, especies de Criconemoides, especies de Mesocriconema; nematodos de Tallo y bulbo, el destructor Ditylenchus, Ditylenchus dipsaci y otras especies de Ditylenchus; nematodos de Punzón, especies Dolichodorus; nematodos de Espiral, Helicotylenchus multicinctus y otras especies de Helicotylenchus; nematodos de envoltura y enboltoide, especies Hemicycliophora y especies de Hemicriconemoides; especies de Hirshmanniella; nematodos de lanza, especies de Hoploaimus; nematodos de nudo de raíz falsa, especies de Nacobbus; nematodos de aguja, Longidorus elongatus y otras especies de Longidorus; nematodos de lesión, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvatus, Pratylenchus goodeyi y otras especies de Pratylenchus; nematodos cabadores, Radopholus similis y otras especies de Radopholus; nematodos Reniformes, Rotylenchus robustus y otras especies de Rotylenchus; especies de Scutellonema; nematodos de raíz rechoncha, Trichodorus primitivus y otras especies de Trichodorus, especies de Paratrichodorus; nematodos de atrofia, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius y otras especies de Tylenchorhynchus; nematodos de cítricos, especies de Tylenchulus; nematodos Dager, especies Xiphinema; y otras especies de nematodos parásitos de planta.
- 30
- 35
- 40
- 45 Las formulaciones y preparaciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a cualquiera y a todas las etapas de desarrollo de las plagas tales como huevos, larvas, pupa, y adultos. Las plagas se pueden controlar al poner en contacto la plaga objetivo, su suministro de alimento, hábitat, almácigo o su locus con una cantidad pesticidamente efectiva de las formulaciones de la invención y preparaciones. "Locus" significa planta, material de propagación de planta (preferiblemente semilla), suelo, área, material o ambiente en el cual la plaga crece, o puede crecer.
- 50 En general, "cantidad pesticidamente efectiva" significa la cantidad de las formulaciones de la invención y las preparaciones necesarias para lograr un efecto observable en el crecimiento, incluyendo los efectos de necrosis, muerte, retardación, prevención, y remoción, destrucción, o disminución de otra manera de la ocurrencia y la actividad de la plaga animal. La cantidad pesticidamente efectiva puede variar de varias formulaciones y preparaciones utilizadas en la invención. Una cantidad pesticidamente efectiva de las formulaciones y preparaciones

también variará de acuerdo con las condiciones prevalentes tales como el efecto pesticida deseado, y la duración, el clima, las especies objetivo, el locus, el modo de aplicación, y similares.

5 Las formulaciones y las preparaciones de la invención se emplean al tratar la plaga animal o las plantas, los materiales de propagación de planta (preferiblemente semilla), los materiales o suelo a ser protegido del ataque pesticida con una cantidad pesticidamente efectiva de los compuestos activos. La aplicación se puede llevar a cabo tanto antes como después de la infección de los materiales, las plantas o los materiales de propagación de plantas (preferiblemente semillas) por las plagas.

10 Preferiblemente, las formulaciones y las preparaciones de la invención se emplean al tratar las plagas de animales o las plantas y el suelo a ser protegidos del ataque pesticida por vía de aplicación foliar con una cantidad pesticidamente efectiva de los compuestos activos. Además, la aplicación se puede llevar a cabo tanto antes como después de la infección de las plantas y las plagas.

15 En el método para combatir las plagas de animales (insectos, ácaros o nematodos), las tasas de aplicación de las formulaciones y preparaciones de acuerdo con la invención dependen de la intensidad de la infestación por las plagas, sobre la fase de desarrollo de las plantas, sobre las condiciones climáticas en el sitio de aplicación, sobre el método de aplicación, sobre si se utiliza un derivado I de piripropeno solamente o en combinación con compuestos adicionalmente activos y sobre el efecto deseado. En general, la tasa de aplicación está en el rango de 0.1 g/ha a 10000 g/ha, preferiblemente 1 g/ha a 5000 g/ha, más preferiblemente de 20 a 1000 g/ha, más preferiblemente de 10 a 750 g/ha, en particular de 20 a 500 g/ha del compuesto activo total.

20 En el contexto de la presente invención, el termino planta se refiere a una planta completa, a una parte de la planta o el material de propagación de la planta.

25 Las plantas y también el material de propagación de dichas plantas, que se pueden tratar con las formulación y preparaciones de la invención incluyen todas las plantas genéticamente modificadas o las plantas transgénicas, por ejemplo, cultivos que toleran la acción de los herbicidas o funguicidas o insecticidas debido a la reproducción, incluyendo métodos de ingeniería genética o plantas que tienen características modificadas en comparación con las plantas existentes, que se pueden generar por ejemplo por métodos de reproducción tradicionales y/o la generación de mutantes o por procesos recombinantes.

30 Por ejemplo, las formulaciones y preparaciones de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar (como tratamiento de semilla, tratamiento de roseado, en surco o mediante otros medios) también a las plantas que se han modificado por reproducción, muta génesis (http://www.bio.org/speeches/pubs/er/agri_products.asp). Las plantas genéticamente modificadas son plantas, cuyo material genético obtenido por reproducción cruzada, mutaciones o recombinación natural. Típicamente, se han integrado uno o más genes en el material genético de una planta genéticamente modificada con el fin de mejorar ciertas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen pero no están limitadas a modificación postraduccional de blanco de él o las proteínas, pligo o polipéptidos por ejemplo mediante glicosilación o adiciones de polímero tales como porciones preniladas, acetiladas o farnesiladas o porciones PEG.

35 Las plantas que se han modificado por reproducción, mutagénesis o ingeniera genética, por ejemplo, se han hecho tolerantes a aplicaciones de clases específicas de herbicidas, tales como inhibidores de hidroxifenilpiruvato dioxigenasa (HPPD) inhibidores de acetolactato sintasa (ALS), tales como sulfonil ureas (ver, por ejemplo, US 6,222,100 , WO 01/82685 , WO 00/26390 , WO 97/41218 , WO 98/02526 , WO 98/02527 , WO 04/106529 , WO 40 05/20673 , WO 03/14357 , WO 03/13225 , WO 03/14356 , WO 04/16073) o imidazolininas (ver, por ejemplo, US 6,222,100 , WO 01/82685 , WO 00/026390 , WO 97/41218 , WO 98/002526 , WO 98/02527 , WO 04/106529 , WO 05/20673 , WO 03/014357 , WO 03/13225 , WO 03/14356 , WO 04/16073); inhibidores de enolpiruvilshikimato-3-fosfatasa sintasa (EPSPS), tales como glifosato (ver, por ejemplo, WO 92/00377); inhibidores de la glutamina sintetasa (GS), tales como glufosinato (ver, por ejemplo, EP-A 242 236 , EP-A 242 246) o herbicidas oxinil (ver, por ejemplo, documento U.S 5,559,024) como resultado de los métodos convencionales de reproducción o de ingeniería genética. Varias plantas cultivadas se han hecho tolerantes a los herbicidas mediante métodos convencionales de reproducción (mutagénesis), por ejemplo, colza de verano de Clearfield® (Canola, BASF SE, Alemania) que es tolerante a imidazolinonas, por ejemplo, y imazamox. Los métodos de ingeniería genética se han utilizado para hacer las plantas cultivadas tales como el frijol de soya, el algodón, el maíz, la remolacha y la colza, tolerantes a herbicidas tales como el glifosato y el glufosinato, algunos de los cuales están comercialmente disponibles bajo los nombres comerciales RoundupReady® (tolerante al glifosato, Monsanto, U.S.A) y LibertyLink® (tolerante al glufosinato, Bayer CropScience, Alemania).

55 Adicionalmente, las plantas también están cubiertas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas e insecticidas, especialmente aquellas conocidas de los géneros de bacterias Bacillus, particularmente del Bacillus turingiensis, tales como la δ -endotoxinas, por ejemplo, CrIIA(b), CrIIA(c), CrIIF, CryIF(a2), CrIIA(b), CrIIIA, CrIIIB(b1) o Cri9c, proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas o bacterias que colonizan nematodos, por ejemplo, Fotorhabdus spp. o

Xenorhabdus spp.; las toxinas producidas por animales, tales como las toxinas de escorpión, las toxinas de arácnidos, las toxinas de avispa, y otras neurotoxinas específicas de insectos; las toxinas producidas por hongos, tales como las toxinas de Streptomicete, las lectinas de arácnidos, tales como las lectinas de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasa, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, patatin, cistatin o inhibidores de papaina; proteínas inactivantes del ribosoma (RIP) tales como ricina, RIP del maíz, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo esteroides, tales como la oxidasa 3-hidroxi-esteroide, la ecdisteroid-IDP-glicosil-transferasa, las oxidasas de colesterol, los inhibidores de ecdisona o la HMG-CoA-reductasa; los bloqueadores del canal de ion, tales como los bloqueadores de los canales de sodio o calcio; la estearasa de la hormona juvenil; los receptores de hormona diuréticos (receptores helicokinina); estilben sintetasa, bibencil sintasa, quitinasas o glucanasas; en el contexto de la presente invención estas proteínas insecticidas o toxinas se deben entender expresamente también como pretoxinas, proteínas híbridas, truncadas o proteínas modificadas de otra manera. Las proteínas híbridas se caracterizan mediante una nueva combinación de los dominios de proteína, (ver, por ejemplo, WO 02/015701). Ejemplos adicionales de tales toxinas o de plantas genéticamente modificadas capaces de sintetizar tales toxinas se describen, por ejemplo, en la EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para producir tales plantas genéticamente modificadas son generalmente conocidos por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones anteriormente mencionadas. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas genéticamente modificadas le imparten a las plantas producir esta tolerancia en las proteínas a plagas dañinas de todos los grupos taxonómicos de artrópodos, especialmente a los escarabajos (Coleóptera), los insectos de dos alas (Diptera), y las polillas (Lepidoptera) y a los nematodos (Nematoda). Las plantas modificadas genéticamente capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas son, por ejemplo, descritas en las publicaciones mencionadas anteriormente, y algunas de las cuales están comercialmente disponibles tales como, YieldGard® (cultivadores de maíz que producen las toxinas cry 1Ab y YieldGard® Plus(cultivadores de maíz que producen las toxinas Cry1Ab y Cry3Bb1) Starlink® (cultivadores de maíz que producen la toxina Cry9c), Herculex® RW (cultivadores de maíz que producen el Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfinotricin-N-Acetil transferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (cultivadores de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® I (Cultivadores de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® II (cultivadores de algodón que producen las toxinas Cry1Ac y Cry2Ab2); VIPCOT® (cultivadores de algodón que producen una toxina VIP); NewLeaf® (cultivadores de papa que producen la toxina Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo, Agrisure® CB) y Bt176 de Singenta Seeds SAS, Francia (cultivadores de algodón que producen la toxina Cry1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Singenta Seeds SAS, Francia (cultivadores maíz que producen una versión modificada de la toxina Cry3A, consultar WO 03/018810), MON 863 de Monsanto Europa S.A., Bélgica (cultivadores maíz que producen la toxina Cry3Bb1), el IPC 531 de Monsanto Europa S.A., Bélgica (cultivadores algodón que producen una versión modificada de la toxina Cry1Ac) y1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (cultivadores maíz que producen la toxina Cry1F y la enzima PAT).

Adicionalmente, las plantas que están cubiertas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para incrementar la resistencia o la tolerancia a aquellas plantas a bacterias, virus y patógenos fúngos. Ejemplos de tales proteínas son las así llamadas "proteínas relacionadas con patogénesis" (proteínas PR, ver, por ejemplo, EP-A 392 225), los genes resistentes a enfermedad de plantas (por ejemplo, los cultivadores de papa, que expresan genes de resistentes que actúan contra la Fitoptora infestas derivadas de la papa silvestre mexicana Solanum bulbocastanum) o T4-lisozim (por ejemplo, cultivadores de papa capaces de sintetizar estas proteínas con una resistencia creciente contra bacterias tales como la de Erwinia amilvora). Los métodos para producir tales plantas genéticamente modificadas son generalmente conocidas por la persona experta en la técnica y se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas anteriormente.

Adicionalmente, las plantas que también están cubiertas mediante el uso de técnicas de ADN recombinante capaces de sintetizar una o más proteínas para incrementar la productividad (por ejemplo producción de biomasa, rendimiento de grano, contenido de almidón, contenido de aceite o contenido de proteína, la tolerancia a la sequía, salinidad u otros factores ambientales limitantes del crecimiento, o la tolerancia a las plagas y a los hongos, bacteria o patógenos virales de aquellas plantas.

Adicionalmente, las plantas que también están cubiertas que contienen mediante el uso de tecinas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido o nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la nutrición humana o animal, por ejemplo, cultivos de aceite que producen ácidos grasos omega 3 de cadena larga que promueven la salud o ácidos grasos omega 9 insaturados (por ejemplo colza Nexera®, DOW Agro Sciences, Canadá).

Adicionalmente, las plantas están también cubiertas que contiene mediante el uso de técnicas de ADN recombinante una cantidad modificada de sustancias de contenido de nuevas sustancias de contenido, específicamente para mejorar la producción de materia prima, por ejemplo, papas que producen cantidades crecientes de amilopectina (por ejemplo, papa Amflora®, BASF SE, Alemania)

Las formulaciones y las preparaciones de la invención son efectivas a través tanto del contacto (vía suelo, vidrio, pared, malla de lecho, tapete, partes de plantas o partes de animales) y la ingestión (cebo, o parte de planta) y a través de la trofalaxis y transferencia.

5 Los métodos de aplicación preferidos están en cuerpos de agua, por vía del suelo, grietas y hendeduras, pasturas, pilas de excremento, cloacas, en el agua, sobre el piso, pared, o mediante la aplicación de roseado perimetral y cebo.

10 Los métodos para controlar las enfermedades infecciosas transmitidas por insectos no Fitopatógenos (por ejemplo, la malaria, dengue y la fiebre amarilla, la filiaris linfática, y la leishmaniasis) con las formulaciones de la invención y sus respectivas preparaciones o composiciones también comprenden tratar superficies de cabañas y casas, roseado del aire y la impregnación de cortinas, tiendas, ítems de prendas, mallas de lecho, trampas del mosquito tse-tse o similares. Las composiciones insecticidas para aplicaciones a fibras, telas, bienes tejidos, no tejidos, material de mallas o láminas y lonas comprenden preferiblemente una composición que incluye una formulación de la invención, opcionalmente un repelente, y al menos un ligador.

15 Las formulaciones y las preparaciones de la invención se pueden utilizar para proteger materiales de madera tales como árboles, cercas de madera, durmientes, etc. y construcciones tales como casas, cobertizos, fábricas, pero también materiales de construcción, muebles, cueros, fibras, artículos de vinilo, alambres eléctricos y cables etc., de hormigas y/o termitas, y para controlar el daño hormigas y termitas en cultivos o en el ser humano (por ejemplo cuando las plagas invaden las casas o las instalaciones públicas).

20 En el caso del tratamiento del suelo o la aplicación a lugares o nidos en que se encuentran las plagas, la cantidad de compuesto activo varía desde 0.0001 a 500 g por 100 m², preferiblemente desde 0.001 a 20g por 100 m².

Las tasas de aplicación de costumbre de la protección de materiales son, por ejemplo, de 0.01g a 1000 g de compuesto activo por m² de material tratado, deseablemente de 0.1g a 50 g por m².

25 La invención además se relaciona con métodos para la protección de material de propagación de planta, denominados aquí también métodos para el tratamiento de semilla cuyos métodos comprenden poner en contacto el material de propagación de planta con una formulación o preparación de la invención o una composición derivada de la misma en cantidades pesticidamente efectivas. Los métodos para tratamiento de semilla comprenden todos los métodos adecuados conocidos por la persona experta en la técnica para tratar semillas, tales como, como por ejemplo, revestir semillas, recubrir semillas, embeber semillas, recubrir con película semillas, recubrir con multicapa semillas, incrustar en las semillas, empapado de semilla, empolvado de semilla y descascarado de semilla.

30 Las formulaciones y preparaciones de la invención se pueden utilizar como estandar para el tratamiento de semillas. Alternativamente, las formulaciones y preparaciones de la invención se pueden convertir en composiciones para el tratamiento de semillas utilizando los métodos conocidos por la persona experta, por ejemplo, al agregar auxiliares tales como colorantes, agentes de pegajosidad o ligadores.

35 En una primera realización del tratamiento de semillas de acuerdo con la invención, la semilla, es decir, el producto vegetal capaz de propagación, destinado a cosecha, se trata con una formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma. Aquí, el término semilla comprende semillas o partes de planta capaces de propagación de cualquier tipo, incluyendo semillas, granos de semilla, partes de semillas, plántulas, raíces de plántulas, arbolitos, brotes, frutas, tubérculos, granos de cereal, cortes y similares, en particular granos y semillas.

40 Alternativamente, la semilla también se puede tratar con la formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma, durante la cosecha. En una realización adicional del tratamiento de semilla o del tratamiento del suelo de acuerdo con la invención, los surcos se tratan con la formulación o preparación de la invención, o una composición derivada de la misma, antes o después de la cosecha de la semilla.

En una realización preferida de la invención, las formulaciones o preparaciones de la invención se utilizan para la protección de semillas, raíces de plántulas o brotes, preferiblemente semillas.

45 Las semillas que se han tratado de acuerdo con la invención se distinguen por propiedades ventajosas en comparación con las semillas tratadas de manera convencional y por lo tanto también forman parte de la materia objeto de la presente solicitud. Las semillas tratadas de esta manera comprenden la formulación de la invención generalmente en una cantidad de desde 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla, preferiblemente 0.1 g a 1 kg por 100 kg de semilla.

50 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención:

Ejemplos

ES 2 575 503 T3

Materiales de partida:

Insecticida A:	Derivado de piriropeno de formula I.
Solvente A:	Solvente de hidrocarburo aromático-Aromatic® 200 ND (ExxonMobil).
Adyuvante A:	Alcohol graso alcoxilado- Plurafac® LF 1300 (BASF), líquido a temperatura ambiente, polvo de humectación mediante inmersión: >300 s (de acuerdo al DIN 1772 a 1 g/L in 2 g/l de carbonato de sodio a 23°C), contenido de agua 5-10 % en peso, tensión superficial: ca. 32 mN/m (de acuerdo al DIN 14370 at 1 g/L at 23°C).
Surfactante Aniónico A:	Dodecibenzenosulfonato (un surfactante Aniónico)-Witconate™ P-1220EH (AkzoNobel).
Surfactante Aniónico B:	Dodecibenzenosulfonato (un surfactante Aniónico)- Calsogen® EH (de Clariant).
Surfactante No iónico A	Aceite de ricino etoxilado (un surfactante no iónico S)- Emulpon™ CO-550 (de AkzoNobel).
Surfactante No iónico B:	Aceite de ricino etoxilado (un surfactante no iónico S)- Wettol® EM31 (BASF).
Copolímero de bloque A:	Oxido de propileno n-butoxilado/ copolímero de bloque de óxido de etileno (copolímero de bloque no iónico P con un valor HLB de 17-Atlas G 5000 (Croda)
Ajustador de pH A:	N, N, N', N'-tetraquis (2-hidroxipropil) etileno diamina- Quadrol® (BASF).

Ejemplo 1 (Comparativo):

- 5 Una solución del insecticida A (derivado de piriropeno I) en el solvente A se preparó al agregar lentamente 4.98 parte en peso del insecticida A a 63.92 partes bien agitadas en peso del solvente A a temperatura ambiente. Típicamente toma de 1 a 3 horas para completar la disolución dependiendo de la velocidad de adición del insecticida A y del modo de agitación. Después de que se ha continuado la agitación durante aproximadamente 12 horas adicionales la solución limpia comienza a volverse turbia, indicando la precipitación de los cristales de solvato del solvente A del insecticida A. El análisis de microscopía confirmó que la precipitación era de hecho cristalina.

Ejemplo 2:

- 10 Cuatro soluciones de 2-heptanona en el solvente A se prepararon al mezclar una parte en peso de 2-heptanona con 2, 4, 6 y 8 parte en peso, respectivamente, del solvente A. luego el insecticida A se disolvió en cada una de estas soluciones al agregar lentamente 4.98 partes en peso del insecticida A a 63.92 partes bien agitadas en peso de la respectiva solución a temperatura ambiente. Típicamente tomo de 1 a 3 horas para la disolución completa. Después el insecticida A se disolvió completamente, cada una de las cuatro muestras se sembró con los cristales de solvato del solvente A del insecticida A preparado en el Ejemplo 1. Entonces, las cuatro muestras se mantuvieron a 22°C
- 15 durante un mes y posteriormente se inspeccionaron visualmente en busca de crecimiento de cristales de solvato. En la muestras con 2-heptanona a proporciones del solvente A de 1:2 y 1:4 no se observó crecimiento del cristal, mientras que se detectó crecimiento de cristal en las muestras con proporciones de 1:6 y 1:8.

Ejemplos de formulación:

Ejemplos 3 y 4:

- 20 La formulación de los Ejemplos 3 y 4 de acuerdo con la invención se lista en la Tabla 1. La Tabla 1 muestra los ingredientes y sus cantidades utilizadas para la preparación de estas formulaciones. Las preparaciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente como sigue:

- 25 El surfactante Aniónico indicado y el surfactante no iónico fueron inicialmente mezclados con el solvente A o una mezcla de solvente A y 2-heptanona en un recipiente con agitación. Después de completar la disolución de ambos surfactantes el insecticida A se agregó lentamente con buena agitación. La agitación se continuó hasta que se

obtuvo una solución clara. Posteriormente, los ingredientes restantes, el adyuvante A, el copolímero de bloque A y el ajustador de pH A se agregaron a la solución con agitación hasta que se formó una solución homogénea.

Tabla 1: Ejemplos de formulación (los valores numéricos son proporciones en % en peso)

Ejemplo	3	4
Insecticida A	4.98	4.98
Solvente A	63.92	45.92
2-heptanona	-	18
Surfactante Aniónico A	6	-
Surfactante Aniónico B	-	6
Surfactante no iónico A	4	-
Surfactante no iónico B	-	4
Adyuvante A	19.9	19.9
Copolímero de bloque A	1	1
Ajustador de pH A	0.2	0.2
Total	100	100

5 II. Las pruebas de estabilidad de estas formulaciones.

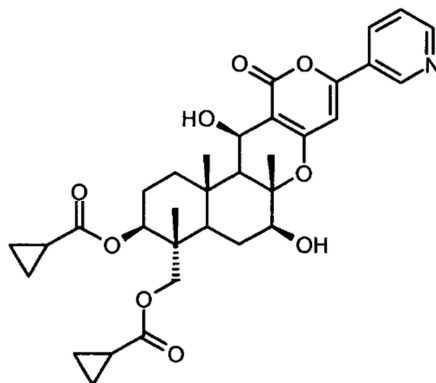
10 La estabilidad de almacenamiento de la formulación del Ejemplo 3 se examinó al sembrar las tres muestras de la formulación con los cristales de solvato del solvente A del insecticida A preparados en el Ejemplo 1, y luego se mantuvo una muestra a temperatura ambiente (22°C) otra a -20°C y se sometió una tercera muestra a temperaturas cíclicas entre -10°C y 10°C cada 48 horas. Después de almacenar la muestra de esta manera durante un mes se observó solo un poco crecimiento de cristal del solvato en la muestra almacenada a 22°C. Las otras dos muestras no mostraron ningún crecimiento de cristal.

15 La estabilidad de almacenamiento de la formulación del ejemplo 4 se examinó al sembrar 3 muestras de la formulación con tanto insecticida A en polvo como cristales del solvato A solvente del insecticida A preparados en el Ejemplo 1, y luego manteniendo una muestra a temperatura ambiente (22°C), otra a -20°C y sometiendo la tercera muestra a temperatura cíclica entre -10°C y 10°C cada 48 horas. Después del almacenamiento de la muestra de esta manera durante un mes no se pudo detectar crecimiento de cristal en ninguna de las tres muestras.

20 Los resultados de la prueba de estabilidad demuestran que las formulaciones de la invención comprenden un surfactante no iónico S son ya muy estables en almacenamiento a diferente regímenes de temperatura. Sin embargo, las formulaciones de la invención que además también comprenden cetona C₆-C₁₀ mostraron tener aun mayor estabilidad en razón a que no se pudo observar tendencia a crecimiento de cristal aún después de prolongados periodos de almacenamiento a temperatura ambiente, muy baja temperatura (-20°C) o temperatura cíclicas entre -10°C y 10°C.

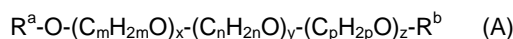
REIVINDICACIONES

1. Una formulación concentrada líquida que comprende
 - a) 0.5 a 30% en peso, con base en el peso total de la formulación, de un compuesto de Fórmula I;



Fórmula (I)

- 5 b) 20 a 80% en peso, con base en el peso total de la formulación, de un solvente de hidrocarburo aromático o de una mezcla de solvente de hidrocarburo aromático,
- c) 10 a 50% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxilado de fórmula (A)



- 10 en la cual
 - R^a representa alquilo C₈-C₃₆, alqueniilo C₈-C₃₆ o una mezcla de los mismos;
 - R^b representa H o alquilo C₁-C₁₂;
 - m, n, p representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 16;
 - x, y, z representan, independientemente uno del otro, un número de 0 a 50; y

- 15 x+y+z corresponden a un valor de 2 a 50, que comprenden además

- d) Al menos un surfactante aniónico, y
- e) Al menos un surfactante no iónico S que se selecciona del grupo que consiste de polialcoxilato C₂-C₃ de triglicéridos de ácido graso hidroxilado C₁₀-C₂₂ y polialcoxilato C₂-C₃ de mono o diglicéridos de ácido graso C₁₀-C₂₂

- 20 2. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante no iónico S se selecciona del grupo que consiste de polietoxilatos de triglicéridos de ácido hidroxigraso C₁₂-C₂₂ y polietoxilatos de mono o diglicéridos de ácido graso C₁₂-C₂₂

3. La formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el surfactante no iónico S es etoxilato de aceite de ricino.

- 25 4. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el grado promedio de alcoxilación en el surfactante no iónico S es de 20 a 70.

5. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el surfactante aniónico se selecciona del grupo que consiste de alquilarilsulfonatos C₁-C₂₂, sulfatos de alquifenoles C₄-C₂₂ etoxilados, fosfatos de alquifenoles C₄-C₂₂ etoxilados, fosfatos de poliarilfenoles etoxilados y sulfatos de poliarilfenoles etoxilados.

- 30

6. La formulación de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el surfactante aniónico se selecciona del grupo que consiste de sulfonatos de alquilbenceno C₈-C₂₀
7. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la fórmula cumple al menos una de las siguientes condiciones
- 5 - R^a en la formula (A) representa un alquilo C₁₄-C₃₆ lineal, alqueno C₁₄-C₃₆ o una mezcla de los mismos;
- Las variables m, n, p en la formula (A) representan, independientemente uno del otro, un entero de 2 a 5;
- La suma de x+y+z de las variables x, y y z en la formula (A) corresponden a un valor de 5 a 50, en particular 10 a 30.
- 10 8. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una cetona que tiene 6 a 10 átomos de carbono.
- 15 9. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un copolímero de bloque no iónico P que comprende al menos una porción de óxido de polietileno PEO y al menos una porción de poliéter PAO que consiste de unidades repetidas derivadas de óxidos de alqueno C₃-C₆ y/o óxido de estireno, en donde el copolímero de bloque P no tiene grupos alquilo o alqueno con más de 6 átomos de carbono.
10. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un al menos ajustador de pH, que es una amina orgánica que contiene al menos un grupo amino terciario.
11. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:
- a) 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación, del compuesto de Formula I.
- 20 b) 30 a 70% en peso, con base en el peso total de la formulación, de un solvente de hidrocarburo aromático o de una mezcla de solvente de hidrocarburo aromático,
- c) 10 a 40% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un alcohol alifático alcoxlado de formula (A)
- d) 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un surfactante aniónico.
- 25 e) 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos un surfactante no iónico S,
- f) Opcionalmente 5 a 30% en peso, con base en el peso total de la formulación, de al menos una cetona que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y
- 30 g) Opcionalmente 0.5 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación, al menos un copolímero de bloque no iónico P, que comprende al menos una porción de óxido de polietileno PEO y al menos una porción de poliéter PAO que consiste de unidades repetidas derivadas de óxido de alqueno C₃-C₆ y/o óxido de estireno, donde el copolímero de bloque P no tiene grupos alquilo o alqueno con más de 6 átomos de carbono,
- Donde la cantidad total de componentes a), b), c), d), e) y, si están presentes, los componentes f) y g) agregan hasta al menos 90% en peso de la cantidad total de la formulación.
- 35 12. La formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es una formulación no acuosa.
13. Una preparación lista para usar acuosa obtenida al diluir la formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con agua.
- 40 14. Un método para proteger plantas provenientes del ataque o infestación mediante plagas de invertebrados que comprende poner en contacto la planta, o el suelo o el agua en la cual está creciendo la planta, con una formulación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o con una preparación lista para utilizar de acuerdo con la reivindicación 13 en cantidades pesticidamente efectivas.
15. Un método para la protección de un material de propagación de planta contra plagas de invertebrados que comprende poner en contacto el material de propagación de planta con una formulación de acuerdo a una

cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 con una preparación lista para ser utilizada de acuerdo con la reivindicación 13 en cantidades pesticidamente efectivas.

16. Semilla, que comprende la formulación de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

5 17. Uso no terapéutico de una formulación de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o una preparación lista para ser utilizada de acuerdo con la reivindicación 13 para combatir o controlar plagas de invertebrados.

18. Uso de una formulación de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o a una preparación lista para ser utilizada de acuerdo a la reivindicación 13 para proteger plantas en crecimiento del ataque o infestación de plagas de invertebrados.