



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 636 915

61 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01) A01N 25/10 (2006.01) A01N 43/40 (2006.01) A01N 43/54 (2006.01) A01N 43/56 (2006.01) A01N 43/653 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 22.03.2013 PCT/EP2013/056060

(87) Fecha y número de publicación internacional: 10.10.2013 WO13149856

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.03.2013 E 13714238 (6)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 10.05.2017 EP 2833716

(54) Título: Agroformulación que comprende un copolímero de una amida, poli((met)acrilato de alquilenglicol) y (met)acrilato de alquilo

30 Prioridad:

04.04.2012 US 201261619954 P 04.04.2012 EP 12163168

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 10.10.2017 (73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MERTOGLU, MURAT; HARTNAGEL, KRISTINE; CETINKAYA, MURAT; GUTZLER, RAINER; ANNAWALD, NATASCHA y NGUYEN-KIM, SON

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

#### Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

#### **DESCRIPCIÓN**

Agroformulación que comprende un copolímero de una amida, poli((met)acrilato de alquilenglicol) y (met)acrilato de alquilo

- La presente invención proporciona una composición que comprende un pesticida y un copolímero, que contiene en forma polimerizada una amida (el monómero A) que contiene N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o N-vinil-2-piperidona; un poli((met)acrilato de alquilenglicol C<sub>2-6</sub>) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub> (el monómero B); y un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (el monómero C). Además, proporciona un procedimiento para preparar dicha composición poniendo en contacto el pesticida y el copolímero; un método para controlar el crecimiento de hongos fitopatógenos y/o plantas no deseadas y/o la infestación por ácaros o insectos no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que se hace que actúe dicha composición sobre las plagas respectivas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas de cultivo y/o su hábitat; y un material de propagación vegetal que comprende dicha composición. Las combinaciones de características preferidas con otras características preferidas están englobadas por la presente invención.
- La estabilización de pesticidas, en particular de los insolubles en agua, en formulaciones agroquímicas es difícil. En formulaciones líquidas en particular, los pesticidas tienden a cristalizar, especialmente a bajas temperaturas. También resulta arduo formular altas concentraciones de pesticidas insolubles en agua. Muchas veces, los inhibidores de la cristalización requeridos son solubles en las formulaciones sólo a bajas concentraciones. Fue un objeto de la presente invención resolver estos inconvenientes.
- El documento WO 2011/121477 se refiere a un uso de un polímero de injerto que comprende N-vinil-lactama, éster vinílico y un poliéter para aumentar la actividad de un pesticida.
  - El documento WO 2011/003240 se refiere a una formulación que comprende un terpolímero y una sustancia activa, en la que el terpolímero comprende segmentos de cadena principal, cadenas colgantes hidrófobas y cadenas colgantes hidrófilas.
- El documento US 4 036 814 se refiere a un material copolimérico de hidrogel ligeramente reticulado con una absorción de solución salina fisiológica.
  - El documento WO 2009/040248 se refiere a un uso de un copolímero para aumentar la sistemicidad de un pesticida.
  - El documento WO 2010/063672 se refiere a un método para producir copolímeros al azar obtenido por radicales con ácido sulfónico insaturado olefínico, otros monómeros insaturados olefínicos, y un iniciador en una mezcla de disolventes que comprende agua o un disolvente orgánico soluble en agua.
- Se ha logrado el objeto por medio de una composición que comprende un pesticida y un copolímero, que contiene en forma polimerizada una amida (el monómero A) que contiene N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o N-vinil-2-piperidona; un poli((met)acrilato de alquilenglicol  $C_{2-6}$ ) terminado en monoalquilo  $C_{1-22}$  (el monómero B); y un (met)acrilato de alquilo  $C_1$ - $C_8$  (el monómero C).
- La amida (el monómero A) comprende N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o N-vinil-2-piperidona. Se prefieren más N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, o mezclas de las mismas. Se prefiere particularmente N-vinilpirrolidona ("VP").
  - Más preferiblemente, el monómero A comprende N-vinilpirrolidona y opcionalmente una N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acrilamida. En particular, el monómero A comprende N-vinilpirrolidona y una N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acrilamida.
- N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acrilamidas adecuadas son N-metil-acrilamida, N-etil-acrilamida, N-n-propil-acrilamida, N-iso-propil-acrilamida, N-n-butil-acrilamida, N-n-butil-acrilamida, N-n-pentil-acrilamida, N-n-hexil-acrilamida, y mezclas de las mismas. Se prefieren N-alquil C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-acrilamida, y más preferiblemente N-alquil C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-acrilamidas, en las que la más preferida es N-terc-butil-acrilamida.
- Monómeros B son poli((met)acrilato de alquilenglicol C<sub>2-6</sub>) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub>. Monómeros B preferidos son poli((met)acrilato de alquilenglicol C<sub>2-4</sub>) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub>. Monómeros B especialmente preferidos son poli((met)acrilato de alquilenglicol) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub>. El monómero B comprende habitualmente de 2 a 60 unidades, preferiblemente de 3 a 35 unidades del alquilenglicol.
  - El término "alquilo" en poli((met)acrilato de alquilenglicol  $C_{2-6}$ ) terminado en monoalquilo  $C_{1-22}$  indica habitualmente grupos alquilo saturados, lineales o ramificados. Habitualmente estos grupos alquilo carecen de grupos funcionales, tales como grupos arilo, grupos halógeno o dobles o triples enlaces.

(Met)acrilatos de alquilo  $C_1$ - $C_8$  adecuados (el monómero C) son los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico de alcanoles  $C_1$ - $C_8$ , tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de los mismos. Un monómero C preferido es metacrilato de metilo.

- El copolímero puede contener monómeros adicionales (el monómero D). Es adecuado cualquier monómero que sea polimerizable con los monómeros A, B y C, tal como monómeros etilénicamente insaturados. En otra forma, el copolímero contiene menos del 15% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso, y en particular no contiene monómero D, que comprende un grupo ácido sulfónico, tal como ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS).
- Preferiblemente, el copolímero es soluble en disolventes orgánicos (por ejemplo, N,N-dimetildodecanamida) a 20°C a una concentración de 10 g/l, preferiblemente incluso a 50 g/l. El copolímero está presente preferiblemente en forma disuelta en la composición.
- El copolímero puede contener al menos el 20% en peso, preferiblemente al menos el 25% en peso, y en particular al menos el 30% en peso del monómero A, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero puede contener hasta el 95% en peso, preferiblemente hasta el 90% en peso, y en particular hasta el 85% en peso del monómero A, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero puede contener al menos el 1% en peso, preferiblemente al menos el 4% en peso, y en particular al menos el 8% en peso del monómero B, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero puede contener hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 40% en peso, y en particular hasta el 35% en peso del monómero B, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero puede contener al menos el 1% en peso, preferiblemente al menos el 5% en peso, y en particular al menos el 8% en peso del monómero C, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero puede contener hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 40% en peso, y en particular hasta el 35% en peso del monómero C, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero puede contener hasta el 15% en peso, preferiblemente hasta el 10% en peso, y en particular hasta el 2% en peso del monómero D, basado en la cantidad total de monómeros. En otra forma, el copolímero carece esencialmente de monómero D.

Habitualmente, la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%.

La suma de los monómeros A y C es habitualmente de al menos el 40% en peso, preferiblemente al menos el 50, y en particular al menos el 55% en peso, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero puede contener al menos el 25% en peso del monómero A, al menos el 1% en peso del monómero B, al menos el 5% en peso del monómero C, en el que la suma de los monómeros A y B es de al menos el 55% en peso, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero puede contener

20

35 del 25 al 85% en peso del monómero A,

del 1 al 40% en peso del monómero B,

del 5 al 50% en peso del monómero C, y

hasta el 15% en peso de monómeros adicionales D,

en el que la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%.

40 Preferiblemente, el copolímero contiene

del 30 al 85% en peso del monómero A,

del 5 al 35% en peso del monómero B,

del 8 al 35% en peso del monómero C, y

hasta el 10% en peso de monómeros adicionales D,

en el que la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%.

En una forma incluso más preferida, el copolímero contiene

del 50 al 85% en peso del monómero A, que comprende N-vinilpirrolidona y N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acrilamida,

5 del 5 al 15% en peso del monómero B,

del 8 al 35% en peso del monómero C, y

hasta el 10% en peso de monómeros adicionales D,

en el que la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%.

En otra forma incluso más preferida, el copolímero contiene

del 25 al 45% en peso del monómero A, que comprende N-vinilpirrolidona,

del 5 al 35% en peso del monómero B,

25

30

35

40

del 30 al 65% en peso del monómero C, y

hasta el 10% en peso de monómeros adicionales D,

en el que la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%.

Los copolímeros tienen generalmente un peso molar promedio  $M_w$  en el intervalo de desde 1000 hasta 100.000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 50.000 g/mol, más preferiblemente de 2000 a 30.000 g/mol. El peso molar promedio  $M_N$  está generalmente en el intervalo de desde 1000 hasta 50.000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 15.000 g/mol, más particularmente de 2000 a 8000 g/mol.

La proporción de los monómeros A-D en el copolímero es habitualmente de al menos el 85% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso, más particularmente al menos el 95% en peso, y especialmente al menos el 98% en peso. El copolímero puede comprender opcionalmente moléculas iniciadoras de radicales libres y agentes de transferencia de cadena o reguladores adicionales.

Los copolímeros pueden obtenerse mediante procedimientos de polimerización habituales, tales como polimerización en disolución. Los copolímeros pueden obtenerse preferiblemente mediante polimerización de los monómeros A, B, C y opcionalmente D. Normalmente, el copolímero no es un polímero de injerto. El copolímero es habitualmente un polímero al azar.

El copolímero puede obtenerse preferiblemente mediante polimerización por radicales libres de los monómeros A-D o bien (i) en una mezcla de disolventes que se compone de agua y al menos un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición < 140°C o bien (ii) en uno o más alcoholes puros. Pueden usarse los procedimientos típicos de polimerización por radicales libres o controlada, preferiblemente libres, comprendiendo la mezcla de reacción al menos un iniciador. La mezcla de disolventes se selecciona preferiblemente de tal manera que los monómeros y también el copolímero formado sean solubles. Soluble en este caso, en el sentido de la invención, engloba no sólo una verdadera disolución sino también una dispersión que está tan finamente dividida que no se produce enturbiamiento. La polimerización puede llevarse a cabo como reacción discontinua, en un procedimiento semidiscontinuo o en un procedimiento continuo. La polimerización se lleva a cabo habitualmente en disolución.

Los disolventes orgánicos adecuados para la polimerización incluyen en principio todos los disolventes que tienen un punto de ebullición de menos de 140°C. Se prefieren aquellos disolventes que son miscibles con agua y tienen un punto de ebullición ≤ 120°C. Son disolventes orgánicos particularmente preferidos alcoholes, éteres y nitrilos. Los ejemplos de alcoholes particularmente preferidos incluyen metanol, etanol, n-propanol (1-propanol), isopropanol (2-propanol), n-butanol (1-butanol), sec-butanol (2-butanol), terc-butanol (2-metilpropan-2-ol), 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-metilbutanol, 3-metilbutan-2-ol y 2,2-dimetilpropanol. Son alcoholes especialmente preferidos metanol, etanol, n-propanol (1-propanol) e isopropanol (2-propanol). Se da una preferencia más particular a isopropanol (2-propanol).

Los tiempos de reacción se sitúan generalmente en el intervalo de entre 1 y 48 h, preferiblemente en el intervalo de

desde 2 hasta 24 h, y con preferencia más particular en el intervalo de desde 4 hasta 24 h. El intervalo de temperatura dentro del que puede llevarse a cabo la reacción se extiende generalmente desde 20 hasta 200°C, preferiblemente desde 30 hasta 120°C, y con preferencia más particular desde 40 hasta 90°C.

Como iniciadores para la polimerización por radicales libres, se usan sustancias formadoras de radicales típicas. El iniciador se selecciona preferiblemente del grupo de los compuestos azoicos, los compuestos de peróxido o los compuestos de hidroperóxido. Los ejemplos incluyen peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peróxido de caproílo, hidroperóxido de cumeno, azo-bis(isobutironitrilo), 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo), diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina) y diclorhidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]. Se apreciará que también pueden usarse mezclas de iniciadores.

5

25

30

35

40

45

50

55

60

10 La polidispersidad y el peso molecular del copolímero al azar obtenido por radicales libres pueden ajustarse si se desea a través de la variación de la razón de iniciador/monómero, el tiempo de alimentación de los sustratos, especialmente el tiempo de alimentación de la disolución de iniciador en comparación con el tiempo de alimentación de la(s) disolución/disoluciones monomérica(s), a través de la variación en el contenido en alcohol, más particularmente contenido en isopropanol, de la mezcla de disolventes, y a través de la concentración de 15 polimerización. Si se selecciona una breve alimentación de iniciador y/o un alto contenido en isopropanol (regulador o agente de transferencia de cadena) en la mezcla de disolventes, y/o si se selecciona una baja concentración de polimerización (alta razón de regulador/monómero), las polidispersidades resultantes son generalmente relativamente bajas. A través del uso de agentes de transferencia de cadena o reguladores adicionales del grupo de los mecaptanos, tales como mercaptoetanol, tioglicerol o 1-dodecilmercaptano, es posible, si se desea, lograr una reducción adicional en la polidispersidad del copolímero. Las masas molares M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub> y también la polidispersidad se 20 determinan por medio de cromatografía de exclusión molecular. Agentes de calibración que pueden usarse son conjuntos de calibración de poliestireno o poli(óxido de etileno) comerciales.

El copolímero puede aislarse, si se desea, y someterse a tratamiento final. Se realiza el tratamiento final de manera conocida con la que está familiarizado el experto, como por ejemplo mediante una etapa de filtración previa. Esto hace posible retirar opcionalmente el subproducto de ácido 2-amino-2-metilpropanosulfónico. Si se desea, posteriormente puede eliminarse el disolvente. Los ejemplos de métodos típicos de eliminación del disolvente incluyen secado por pulverización, evaporación a presión reducida, secado por congelación y evaporación a presión atmosférica opcionalmente con temperatura elevada. Los métodos adecuados para el secado incluyen además el secado en un secador de lecho fluidizado. Otra opción es usar la disolución de copolímero que puede obtenerse mediante el procedimiento sin tratamiento final.

El término pesticidas identifica al menos un componente activo seleccionado del grupo de fungicidas, insecticidas, nematicidas, herbicidas, fitoprotectores y/o reguladores del crecimiento. Son pesticidas preferidos los fungicidas, insecticidas, herbicidas y reguladores del crecimiento. Son pesticidas particularmente preferidos los fungicidas. También pueden usarse mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. El experto está familiarizado con tales pesticidas, que pueden encontrarse en, por ejemplo, Pesticide Manual, 15ª ed. (2009), The British Crop Protection Council, Londres. Insecticidas adecuados son insecticidas de las clases de los carbamatos, organofosfatos, insecticidas de organocloro, fenilpirazoles, piretroides, neonicotinoides, espinosinas, avermectinas, milbemicinas, análogos de la hormona juvenil, haluros de alquilo, compuestos de organoestaño, análogos de nereistoxina, benzoilureas, diacilhidrazinas, acaricidas METI, y también insecticidas tales como cloropicrina, pimetrozina, flonicamida, clofentezina, hexitiazox, etoxazol, diafentiuron, propargita, tetradifon, clorfenapir, DNOC, buprofezina, ciromazina, amitraz, hidrametilnon, acequinocilo, fluacripirim, rotenona, o derivados de los mismos. Son fungicidas adecuados los fungicidas de las clases de las dinitroanilinas, alilaminas, anilinopirimidinas, antibióticos, hidrocarburos aromáticos, bencenosulfonamidas, bencimidazoles, bencisotiazoles, benzofenonas, benzotiadiazoles, benzotriazinas, bencilcarbamatos, carbamatos, carboxamidas, amidas carboxílicas, oximas de cianoacetamida, cianoimidazoles, ciclopropanocarboxamidas, dicarboximidas, cloronitrilos. dihidrodioxazinas, dinitrofenilcrotonatos, ditiocarbamatos, ditiolanos, etilfosfonatos, etilaminotiazolcarboxamidas, guanidinas, hidroxi(2-amino)-pirimidinas, hidroxianilidas, imidazoles, imidazolinonas, compuestos inorgánicos, isobenzofuranonas, metoxiacrilatos, metoxicarbamatos, morfolinas, N-fenilcarbamatos, oxazolidindionas, oximinoacetatos, oximinoacetamidas, nucleósidos de peptidilpirimidina, fenilacetamidas, fenilamidas, fenilami fenilureas, fosfonatos, fosforotiolatos, ácidos ftalámicos, ftalimidas, piperazinas, piperidinas, propionamidas, piridazinonas, piridinas, piridinilmetilbenzamidas, pirimidin-aminas, pirimidinas, pirimidinona-hidrazonas, pirroloquinolinonas, quinazolinonas, quinolinas, quinonas, sulfamidas, sulfamoiltriazoles, tiazolcarboxamidas, tiocarbamatos, tiofanatos, tiofenocarboxamidas, toluamidas, compuestos de trifenilestaño, triazinas y triazoles. Son herbicidas adecuados los herbicidas de las clases de las acetamidas, amidas, ariloxifenoxipropionatos, benzamidas, benzofurano, ácidos benzoicos, benzotiadiazinonas, bipiridilio, carbamatos, cloroacetamidas, clorocarboxílicos, ciclohexanodionas, dinitroanilinas, dinitrofenol, difenil éteres, glicinas, imidazolinonas, isoxazoles, isoxazolidinonas, nitrilos, N-fenilftalimidas, oxadiazoles, oxazolidindionas, oxiacetamidas, ácidos fenoxicarboxílicos, fenilcarbamatos, fenilpirazoles, fenilpirazolinas, fenilpiridazinas, ácidos fosfínicos, fosforoamidatos, fosforoditioatos, ftalamatos, pirazoles, piridazinonas, piridinas, ácidos piridincarboxílicos, piridincarboxamidas, pirimidindionas, (tio)benzoatos de pirimidinilo, ácidos quinolincarboxílicos, semicarbazonas, sulfonilaminocarboniltriazolinonas, sulfonilureas, tetrazolinonas, tiadiazoles, tiocarbamatos, triazinas, triazinonas, triazoles, triazolinonas,

triazolocarboxamidas, triazolopirimidinas, tricetonas, uracilos y ureas.

5

20

25

30

35

40

45

50

Son pesticidas preferidos los pesticidas insolubles en agua. Los pesticidas insolubles en agua pueden tener una solubilidad en agua de hasta e inclusive 10 g/l a 20°C. Su solubilidad en agua es preferiblemente de no más de 1 g/l, más preferiblemente de no más de 0,5 g/l. Ejemplos de pesticidas insolubles en agua (solubilidad en agua a 20°C en cada caso entre paréntesis) adecuados son piraclostrobina (1,9 mg/l), epoxiconazol (7 mg/l), procloraz (34 mg/l), metconazol (30 mg/l), fluxapiroxad (0,00388 g/l) y/o fenpropimorf (4 mg/l).

El pesticida (por ejemplo, el pesticida insoluble en agua) tiene habitualmente un punto de fusión de al menos 30°C, preferiblemente de al menos 50°C, más preferiblemente de al menos 70°C, y muy preferiblemente de al menos 100°C.

El pesticida (por ejemplo, el pesticida insoluble en agua) está presente preferiblemente en forma disuelta en la composición. Esto significa que normalmente al menos el 90% en peso, preferiblemente al menos el 99% en peso, del pesticida insoluble en agua está en forma disuelta.

Además del pesticida, la composición también puede comprender pesticidas adicionales. El pesticida adicional puede estar presente en forma disuelta o en forma de partículas sólidas (por ejemplo, en suspensión).

La composición puede comprender al menos un disolvente orgánico, como por ejemplo uno, dos, tres o cuatro disolventes diferentes. La composición comprende preferiblemente al menos dos disolventes orgánicos.

Los disolventes orgánicos contemplados incluyen disolventes tales como fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición tal como queroseno y gasóleo, y también aceites de alquitrán de hulla, y también aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, parafinas, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados y derivados de los mismos, bencenos alquilados y derivados de los mismos, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas tales como ciclohexanona y gammabutirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos, carbonatos de alquileno, ácidos grasos, DMSO, alcanoatos de alquilo; o N-metilpirrolidona. En principio, también es posible usar mezclas de disolventes.

Al menos un disolvente orgánico puede tener una solubilidad en agua a 20°C de no más del 10% en peso, preferiblemente no más del 8% en peso, más preferiblemente no más del 6% en peso, y especialmente no más del 3% en peso.

Los disolventes orgánicos preferidos comprenden al menos una amida de fórmula (I)

$$R^{1}-C(O)N(R^{2})_{2}$$
 (I)

en la que  $R^1$  es alquilo  $C_5$ - $C_9$ , y  $R^2$  es alquilo  $C_1$ - $C_4$ . Amidas de fórmula (I) preferidas son aquellas en las que  $R^1$  es alquilo  $C_7$ - $C_{14}$  y  $R^2$  es metilo. Amidas de fórmula (I) especialmente preferidas son aquellas en las que  $R^1$  es alquilo  $C_7$ - $C_{12}$  y  $R^2$  es metilo. También son posibles mezclas de dichas amidas.

El disolvente orgánico puede comprender al menos una amida de fórmula (I) y un disolvente adicional seleccionado de un alcanoato de alquilo y un aceite de hidrocarburos.

Los aceites de hidrocarburos adecuados contienen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo tolueno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados. También son adecuadas fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición, por ejemplo queroseno, gasóleo. También son adecuados compuestos aromáticos sustituidos con alquilo, tales como tolueno, los xilenos, etilbencenos y bencenos con radicales alquilo de cadena relativamente larga, por ejemplo dialquil y trialquilbencenos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> (por ejemplo, disponibles con el nombre Solvesso® 100 de Exxon Mobile Europe o Aromatic 100 de Exxon Mobile USA), alquilbencenos C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub> (por ejemplo, disponibles con el nombre Solvesso® 150 de Exxon Mobile Europe o Aromatic 150 de Exxon Mobile USA) y alquilnaftalenos (por ejemplo, disponibles con el nombre Solvesso® 200 de Exxon Mobile Europe o Aromatic 200 de Exxon Mobile USA). Preferiblemente, el aceite de hidrocarburos contiene al menos el 50% en peso, más preferiblemente al menos el 85% en peso, y en particular al menos el 95% en peso hidrocarburos alifáticos y/o cicloalifáticos. En otra forma preferida, el aceite de hidrocarburos contiene hasta el 10% en peso, preferiblemente hasta el 5% en peso, y en particular hasta el 3% en peso de hidrocarburos aromáticos. En otra forma preferida, el adyuvante contiene hasta el 5% en peso, preferiblemente hasta el 25% en peso, y en particular hasta el 1,5% en peso de hidrocarburos aromáticos.

Son alcanoatos de alquilo adecuados los ésteres de ácidos grasos, diésteres de diácidos, ésteres de hidroxiácidos. Son alcanoatos de alquilo preferidos los diésteres de diácidos (tales como lineales o ramificados ésteres de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de diácidos C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> alifáticos lineales, ramificados o cíclicos). Son alcanoatos de alquilo más preferidos los ésteres de di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> lineales o ramificados diácidos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> alifáticos lineales, tales como adipatos de

dibutilo.

5

10

25

35

La composición puede comprender un surfactante no iónico. Son surfactantes no iónicos adecuados los surfactantes de las clases de los alcoxilatos, polímeros de bloque, amidas de ácidos grasos N-alquiladas, óxidos de amina, surfactantes basados en azúcares o ésteres. Ejemplos de alcoxilatos son compuestos tales como alcoholes, alquilfenoles, aminas, amidas, arilfenoles, ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos que se han alcoxilado. Para la alcoxilación es posible usar óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente óxido de etileno. Ejemplos de amidas de ácidos grasos N-alquiladas son glucamidas de ácidos grasos o alcanolamidas de ácidos grasos. Ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos, ésteres de glicerol o monoglicéridos. Ejemplos de surfactantes basados en azúcares son sorbitanos, sorbitanos etoxilados, ésteres de sacarosa y ésteres de glucosa o alquilpoliglucósidos. Son polímeros de bloque adecuados los polímeros de bloque del tipo A-B o A-B-A, que comprenden bloques de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno), o del tipo A-B-C, que comprenden alcanol, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno). Surfactantes no iónicos preferidos son surfactantes de las clases de los alcoxilatos y polímeros de bloque, más particularmente alcoxilatos.

La composición comprende preferiblemente al menos el 20% en peso, más preferiblemente al menos el 30% en peso, muy preferiblemente al menos el 40% en peso, y especialmente al menos el 50% en peso del disolvente orgánico. La composición puede comprender hasta el 90% en peso, preferiblemente hasta el 80% en peso, del disolvente orgánico.

La composición comprende preferiblemente no más del 10% en peso, más preferiblemente no más del 8% en peso, muy preferiblemente no más del 5% en peso, y especialmente no más del 1% en peso de agua.

La composición puede comprender desde el 30 hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 40 hasta el 90% en peso, y en particular desde el 50 hasta el 85% en peso del disolvente orgánico, que contiene al menos una amida de fórmula (I) y opcionalmente un disolvente adicional seleccionado de alcanoatos de alquilo y aceite de hidrocarburos.

La razón en peso de la amida de fórmula (I) con respecto al disolvente adicional seleccionado de alcanoatos de alquilo y aceite de hidrocarburos puede estar en el intervalo de desde 15:1 hasta 1:2, preferiblemente desde 10:1 hasta 1:1, y en particular desde 7:1 hasta 1,5:1.

La composición comprende preferiblemente al menos el 3% en peso, más preferiblemente al menos el 5% en peso, muy preferiblemente al menos el 8% en peso, y especialmente al menos el 10% en peso del copolímero. La composición puede comprender hasta el 30% en peso, preferiblemente hasta el 20% en peso, del copolímero.

La composición comprende preferiblemente al menos el 1% en peso, más preferiblemente al menos el 3% en peso, y muy preferiblemente al menos el 5% en peso de pesticida. La composición puede comprender hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 30% en peso, y más preferiblemente hasta el 20% en peso de pesticida.

La composición comprende preferiblemente al menos el 3% en peso, más preferiblemente al menos el 6% en peso, muy preferiblemente al menos el 9% en peso, y especialmente al menos el 15% en peso del surfactante no iónico. La composición puede comprender hasta el 80% en peso, preferiblemente hasta el 50% en peso, más preferiblemente hasta el 25% en peso del surfactante no iónico.

La composición comprende preferiblemente

- a) al menos el 3% en peso del copolímero;
- b) al menos el 20% en peso del disolvente orgánico;
- c) no más del 6% en peso de agua;
- d) al menos el 1% en peso de pesticida; y
  - e) al menos el 3% en peso del surfactante no iónico.

La composición comprende más preferiblemente

- a) el 2-20% en peso del copolímero;
- b) el 40-95% en peso del disolvente orgánico;
- 45 c) no más del 3% en peso de agua;

- d) el 1-25% en peso del pesticida insoluble en agua; y
- e) el 3-50% en peso del surfactante no iónico.

10

15

20

25

30

35

50

55

Habitualmente, las cantidades de todos los componentes presentes en la composición suman el 100% en peso. La razón en peso del copolímero con respecto a pesticida puede situarse en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10, preferiblemente desde 5:1 hasta 1:5, más preferiblemente desde 2:1 hasta 1:2.

La composición es normalmente una composición líquida, como por ejemplo una disolución orgánica.

La composición de la invención puede comprender agentes auxiliares de formulación, en cuyo caso la elección de los agentes auxiliares está regida por la forma de aplicación y/o el componente activo específicos. Ejemplos de agentes auxiliares de formulación adecuados son disolventes, compuestos tensioactivos (tales como surfactantes, coloides protectores, agentes humectantes y agentes adhesivos), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, opcionalmente colorantes, y adhesivos (por ejemplo, para el tratamiento de semillas). Los compuestos tensioactivos contemplados (adyuvantes, agentes de humectación, agentes adherentes, dispersantes o emulsionantes) incluyen las sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, por ejemplo, del ácido ligno- (productos Borresperse®, Borregaard, Noruega), fenol-, naftaleno- (productos Morwet®, Akzo Nobel, EE.UU.) y dibutilnaftaleno-sulfónico (productos Nekal®, BASF, Alemania), y también de ácidos grasos, alquilsulfonatos y alquilarilsulfonatos, alquil lauril éter y sulfatos de alcoholes grasos, y también sales de hexa-, hepta- y octadecanoles sulfatados, y también de éteres de glicol de alcoholes grasos, productos de condensación de naftaleno sulfonado y sus derivados con formaldehído, productos de condensación de naftaleno o de ácidos naftalenosulfónicos con fenol y formaldehído, octil éteres de polioxietileno de fenol, isooctilfenol etoxilado, octilfenol o nonilfenol, alquilfenil y tributilfenil éteres de poliglicol, alquilaril-poliéter-alcoholes, alcohol isotridecílico, condensados de óxido de etileno de alcoholes grasos, aceite de ricino etoxilado, alguil éteres de polioxietileno o polioxipropileno, acetato de éter de poliglicol de alcohol laurílico, ésteres de sorbitol, lejías residuales de lignino-sulfito, y también proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones modificados de manera hidrófoba, poli(alcohol vinílico) (productos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (productos Sokalan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilamina (productos Lupamin®, BASF, Alemania), polietilenimina (productos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona, y copolímeros de los mismos.

Son espesantes adecuados los compuestos que facilitan a la formulación una reología modificada, es decir, una alta viscosidad en el estado de reposo y baja viscosidad en el estado de movimiento. Son ejemplos polisacáridos, proteínas (tales como caseína o gelatina), polímeros sintéticos o minerales estratificados inorgánicos. Están disponibles comercialmente espesantes de estas clases, siendo ejemplos de los mismos la goma xantana (Kelzan®, CP Kelco, EE.UU.), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia) o Veegum® (R.T. Vanderbilt, EE.UU.) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EE.UU.). La cantidad de espesante en la formulación está regida por la eficacia del espesante. El experto seleccionará una cantidad con el fin de obtener la viscosidad deseada de la formulación. La cantidad será habitualmente del 0,01 al 10% en peso. Pueden añadirse bactericidas para estabilizar la composición. Ejemplos de bactericidas son aquellos basados en diclorofeno y hemiformal de alcohol bencílico, y también en derivados de isotiazolinona tales como alquilisotiazolinonas y bencisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie).

En una realización preferida, las composiciones de la invención están en forma de una formulación agroquímica. La composición está preferiblemente en forma de un concentrado emulsionable (CE) o una dispersión en aceite (DA).

La formulación agroquímica se diluye habitualmente antes de la aplicación para preparar lo que se denomina una mezcla de tanque. Se contemplan para la dilución fracciones de aceite mineral de medio a alto punto de ebullición, tales como queroseno o gasóleo, y también aceites de alquitrán de hulla, y también aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, alquilados naftalenos o derivados de los mismos, metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, isoforona, disolventes fuertemente polares, por ejemplo, dimetilsulfóxido, N-metilpirrolidona o agua. Se prefiere usar agua.

La composición diluida se aplica normalmente mediante pulverización o nebulización. La mezcla de tanque puede mezclarse con aceites de diversos tipos, agentes humectantes, adyuvantes, herbicidas, bactericidas y/o fungicidas inmediatamente antes de la aplicación (mezcla de tanque). Estas adiciones pueden mezclarse con las composiciones de la invención en una razón en peso de 1:100 a 100:1, preferiblemente de 1:10 a 10:1. La concentración de pesticida en una mezcla de tanque puede variarse dentro de intervalos relativamente amplios. En términos generales, es de entre el 0,0001% y el 10%, preferiblemente entre el 0,01% y el 1%. Las tasas de aplicación para su uso en la protección de cultivos varían según la naturaleza del efecto deseado y son de entre 0,01 y 2,0 kg de componente activo por ha.

La invención proporciona además un procedimiento para preparar la composición de la invención, poniendo en contacto el copolímero, el pesticida, y opcionalmente el disolvente orgánico y opcionalmente el surfactante no iónico.

Los componentes pueden ponerse en contacto entre sí mediante métodos que son de conocimiento general, tales como mezclado, emulsionamiento o suspensión.

La invención proporciona además un método para controlar el crecimiento de hongos fitopatógenos y/o plantas no deseadas y/o la infestación por ácaros o insectos no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en la que se hace que la composición de la invención actúe sobre las plagas respectivas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas de cultivo y/o su hábitat. La invención proporciona adicionalmente el uso de la composición de la invención para controlar el crecimiento de hongos fitopatógenos y/o plantas no deseadas y/o la infestación por ácaros o insectos no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en la que se hace que actúe la composición sobre las plagas respectivas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas de cultivo y/o su hábitat.

Ejemplos de plantas de cultivo adecuadas son cereales, por ejemplo trigo, centeno, cebada, triticale, avenas o arroz; remolacha, por ejemplo remolacha azucarera o forrajera; frutos con pepitas, frutos con hueso, frutos sin hueso, por ejemplo manzanas, peras, ciruelas, melocotones, almendras, cerezas, fresas, frambuesas, pasas o uvas espinas; leguminosas, por ejemplo judías, lentejas, guisantes, alfalfa o sojas; oleaginosas, por ejemplo colza, mostaza, aceitunas, girasoles, coco, cacao, semillas de ricino, palmiste, cacahuetes o sojas; cucurbitáceas, por ejemplo calabazas/calabacín, pepinos o melones; cultivos de plantas fibrosas, por ejemplo algodón, lino, cáñamo o yute; cítricos, por ejemplo naranjas, limones, pomelo o mandarinas; hortalizas, por ejemplo espinacas, lechuga, espárrago, coles, zanahorias, cebollas, tomates, patatas, calabaza/calabacín o *Capsicum*; plantas de la familia del laurel, por ejemplo aguacates, canela o alcanfor; cultivos energéticos y cultivos para materias primas industriales, por ejemplo maíz, sojas, trigo, colza, caña de azúcar o palmiste; maíz; tabaco; nueces; café; té; plátanos; vino (uvas de mesa y uvas para vinificación); lúpulos; hierba, por ejemplo césped; estevia (*Stevia rebaudania*); plantas de caucho; plantas ornamentales y forestales, por ejemplo flores, arbustos, árboles de hoja caduca y coníferas, y el material de propagación, por ejemplo semillas, y el producto cosechado de estas plantas.

El término plantas de cultivo también incluye aquellas plantas que se han modificado mediante reproducción, mutagénesis o métodos recombinantes, incluyendo los productos agrícolas biotecnológicos que se encuentran en el mercado o en proceso de desarrollo. Las plantas modificadas genéticamente son plantas cuyo material genético se ha modificado de manera que no se produce en condiciones naturales mediante hibridación, mutaciones o recombinación natural (es decir, recombinación del material genético). En este caso, como norma, se integrarán uno o más genes en el material genético de la planta con el fin de mejorar las propiedades de la planta. Tales modificaciones recombinantes también comprenden modificaciones postraduccionales de proteínas, oligo o polipéptidos, por ejemplo por medio de glicosilación o unión de polímeros tales como, por ejemplo, residuos prenilados o farnesilados o residuos de PEG.

La invención proporciona además un material de propagación vegetal, tal como semillas, que comprende la composición de la invención. Los materiales de propagación vegetal pueden tratarse con la composición de la invención de manera preventiva junto con o incluso antes de la siembra, o junto con o incluso antes de trasplantarlos. Estas composiciones pueden aplicarse puras o, preferiblemente, diluidas en los materiales de propagación, más particularmente semillas. En el caso de dilución, la composición en cuestión puede diluirse de 2 a 10 veces, y así las composiciones usadas para el revestimiento comprenden del 0,01% al 60% en peso, preferiblemente del 0,1% al 40% en peso, de componente activo. La aplicación puede tener lugar antes o durante la siembra. El tratamiento del material de propagación vegetal, más particularmente el tratamiento de semillas, lo conoce el experto y se realiza mediante espolvoreo, recubrimiento, granulación, inmersión o empapado del material de propagación vegetal, teniendo lugar el tratamiento preferiblemente mediante granulación, recubrimiento y espolvoreo o mediante tratamiento en el surco de modo que, por ejemplo, se impide la germinación prematura de las semillas. Para el tratamiento de semillas, se prefiere usar suspensiones. Tales composiciones comprenden normalmente de 1 a 800 g/l de componente activo, de 1 a 200 g/l de surfactantes, de 0 a 200 g/l de agentes anticongelantes, de 0 a 400 g/l de aglutinantes, de 0 a 200 g/l de colorantes, y disolventes, preferiblemente agua.

Las ventajas de la invención son que los pesticidas se estabilizan muy bien en la composición. Sólo cristalizan muy lentamente. Incluso a bajas temperaturas, prácticamente no se da cristalización de los pesticidas. Incluso después de la dilución con agua, para producir la mezcla de tanque, los pesticidas prácticamente no muestran cristalización. La composición permite una alta concentración del copolímero, siendo esto ventajoso con el fin de retardar la cristalización. La composición también permite una alta concentración de pesticidas. El copolímero puede carecer casi por completo de grupos ácidos, especialmente grupos ácido sulfónico, que tienden a degradar diversos pesticidas. La composición da como resultado una alta solidez frente a la lluvia y/o retención del pesticida.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarse.

#### **Ejemplos**

5

10

15

20

35

40

45

50

55

Adyuvante A: alcoxilato de alcoholes grasos, soluble en agua, tensión superficial (1 g/l, 23°C) 28-31 mN/m

Adyuvante B: alcoxilato de alcoholes grasos, soluble en agua, tensión superficial (1 g/l, 23°C) 27-29 mN/m.

Amida A: N,N-dimetilamida de ácidos grasos  $C_{8-10}$ . Surfactante A: etoxilato de triarilfenol no iónico, HLB 12-14.

Surfactante B: alquilbencenosulfonato aniónico, 40% en peso en disolvente aromático.

Hidrocarburos: mezcla técnica de hidrocarburos aromáticos, intervalo de ebullición de 240-300°C.

VP: N-vinilpirrolidona
tBAM: terc-butil-acrilamida
MMA: metacrilato de metilo
EA: acrilato de etilo
tBA: acrilato de terc-butilo
MAS: ácido metacrílico

SPEGMA: metacrilato de polietilenglicol terminado en alquilo C<sub>16/18</sub>, que contiene 25 unidades de

etilenglicol.

MPEGMA: metacrilato de monometil éter de polietilenglicol.

## Preparación del copolímero A (34 VP/6MMA/30 EA/30 SPEGMA)

Alimentación 1: 102 g de N-vinilpirrolidona

90 g de SPEGMA

18 g de metacrilato de metilo 90 g de acrilato de etilo 400 g de isopropanol

Alimentación 2: 60 g de isopropanol

8 g de perpivalato de terc-butilo 5 g de 2-mercapto-1,2-propandiol

Alimentación 3: 30 g de perpivalato de terc-butilo

20 g de 2-mercapto-1,2-propandiol

Alimentación 4: 300 g de N,N-dimetildodecanamida

Se puso el 17% de la alimentación 1 en un aparato con agitación y se calentó hasta aproximadamente 80°C con agitación. Se añadió el 10% de la alimentación 2 a 80°C y se prepolimerizó. Después de eso, se añadió la parte restante de la alimentación 1 y la alimentación 2. Se sometió a polimerización posterior la mezcla de reacción durante 5 horas. Después de la adición de la alimentación 3, se sometió adicionalmente a polimerización posterior la mezcla de reacción durante 2 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Finalmente, se añadió la alimentación 4, seguido por la eliminación del isopropanol. Se obtuvo una disolución de polímero de color amarillo claro. La concentración en las formulaciones de los siguientes ejemplos se refiere a la cantidad de polímero sin disolvente de N,N-dimetildodecanamida.

#### 10 Preparación del copolímero B (40 VP/20 tBAM /30 MMA/10 SPEGMA)

Alimentación 1: 694 g de isopropanol

100 g de t-BAM 200 g de SPEGMA 150 g de MMA

Alimentación 2: 10 g de 2-mercaptoetanol 200 g de vinilpirrolidona 60 g de isopropanol

Alimentación 3: 20 g de peroctoato de t-butilo

264 g de isopropanol

Alimentación 4: 500 g de N,N-dimetildodecanamida

Se introdujeron el 37% de la alimentación 1, el 3% de la alimentación 2 y el 11% de la alimentación 3 en isopropanol en un aparato con agitación con refrigerante de reflujo, termómetro interno y cuatro dispositivos de alimentación independientes, y se calentó la mezcla hasta aproximadamente 82°C con agitación. Tras el inicio de la polimerización, se añadió la parte restante de la alimentación 1 a lo largo del transcurso de 12 h, se añadió la parte restante de la alimentación 2 a lo largo del transcurso de 14 h. Cuando se completó la adición, se polimerizó posteriormente la mezcla durante seis horas más a esta temperatura. Se destiló el disolvente de la mezcla de reacción mientras se añadía la alimentación 4.

## Preparación del copolímero C (40 VP/40 tBAM /10 MMA/10 MPEGMA)

15

Se preparó el copolímero C según el copolímero B y contenía la siguiente mezcla monomérica: el 40% en peso de 20 VP, el 40% en peso de tBAM, el 10% en peso de MMA y el 10% en peso de 10 MPEGMA.

#### Preparación del copolímero D (38 VP/29 MMA/20 tBA/10 SPEGMA/3 MAS)

Se preparó el copolímero D según el copolímero A y contenía la siguiente mezcla monomérica: el 38% en peso de VP, el 29% en peso de MMA, el 20% en peso de tBA, el 3% en peso de MAS y el 10% en peso de 10 SPEGMA.

#### Preparación del copolímero E (38 VP/29 MMA/20 tBAM/10 SPEGMA/3 MAS)

5 Se preparó el copolímero E según el copolímero A y contenía la siguiente mezcla monomérica: el 38% en peso de VP, el 29% en peso de MMA, el 20% en peso de tBAM, el 3% en peso de MAS y el 10% en peso de 10 SPEGMA.

#### Ejemplo 1 - Formulación de boscalid

Se prepararon las formulaciones A a E mezclando los componentes enumerados en la tabla 1 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida.

10 Tabla 1: Composición de las formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	Α	В	С	D	E a)	
Boscalid	8	8	8	8	8	
N,N-Dimetildodecanamida	40	50	50	50	40	
Adipato de dibutilo	22	22	22	22	22	
Adyuvante A	20	10	8	8	20	
Adyuvante B	-	-	2	2	-	
Copolímero B	-	-	-	10	-	
Copolímero C	10	10	10	-	-	
Surfactante A	-	-	-	-	8	
Surfactante B	-	-	-	-	2	
a) No es según la invención						

## Ejemplo 2 - Formulación de Kixor®

Se prepararon las formulaciones A a F mezclando los componentes enumerados en la tabla 2 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida. Kixor® es la marca comercial de BASF SE para el nombre común saflufenacilo.

15 Tabla 2: Composición de formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	Α	В	С	D	Е	F a)
Kixor®	9	9	9	12	12	9
N,N-Dimetildodecanamida	61	61	61	22	22	61
Amida A	-	-	-	36	36	-
Adipato de dibutilo	10	10	10	10	10	10
Adyuvante A	8	8	8	8	8	8
Adyuvante B	2	2	2	2	2	2
Copolímero A	10	-	-	10	-	-
Copolímero B	-	10	-	-	10	-
Copolímero C	-	-	10	-	-	-
Surfactante A	-	-	-	-	-	8
Surfactante B	В	-	-	-	-	-
a) No es según la invención						

#### Ejemplo 3 - Formulación de fluxapiroxad

Se prepararon las formulaciones A a D mezclando los componentes enumerados en la tabla 3 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida.

Tabla 3: Composición de formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	Α	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>
Fluxapiroxad	12	12	12	12
N,N-Dimetildodecanamida	48	48	48	48
Adipato de dibutilo	10	10	1	-

	Α	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>
Hidrocarburos	-	1	10	10
Adyuvante A	18	18	18	18
Adyuvante B	2	2	2	2
Copolímero B	10	-	10	-
Surfactante A	-	8	-	8
Surfactante B	-	2	-	2
a) No es según la invención				

Ejemplo 4 - Formulación de fluxapiroxad y difenoconazol

Se prepararon las formulaciones A a D mezclando los componentes enumerados en la tabla 4 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida.

Tabla 4: Composición de formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	А	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>
Fluxapiroxad	9	9	9	9
Difenoconazol	9	9	9	9
N,N-Dimetildodecanamida	45	45	45	45
Adipato de dibutilo	10	10	-	-
Hidrocarburos	-	-	10	10
Adyuvante A	15	15	15	15
Adyuvante B	2	2	2	2
Copolímero B	10	-	10	-
Surfactante A	-	8	-	8
Surfactante B	-	2	-	2
a) No es según la invención	•			

## 5 Ejemplo 5 - Formulación de fluxapiroxad y metconazol

Se prepararon las formulaciones A a D mezclando los componentes enumerados en la tabla 5 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida.

Tabla 5: Composición de formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	Α	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>		
Fluxapiroxad	9	9	9	9		
Metconazol	9	9	9	9		
N,N-Dimetildodecanamida	45	45	45	45		
Adipato de dibutilo	10	10	-	-		
Hidrocarburos	1	-	10	10		
Adyuvante A	15	15	15	15		
Adyuvante B	2	2	2	2		
Copolímero B	10	-	10	-		
Surfactante A	-	8	-	8		
Surfactante B	-	2	-	2		
a) No es según la invención						

Ejemplo 6 – Estabilidad en almacenamiento

10 Se almacenaron muestras de las formulaciones de CE de los ejemplos 1-5 a -5°C durante siete días y luego se inspeccionaron visualmente. La tabla 6 resumió si las muestras permanecían claras ("Clara"), o si los pesticidas formaron cierta forma de precipitación ("Precipit.").

Tabla 6A: Resultados de estabilidad en almacenamiento

	Α	В	С	D	E <sup>a)</sup>
Ejemplo 1	Clara	Clara	Clara	Clara	Precipit.

Tabla 6B: Resultados de estabilidad en almacenamiento

	Α	В	С	D	Е	F <sup>a)</sup>
Ejemplo 2	Clara	Clara	Clara	Clara	Clara	Precipit.

Tabla 6C: Resultados de estabilidad en almacenamiento

	Α	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>		
Ejemplo 3	Clara	Precipit.	Clara	Precipit.		
Ejemplo 4	Clara	Precipit.	Clara	Precipit.		
Ejemplo 5 Clara Precipit. Clara Precipit.						
a) No es según la invención						

Ejemplo 7 - Estabilidad de las muestras diluidas en el tanque de pulverización

Se usó la prueba a continuación para investigar si pueden usarse los concentrados emulsionables, tras la dilución hasta una concentración pulverizable, en pulverizadoras convencionales sin atascar los filtros de la máquina de pulverización o las boquillas de pulverización.

La máquina de prueba era una pulverizadora hidráulica con un tanque de 195 I, una bomba de membrana de cuatro pistones (a 3 bares de presión) y una lanza de pulverización con 6 boquillas convencionales (tipo: LU 90-03). Los filtros de boquilla usados fueron cuatro filtros de malla (25, 50, 60 y 80 de malla), un filtro de malla de 60 de malla con junta integrada, y un filtro de ranura de 25 de malla. El filtro de succión y el filtro de presión eran cada uno filtros de malla de 50 de malla.

Se llenó en primer lugar el tanque con 75 I de agua y después de eso los 3 I de un concentrado emulsionable (ejemplos 1 a 5). Se mezcló la mezcla con una bomba de pistón (intensidad de agitación: aproximadamente 45 l/min) y posteriormente se llenó el tanque con 75 I más de agua. Después de circulación bombeada durante 15 minutos (intensidad de agitación: aproximadamente 45 l/min) de la mezcla de producto, se pulverizó la disolución de pulverización fuera del tanque a través de las boquillas. Durante la prueba, se mantuvo constante la temperatura de la mezcla de pulverización en el tanque a entre 5 y 10°C con el fin de simular agua fría de pozo. Se repitió 3 veces la prueba de suministro sin limpiar los instrumentos entre cada aplicación. Al final de este procedimiento, se examinaron los filtros delante y aguas debajo de la bomba (filtro de succión y filtro de presión) y los filtros en las boquillas (filtros de boquilla) para detectar residuos. La tabla 7 resume los resultados. En la tabla, "atascado" significa que al menos uno de los filtros (filtros de succión, presión o boquilla) mostró una incrustación significativa, produciendo una reducción en el flujo o atasco. "Libre" en la tabla significa que no se encontró una incrustación significativa, y "-" significa que no se sometió a prueba la muestra.

Tabla 7A

5

10

15

20

	Α	В	С	D
Ejemplo 1	Libre	Libre	Libre	Libre

Tabla 7B

	Α	В	С	D	E
Eiemplo 2	Libre	Libre	Libre	Libre	Libre

#### 25 Tabla 7C

	Α	B <sup>a)</sup>	С	D <sup>a)</sup>		
Ejemplo 3	Libre	Atascado	Libre	Atascado		
Ejemplo 4	Libre	Atascado	Libre	Atascado		
Ejemplo 5	Libre	Atascado	Libre	Atascado		
a) No es según la invención						

Ejemplo 8 - Formulación de fluxapiroxad

Se prepararon las formulaciones A a F mezclando los componentes enumerados en la tabla 8 produciendo un concentrado emulsionable (CE) del pesticida.

Se sometió a prueba la estabilidad en almacenamiento tal como se describe en el ejemplo 6. Las formulaciones A a F permanecieron claras.

Se sometió a prueba la estabilidad de las muestras diluidas tal como se describe en el ejemplo 7. Las formulaciones A a F no mostraron una incrustación significativa (correspondiente a "Libre").

Tabla 8: Composición de formulaciones (todas las cantidades en % en peso)

	Α	В	С	D	E	F
Fluxapiroxad	12	12	12	12	12	12
N,N-Dimetil-dodecanamida	49	54	49	49	54	49
Hidrocarburos	14	14	19	14	14	19
Adyuvante A	15	10	10	15	10	10
Adyuvante B	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Copolímero E	7,5	7,5	7,5	-	-	-
Copolímero F	-	-	-	7,5	7,5	7,5

#### **REIVINDICACIONES**

- 1. Composición que comprende un pesticida y un copolímero, que contiene en forma polimerizada una amida (el monómero A) que comprende N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilcaprolactama y/o N-vinil-2-piperidona; un poli((met)acrilato de alquilenglicol C<sub>2-6</sub>) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub> (el monómero B); y un (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (el monómero C).
- 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero contiene

al menos el 25% en peso del monómero A,

al menos el 1% en peso del monómero B, y

al menos el 5% en peso del monómero C,

10 basado en la cantidad total de monómeros.

5

3. Composición según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el copolímero contiene

del 25 al 85% en peso del monómero A,

del 1 al 40% en peso del monómero B,

del 5 al 50% en peso del monómero C, y

15 hasta el 15% en peso de monómeros adicionales (el monómero D),

en la que la suma de los monómeros A, B, C y D es igual al 100%

- 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el monómero A comprende N-vinilpirrolidona y opcionalmente una N-alquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-acrilamida.
- 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el monómero B es un poli((met)acrilato de alquilenglicol) terminado en monoalquilo C<sub>1-22</sub>.
  - 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el monómero C se selecciona de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de terc-butilo, y mezclas de los mismos.
- 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el pesticida tiene una solubilidad en agua de hasta 10 g/l.
  - 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene hasta el 10% en peso de aqua.
  - 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el pesticida está presente en forma disuelta.
- 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la razón en peso del copolímero con respecto al pesticida se sitúa en el intervalo de desde 10:1 hasta 1:10.
  - 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la composición contiene un disolvente orgánico que contiene al menos una amida de fórmula (I)

$$R^{1}$$
-C(O)N( $R^{2}$ )<sub>2</sub> (I)

en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>, y R<sup>2</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y opcionalmente un disolvente adicional seleccionado de un alcanoato de alquilo y un aceite de hidrocarburos.

12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende

el 2-20% en peso del copolímero;

35

el 40-95% en peso del disolvente orgánico;

no más del 3% en peso de agua;

10

el 1-25% en peso del pesticida insoluble en agua; y

el 3-50% en peso del surfactante no iónico.

- 5 13. Procedimiento para preparar la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, poniendo en contacto el pesticida y el copolímero.
  - 14. Método para controlar el crecimiento de hongos fitopatógenos y/o plantas no deseadas y/o la infestación por ácaros o insectos no deseados y/o para regular el crecimiento de plantas, en el que se hace que actúe la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 sobre las plagas respectivas, su hábitat o las plantas que van a protegerse frente a la plaga respectiva, en el suelo y/o en plantas no deseadas y/o las plantas de cultivo y/o su hábitat.
  - 15. Material de propagación vegetal que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.