

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 834**

51 Int. Cl.:

A01N 43/653 (2006.01)

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/24 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2012** **PCT/EP2012/065685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013** **WO13021045**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2012** **E 12744009 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018** **EP 2741607**

54 Título: **Uso y composición agroquímica de dibutilamidas de ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:

11.08.2011 EP 11177196

12.08.2011 US 201161522798 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2019

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AKTIENGESELLSCHAFT
(100.0%)

Alfred-Nobel-Straße 50
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

BAUR, PETER;
STEINBECK, MARTIN;
WETCHOLOWSKY, INGO;
AULER, THOMAS;
DANIELS, ALISON y
PONTZEN, ROLF

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 715 834 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

Uso y composición agroquímica de dibutilamidas de ácidos carboxílicos

La invención se refiere al uso de dibutilamidas de ácidos carboxílicos en formulaciones agroquímicas y agentes protectores de plantas, formulaciones agroquímicas y agentes protectores de plantas que contienen tales compuestos, y el uso como sustancia para adición en mezcla de tanque, en la que las formulaciones y el agente protector de plantas contienen protioconazol como principio activo agroquímico.

A partir del documento EP-A 0 453 899 se conoce el uso de dimetilamidas de ácido alquilo C₅-C₁₉ carboxílico como inhibidores de cristalización para determinados fungicidas de azol que tienden a la cristalización, como tebuconazol. El uso de dibutilamidas de ácidos carboxílicos para este propósito o para el mejoramiento de la acción de sustancias agroquímicas después de la aplicación sobre la planta, no es divulgado ni sugerido en este documento.

A partir del documento WO2005/104844 se sabe que las dimetilamidas de ácido alquilo C₅-C₁₉ carboxílico son promotores de penetración para determinados principios activos, como por ejemplo protioconazol. El uso de dibutilamidas de ácidos carboxílicos para este propósito o para el mejoramiento de la acción de sustancias agroquímicas después de la aplicación sobre la planta, no es divulgado ni sugerido en este documento.

En el documento US2011/0124505 se reivindican composiciones con dimetilamidas de ácido alquilo C₅-C₁₉ carboxílico como solventes para biocidas y pesticidas y diferentes emulsificantes. El uso de dibutilamidas de ácidos carboxílicos para este propósito o para el mejoramiento de la acción de sustancias agroquímicas después de la aplicación sobre la planta, no es divulgado ni sugerido en este documento.

En los documentos DE-A-4341986 y WO-A-2008/145063 se usan dialquilamidas de ácido alquilo o alquenilo carboxílico en formulaciones agroquímicas, para impedir la formación de cristales en caldos de atomización. En los documentos DE-A-4341986 y WO-A-2008/145063 no se da enseñanza para usar dialquilamidas de ácido alquilo o alquenilo carboxílico como promotor de penetración.

El documento WO-A-1988/02216 enseña el uso de dialquilamidas de ácido alquilo carboxílico para promover la penetración de fármacos medicinales, a través de la piel humana o animal, así como procedimientos para el uso de dialquilamidas de ácido alquilo carboxílico en aplicaciones agroquímicas. Sin embargo, el documento WO-A-1988/02216 no divulga en especial el uso de las dibutilamidas de ácido alquil/alquenilo C₁₆-C₁₈ carboxílicos usadas de acuerdo con la invención.

El documento WO-A-2010/078852 enseña formulaciones agroquímicas en forma de suspensoemulsiones. Sin embargo, el documento WO-A-2010/078852 no enseña el uso de las dibutilamidas de ácido alquil/alquenilo C₁₆-C₁₈ carboxílicos usadas de acuerdo con la invención en formulaciones EC u OD.

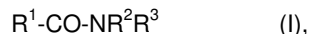
En el documento WO-A-2008/101629 se describen composiciones biocidas, que contienen determinadas dialquilamidas a base de ácido oleico o ácido linoleico, así como su uso como solventes o agentes dispersantes para biocidas.

Se encontró ahora de manera sorprendente que las dibutilamidas de ácidos carboxílicos usadas de acuerdo con la invención, respecto a las dimetilamidas de ácidos alquilo carboxílicos, son mucho más malos solventes. A pesar de ello, son destacados e incluso mejores aditivos para la promoción de la penetración de protioconazol a través de la cutícula de las plantas, comparadas con las dimetilamidas de ácidos carboxílicos conocidas (véanse los ejemplos 16 y 17). Con ello son adecuadas para el aumento de la acción biológica de protioconazol. Al respecto, son en orden de magnitud, menos volátiles de la superficie de la hoja, comparadas con las dimetilamidas de ácidos alquilo carboxílicos. En las dibutilamidas de ácidos carboxílicos usadas de acuerdo con la invención eran perceptibles, en función del ácido carboxílico o ácido graso presente, diferencias parciales de las longitudes de cadena C₈₋₁₀, C₁₂₋₁₄ (a base de grasa de coco) y C₁₅₋₁₈ (a base de grasa de sebo) en la influencia sobre el curso temporal de la penetración de principio activo. En particular se muestra que las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenal C₁₆-C₁₈ carboxílicos en formulaciones EC conducen a una penetración claramente mejorada respecto a las dimetilamidas de ácidos carboxílicos (ejemplos 16, 18).

Adicionalmente, se muestra que las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenilo C₁₆-C₁₈ carboxílicos, respecto a las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenilo C₁₂-C₁₄ carboxílicos y de modo muy particular frente a las dimetilamidas de ácidos carboxílicos análogos, exhiben un comportamiento de penetración claramente modificado. Las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenilo C₁₆-C₁₈ carboxílicos son absorbidas en la cutícula de la hoja, pero no penetran más en el interior de la hoja; mediante ello pueden asegurar el efecto promotor de penetración por un periodo de tiempo más largo. En particular, las dimetilamidas de ácidos carboxílicos análogos exhiben una penetración claramente más fuerte en la hoja, mediante lo cual el efecto promotor de penetración se limita a las primeras horas después de la aplicación por atomización (ejemplo 22).

Otra ventaja de las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenilo C₁₆-C₁₈ carboxílicos frente a las dibutilamidas de ácidos alquil/alquenilo C₈-C₁₄ carboxílicos es su amplia ausencia de volatilidad.

Por ello, es objetivo de la invención el uso de amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I)



5 en la que

R¹ significa alquilo C₁₆-C₁₈ o alquenilo C₁₆-C₁₈ y

R² significa alquilo C₄ y

R³ significa alquilo C₄

para la promoción de la penetración de protioconazol en plantas.

10 Al respecto, la penetración de protioconazol en plantas significa la penetración de protioconazol a través de la superficie de las hojas en la planta.

R² y R³ son preferiblemente grupos alquilo con 4 átomos de carbono, iguales o diferentes, de modo particular preferiblemente iguales, de modo particular preferiblemente n-butilo, 1-metil-propilo o 2-metil-propilo, de modo muy particularmente preferido n-butilo.

15 R¹ exhibe 16 - 18 átomos de carbono (dibutilamida de ácido carboxílico de sebo). Al respecto, puede significar alquilo C₁₆-C₁₈ o alquenilo C₁₆-C₁₈.

Es sencillo preparar las dibutilamidas de ácidos carboxílicos. Por ejemplo en el documento WO-A-1995/015685, en el ejemplo 1 en la página 26, para la di-n-propilamida de ácido hexanoico se divulga un procedimiento de fabricación adecuado, que de manera análoga puede ser aplicado también para las dibutilamidas de ácidos carboxílicos (por ejemplo en el ejemplo 16 en la página 28 del documento WO-A-1995/015685).

20 Preferiblemente se usa una mezcla de por lo menos dos amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I). Preferiblemente encuentra aplicación una mezcla a base de la composición de ácidos grasos de sebo. Una fuente típica de materia prima son los ácidos grasos de sebo bovino.

25 De modo particular preferiblemente, la mezcla usada de acuerdo con la invención exhibe tanto por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I), en la cual R¹ representa alquilo C₁₆-C₁₈, como también por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I), en la cual R¹ representa alquenilo C₁₆-C₁₈.

De modo particular se prefiere una mezcla a base de la composición de ácidos grasos en sebo bovino. En ella están presentes ácidos grasos predominantemente saturados e insaturados con un número par de átomos de carbono. Los ácidos grasos con número impar de átomos de carbono, como ácido pentadecanoico (C₁₅) o ácido margárico (C₁₇) están presentes sólo en pequeñas cantidades.

30 Típicamente, el sebo bovino contiene más de 80 % en peso, por regla general incluso más de 90 % en peso, referido a la suma de los pesos de ácidos grasos, de ácidos grasos C₁₆ - C₁₈ saturados e insaturados, en particular ácido palmítico (C₁₆ saturado), ácido palmitoleico (C₁₆ parcialmente insaturado), ácido margárico (C₁₇ saturado), ácido esteárico (C₁₈ saturado) y ácido oleico (C₁₈ parcialmente insaturado). Al respecto, el ácido margárico y ácido palmitoleico están presentes sólo en pequeñas cantidades (de típicamente menos de 10 % en peso en la suma).

35 Las dibutilamidas de ácidos carboxílicos poseen una volatilidad desde la superficie de las hojas reducida en órdenes de magnitud, respecto a la de las dimetilamidas de ácidos carboxílicos usadas como solventes. Las dibutilamidas de ácidos carboxílicos con una longitud de cadena alquilo R¹ de C₈ - C₁₀ exhiben sin embargo así mismo aún una volatilidad considerable relevante en la práctica. Aún longitudes menores de cadena son, debido a su volatilidad, en general inadecuadas para el uso como aditivos que elevan la eficacia biológica, en formulaciones agroquímicas. Igualmente en las dibutilamidas de ácidos carboxílicos con una longitud de cadena alquilo R¹ de C₁₂ - C₁₄ está presente aún una cierta volatilidad. Por otro lado, debido a su tamaño de molécula, las dibutilamidas de ácidos carboxílicos con una longitud de cadena alquilo R¹ de más de C₁₈, es decir C₂₀, C₂₂, o más C₂₂ son aún poco adecuadas para penetrar de manera significativa en la cutícula de las plantas y con ellos se excluyen como

40 promotores de penetración sobre al nivel de las plantas. Con ello, son ideales las dibutilamidas de ácidos carboxílicos con una longitud de cadena alquilo R¹ de C₁₆ - C₁₈.

45 Las amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) son usadas individualmente o en forma de mezclas. Si en la descripción o en las reivindicaciones se habla de amidas de ácidos carboxílicos, expresamente significan compuestos individuales o mezclas de varias amidas de ácidos carboxílicos.

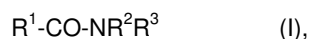
La cantidad de uno o varios compuestos de la fórmula (I) para el uso de acuerdo con la invención en agentes protectores de plantas, puede variar dentro de amplios límites, dependiendo del principio activo y tipo de formulación. Los compuestos de la fórmula (I) pueden ser usados en todas las formulaciones agroquímicas corrientes, preferiblemente en las líquidas. Es objetivo de la presente invención también el uso de las amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) para el mejoramiento de la eficacia a nivel de las plantas como aditivo de mezcla en tanque, es decir que las amidas de ácidos carboxílicos son añadidas directamente justo antes de la aplicación de un caldo para atomización preparado a partir de una formulación concentrada. Sin embargo en principio los compuestos pueden ser aplicados también en forma sólida.

El uso de acuerdo con la invención de las amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) ocurre por ejemplo en formulaciones de protioconazol y agentes protectores de las plantas (caldos para atomización) listos para uso, preparados a partir de ellos mediante dilución (preferiblemente con agua).

La invención se refiere también a formulaciones en forma de concentrados en emulsión (EC) o de dispersiones en aceite (OD) que contienen

- protioconazol así como

- por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I)



en la que

R^1 significa alquilo $C_{16}-C_{18}$ o alquenilo $C_{16}-C_{18}$ y

R^2 significa alquilo C_4 y

R^3 significa alquilo C_4 así como

- por lo menos un solvente y / o aceite.

Preferiblemente el contenido de la por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I) en la formulación es de

- 1 a 50 % en peso,

- de modo particular preferiblemente 2 a 40 % en peso,

- de modo muy particularmente preferido 5 a 25 % en peso.

Debido a sus propiedades físicas, como estado de agregación, viscosidad, punto fijo, las dibutilamidas de ácidos carboxílicos son menos adecuadas para la aplicación en formulaciones sólidas como granulados (WG, WP). Los tipos adecuados de formulación son formulaciones líquidas. Sin embargo, debido a la fuerza de disolución no marcada presente de las amidas de ácidos carboxílicos, no se prefiere un uso en suspensoemulsiones (SE) que contienen principios activos en forma líquida y sólida.

De modo particular se prefiere el uso en concentrados en emulsión (EC), en los cuales las dibutilamidas de ácidos carboxílicos están distribuidas de manera uniforme en la formulación homogénea y son aplicadas con el contacto más íntimo con los principios activos disueltos, por medio de la aplicación con atomización sobre la hoja del cultivo objetivo. Así mismo, de modo particular se prefiere el uso en dispersiones en aceite (OD), en las cuales las dibutilamidas de ácidos carboxílicos en la fase oleosa en la formulación y después de la aplicación por atomización permanecen sobre la hoja en contacto directo con el principio activo.

La invención se refiere también a agentes protectores de las plantas, listos para el uso, que contienen

- protioconazol así como

- por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I)



en la que

R^1 significa alquilo $C_{16}-C_{18}$ o alquenilo $C_{16}-C_{18}$ y

R^2 significa alquilo C_4 y

R³ significa alquilo C₄ así como

- por lo menos un solvente y o aceite así como

- agua.

5 Preferiblemente el contenido de la por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I) en el agente protector de planta es de

- 0,01 a 10 % en peso,

- de modo particular preferiblemente 0,02 a 2 % en peso,

- de modo muy particularmente preferido 0,05 a 0,2 % en peso.

10 Si una formulación / un agente protector de plantas contiene varias amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I), entonces el dato de cantidades es entendido como contenido total de todas las amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I).

Las definiciones de radicales, intervalos de valores o aclaraciones citadas en general anteriormente o citadas en ámbitos preferidos, pueden combinarse de cualquier forma también mutuamente, por consiguiente entre los respectivos ámbitos y ámbitos preferidos.

15 Los aceites adecuados son en particular aceites vegetales o sus ésteres o aceites minerales u otros solventes orgánicos. Son particularmente adecuados aceite de girasol, aceite de colza o metiléster de aceite de colza, así como aceite de parafina o aceite blanco mineral y mezclas de hidrocarburos aromáticos (preferiblemente Naphalin reducida), por ejemplo Solvesso^{MR}.

20 En el sentido de esta invención son solventes adecuados en particular también solventes orgánicos como N,N-dimetildecanamida, N,N-dimetiloctanamida, N,N-dimetildodecanamida, gamma-butirolactona, Rhodiasolv Polarclean^{MR} (metil-5-(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato) N-metilpirolidona o mezclas de hidrocarburos aromáticos (preferiblemente nafalina reducida), por ejemplo Solvesso^{MR}. Otros solventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos aromáticos como por ejemplo xileno, tolueno o alquilnaftaleno, hidrocarburos aromáticos o alifáticos clorados como por ejemplo clorobenceno, cloroetileno, o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos como por ejemplo ciclohexano, alcoholes como por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, butanol o glicol así como sus éteres y ésteres (también grasas y aceites) y (poli-)éteres, aminas simples y sustituidas, amidas, lactamas (como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, cetonas como por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona o ciclohexanona, solventes fuertemente polares como dimetilsulfóxido.

30 De modo particular preferiblemente, como principio activo agroquímico se usa protioconazol. Son particularmente adecuadas las formulaciones que contienen

- 15 - 35 % en peso de protioconazol y

- 25 - 45 % en peso de N,N-dimetildecanamida y

35 •10 - 40 % en peso de uno o varios emulsificantes, preferiblemente poliglicoleteréster de aceite de ricino o una mezcla de etoxipropoxi-triethylfenol (copolímero de bloque) y triethylfenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO o una mezcla de 2-etilhexanolpropilenetilen-glicoléter, etoxipropoxi-triethylfenol (copolímero de bloque), etilendiamina alcoxilada con promedio de 16 unidades de EO y 16 unidades de PO y triethylfenol-etoxilato con promedio de 16 unidades de EO o una mezcla de los emulsificantes mencionados en otra combinación y

- 0,01 - 1,0 % en peso de antiespumante, preferiblemente emulsión antiespumante de silicona y

40 •5 - 30 % en peso de dibutilamida de ácido alquil C₁₆ -C₁₈ carboxílico y dibutilamida de ácido alquenal C₁₆ -C₁₈ carboxílico (en la suma).

El mecanismo de acción de las amidas de ácidos carboxílicos como promotoras de penetración es esencialmente independiente del tipo de principio activo agroquímico usado. Por ello, entra en consideración su uso en formulaciones y agentes protectores de plantas, que contienen protioconazol, cuya eficacia biológica puede ser aumentada en una planta de cultivo o dañina, mediante penetración elevada.

45 Como ejemplos de otros fungicidas se mencionan:

(1) Inhibidores de la síntesis de ergosterol, como por ejemplo Aldimorph, Azaconazol, Bitertanol, Bromuconazol, Cyproconazol, Diclobutrazol, Difenconazol, Diniconazol, Diniconazol-M, Dodemorph,

Dodemorph acetato, Epoxiconazol, Etaconazol, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenhexamida, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flutriafol, Furconazol, Furconazol-Cis, Hexaconazol, Imazalil, Imazalil sulfato, Imibenconazol, Ipconazol, Metconazol, Myclobutanilo, Naftifin, Nuarimol, Oxpoconazol, Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Piperalin, Procloroaz, Propiconazol, Piributicarb, Pirifenox, Quinconazol, Simeconazol, Spiroxamin, Tebuconazol, Terbinafin, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Uniconazol-p, Viniconazol, Voriconazol, 1-(4-clorofenil)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-il)cicloheptanol, metil-1-(2,2-dimetil-2,3-dihidro-1H-inden-1-il)-1H-imidazol-5-carboxilato, N'-(5-(difluorometil)-2-metil-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil) - N-etil-N-metilimidoformamida, N-etil-N-metil-N'-(2-metil-5-(trifluorometil)-4-[3-(trimetilsilil)propoxi]fenil)imidoformamida y O-[1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-il] -1H-imidazol-1-carbotioato.

(2) Inhibidores de la respiración (inhibidores de las cadenas de respiración), como por ejemplo Bixafen, Boscalid, Carboxin, Diflumentorim, Fenfuram, Fluopiram, Flutolanil, Fluxapiraxad, Furametpir, Furmeciclox, Isopyrazam mezcla del racemato de epímeros syn 1RS,4SR,9RS y del racemato de antiepímeros 1RS,4SR,9SR, Isopyrazam (racemato de antiepímeros), Isopyrazam (enantiómero de antiepímeros 1R,4S,9S), Isopyrazam (enantiómero de antiepímeros 1S,4R,9R), Isopyrazam (racemato de epímeros syn 1RS,4SR,9RS), Isopyrazam (enantiómero de epímeros syn 1R,4S,9R), Isopyrazam (enantiómero de epímeros syn 1S,4R,9S), Mepronil, Oxicarboxin, Penflufen, Pentiopirad, Sedaxane, Thifluzamida, 1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[2-(1,1,2,2-tetrafluoroetoxi)fenil]-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4-fluoro-2-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)fenil]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[1-(2,4-diclorofenil)-1-metoxiprop-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 5,8-difluoro-N-[2-(2-fluoro-4-[[4-(trifluorometil)piridin-2-il]oxi]fenil)etil]quinazolin-4-amina, N-[9-(diclorometil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftaleno-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[(1S,4R)-9-(diclorometil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftaleno-5-il] -3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y N-[(1R,4S)-9-(diclorometil)-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-metanonaftaleno-5-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida.

(3) Inhibidores de la respiración (inhibidores de cadenas de respiración) en el complejo III de la cadena de respiración, como por ejemplo Ametocradin, Amisulbrom, Azoxistrobin, Cyazofamida, Coumetoxistrobin, Coumoxistrobin, Dimoxistrobin, Enestroburin, Famoxadon, Fenamidon, Fenoxistrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-metil, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxistrobin, Piraclostrobin, Pirametostrobin, Piraoxistrobin, Piribencarb, Triclopiricarb, Trifloxistrobin, (2E)-2-(2-[[6-(3-cloro-2-metilfenoxi)-5-fluoropirimidin-4-il]oxi]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil)etanamida, (2E)-2-(metoxiimino)-N-metil-2-{2-[(E)-{(1-[3-(trifluorometil)fenil]etoxi)imino]metil]fenil}etanamida, (2E)-2-2-[[[(1E)-1-(3-[(E)-1-fluoro-2-feniletetil]oxi]fenil)etiliden]amino]oxi]metil]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, (2E)-2-2-[[[(2E,3E)-4-(2,6-diclorofenil)but-3-en-2-iliden]amino]oxi]metil]fenil)-2-(metoxiimino)-N-metiletanamida, 2-cloro-N-(1,1,3-trimetil-2,3-dihidro-1H-inden-4-il)piridin-3-carboxamida, 5-metoxi-2-metil-4-(2-[[[(1E)-1-[3-(trifluorometil)fenil]etiliden]amino]oxi]metil]fenil)-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-ona, metil-(2E)-2-{2-[[[(ciclopropil[(4-metoxifenil)imino]metil]sulfanil]metil]fenil]-3-metoxiprop-2-enoato, N-(3-etil-3,5,5-trimetilciclohexil)-3-(formilamino)-2-hidroxibenzamida, 2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida y (2R)-2-{2-[(2,5-dimetilfenoxi)metil]fenil}-2-metoxi-N-metilacetamida.

(4) Inhibidores de la mitosis y división celular, como por ejemplo Benomil, Carbendazim, Clorofenazol, Dietofencarb, Etaboxam, Fluopicolid, Fuberidazol, Pencycuron, Thiabendazol, Thiophanat-metil, Thiophanat, Zoxamid, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidina y 3-cloro-5-(6-cloropiridin-3-il)-6-metil-4-(2,4,6-trifluorofenil)piridazina.

(5) Compuestos con actividad multisitio, como por ejemplo mezcla de Bordeaux, Captafol, Captan, Clorothalonil, preparaciones de cobre como hidróxido de cobre, naftenato de cobre, óxido de cobre, oxiclouro de cobre, sulfato de cobre, Dichlofluanid, Dithianon, Dodine, base libre de Dodine, Ferbam, Fluorofolpet, Folpet, Guazatin, Guazatinacetato, Iminoctadin, Iminoctadinalbesilat, Iminoctadintriacetat, Mankupfer, Mancozeb, Maneb, Metiram, Zinkmetiram, oxina de cobre, Propamidin, Propineb, azufre y preparaciones de azufre como por ejemplo polisulfuro de calcio, Thiram, Toliifluanid, Zineb y Ziram.

(6) Inductores de resistencia, como por ejemplo Acibenzolar-S-metil, Isotianilo, Probenazol y Tiadinil.

(7) Inhibidores de la biosíntesis de aminoácidos y proteína, como por ejemplo Andoprim, Blasticidin-S, Cyprodinil, casugamicina, hidrato de clorhidrato de casugamicina, Mepanipirim, Pirimetanil y 3-(5-fluoro-3,3,4,4-tetrametil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolina.

(8) Inhibidores de la producción de ATP, como por ejemplo Fentin acetato, Fentin cloruro, Fentin hidróxido y Siltiofam.

(9) Inhibidores de la síntesis de pared celular, como por ejemplo Benthiavalicarb, Dimetomorph, Flumorph, Iprovalicarb, Mandipropamid, Polyoxins, Polyoxorim, Validamycin A y Valifenalat.

(10) Inhibidores de la síntesis de lípidos y membrana, como por ejemplo Bifenil, Cloroneb, Dicloran, Edifenphos, Etridiazol, Iodocarb, Iprobenfos, Isoprothiolan, Propamocarb, Propamocarb clorhidrato, Protiocarb, Pirazophos, Quintozen, Tecnazene y Tolclofos-metilo.

(11) Inhibidores de la síntesis de melanina, como por ejemplo Carpropamid, Diclocymet, Fenoxanil, Fthalid, Pyroquilon, Tricyclazol y 2,2,2-trifluoroetil {3-metil-1-[(4-metilbenzoil)amino]butan-2-il}carbamato.

(12) Inhibidores de la síntesis de ácidos nucleicos, como por ejemplo Benalaxil, Benalaxil-M (Kiralaxil), Bupirimat, Clozilacon, Dimetirimol, Etirimol, Furalaxil, Hymexazol, Metalaxil, Metalaxil-M (Mefenoxam), Ofurace, Oxadixil y ácido oxolínico.

(13) Inhibidores de la transducción de señal, como por ejemplo Chlozolinat, Fenciclonil, Fludioxonil, Iprodion, Procymidon, Quinoxifen y Vinclozolin.

(14) Desacopladores, como por ejemplo Binapacril, Dinocap, Ferimzon, Fluazinam y Meptildinocap.

(15) Otros compuestos, como por ejemplo Benthiazol, Betoxazin, Capsimycin, Carvon, Chinometionat, Pirofenon (Chlazafenon), Cufraneb, Cyflufenamid, Cymoxanil, Cyprosulfamide, Dazomet, Debacarb, Diclorophen, Diclomezin, Difenzoquat, Difenzoquat metilsulfato, Difenilamin, Ecomat, Fenpirazamin, Flumetover, Fluoromid, Flusulfamida, Flutianilo, Fosetil-aluminio, Fosetil-calcio, Fosetil-sodio, hexaclorobenceno, Irumamycin, Metasulfocarb, metilisotiocianato, Metrafenon, Mildiomycin, natamicina, dimetilditiocarbamato de níquel, Nitrothal-Isopropil, Othililnone, Oxamocarb, Oxifenthiin, pentaclorofenol y sus sales, Phenothrin, ácido fosfórico y sus sales, Propamocarb-Fosetil, Propanosin-sodio, Proquinazid, Pirimorph, (2E)-3-(4-tert-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona, (2Z)-3-(4-tert-butilfenil)-3-(2-cloropiridin-4-il)-1-(morfolin-4-il)prop-2-en-1-ona, Pyrrolnitrin, Tebufloquin, Tecloftalam, Tolnifanid, Triazoxid, Trichlamida, Zarilamida, (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-[(3-[(isobutiriloxi)metoxi]-4-metoxipiridin-2-il)carbonil]amino]-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo 2-metilpropanoato, 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, 1-(4-{4-[(5S)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, 1-(4-{4-[(5R)-5-(2,6-difluorofenil)-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)-2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]etanona, 1-(4-metoxifenoxi)-3,3-dimetilbutan-2-il-1H-imidazol-1-carboxilato, 2,3,5,6-tetracloro-4-(metilsulfonil)piridina, 2,3-dibutil-6-clorotieno[2,3-d]pirimidin-4(3H)-ona, 2,6-dimetil-1H,5H-[1,4]ditiino[2,3-c:5,6-c']dipirrol-1,3,5,7(2H,6H)-tetrona, 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5R)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-thiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5S)-5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il]-1,3-thiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, 2-[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]-1-(4-{4-[(5-fenil-4,5-dihidro-1,2-oxazol-3-il)-1,3-tiazol-2-il}piperidin-1-il)etanona, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-4H-cromen-4-ona, 2-cloro-5-[2-cloro-1-(2,6-difluoro-4-metoxifenil)-4-metil-1H-imidazol-5-il]piridin, 2-fenilfenol y sus sales, 3-(4,4,5-trifluoro-3,3-dimetil-3,4-dihidroisoquinolin-1-il)quinolin, 3,4,5-tricloropiridin-2,6-dicarbonitrilo, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetil-1,2-oxazolidin-3-il]piridin, 3-cloro-5-(4-clorofenil)-4-(2,6-difluorofenil)-6-metilpiridazina, 4-(4-clorofenil)-5-(2,6-difluorofenil)-3,6-dimetilpiridazina, 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, 5-cloro-N'-fenil-N'-(prop-2-in-1-il)tiofen-2-sulfonohidrazida, 5-fluoro-2-[(4-fluorobencil)oxi]pirimidin-4-amina, 5-fluoro-2-[(4-metilbencil)oxi]pirimidin-4-amina, 5-metil-6-octil[1,2,4]triazolo[1,5-a]pirimidin-7-amina, etil-(2Z)-3-amino-2-cian-3-fenilprop-2-enoato, N'-(4-{3-(4-clorobencil)-1,2,4-tiadiazol-5-il}oxi)-2,5-dimetilfenil-N-etil-N-metilimidoformamida, N-(4-clorobencil)-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[(4-clorofenil)(cian)metil]-3-[3-metoxi-4-(prop-2-in-1-iloxi)fenil]propanamida, N-[(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)metil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2,4-dicloropiridin-3-carboxamida, N-[1-(5-bromo-3-cloropiridin-2-il)etil]-2-fluoro-4-yodopiridin-3-carboxamida, N-[(E)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, N-[(Z)-[(ciclopropilmetoxi)imino][6-(difluorometoxi)-2,3-difluorofenil]metil]-2-fenilacetamida, N'-{4-[(3-tert-butil-4-ciano-1,2-tiazol-5-il)oxil-2-cloro-5-metilfenil]-N-etil-N-metilimidoformamida, N-metil-2-(1-{[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-(1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-il)-1,3-tiazol-4-carboxamida, N-metil-2-(1-{[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, N-metil-2-(1-{[5-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-1-il]acetil}piperidin-4-il)-N-[(1S)-1,2,3,4-tetrahidronaftaleno-1-il]-1,3-tiazol-4-carboxamida, pentil-{6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metiliden]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamato, ácido fenacin-1-carboxílico, quinolin-8-ol, quinolin-8-ol sulfato (2:1) y tert-butil {6-[[[(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metiliden]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamato.

(16) Otros compuestos, como por ejemplo 1-metil-3-(trifluorometil)-N-[2'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-clorobifenil-2-il)-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',4'-

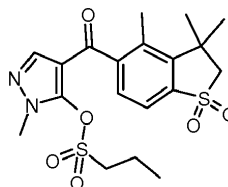
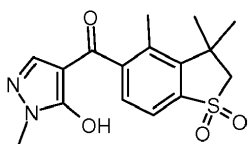
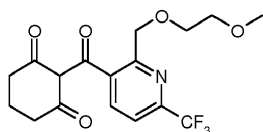
diclorobifenil-2-il]-3-(difluorometil)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(2',5'-difluorobifenil-2-il)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-1-metil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, 5-fluoro-1,3-dimetil-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-cloro-N-[4'-(prop-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-(4'-etinilbifenil-2-il)-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-etinilbifenil-2-il)-5-fluoro-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-cloro-N-(4'-etinilbifenil-2-il)piridin-3-carboxamida, 2-cloro-N-[4'-(3,3-dimetilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida, 4-(difluorometil)-2-metil-N-[4'-(trifluorometil)bifenil-2-il]-1,3-tiazol-5-carboxamida, 5-fluoro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-cloro-N-[4'-(3-hidroxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida, 3-(difluorometil)-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, 5-fluoro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]-1,3-dimetil-1H-pirazol-4-carboxamida, 2-cloro-N-[4'-(3-metoxi-3-metilbut-1-in-1-il)bifenil-2-il]piridin-3-carboxamida, (5-bromo-2-metoxi-4-metilpiridin-3-il)(2,3,4-trimetoxi-6-metilfenil)metanona, N-[2-(4-{[3-(4-clorofenil)prop-2-in-1-il]oxi}-3-metoxifenil)etil]-N2-(metilsulfonil)valinamida, ácido 4-oxo-4-[(2-feniletil)amino]butanoico y but-3-in-1-il {6-[[[(Z)-(1-metil-1H-tetrazol-5-il)(fenil)metilen]amino]oxi]metil]piridin-2-il}carbamato.

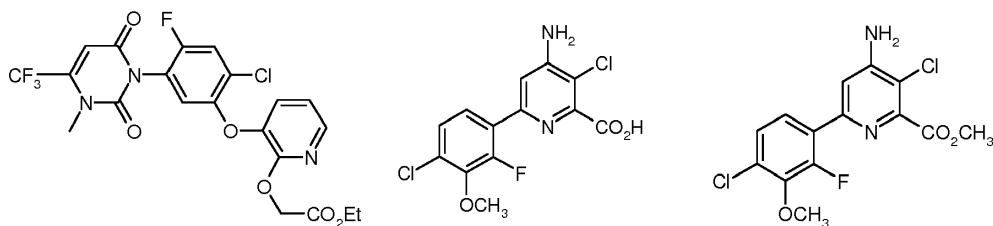
Todos los asociados mixtos mencionados de las clases (1) a (16) pueden, cuando debido a sus grupos funcionales están en capacidad de ello, dado el caso formar sales con ácidos o bases adecuados.

20 Como ejemplos de visitas se mencionan:

Como asociados de combinación para los compuestos de acuerdo con la invención, en formulaciones mixtas o en la mezcla en tanque son utilizables por ejemplo principios activos conocidos, que se basan en un inhibidor de por ejemplo acetolactato-sintetasa, acetil-CoA-carboxilasa, celulosa-sintetasa, enolpiruvilshikimato-3-fosfato- sintetasa, glutamin-sintetasa, p-hidroxifenilpiruvato-dioxigenasa, fitoenodesaturasa, fotosistema I, fotosistema II, protoporfirinógeno-oxidasa, como se describen por ejemplo en Weed Research 26 (1986) 441-445 o "The Pesticide Manual", 15ª edición, The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 2006 y la literatura allí citada. Como herbicidas o reguladores de crecimiento de plantas conocidos, que pueden ser combinados con los compuestos de acuerdo con la invención, se mencionan por ejemplo los siguientes principios activos (los compuestos son denominados con el "nombre común" de acuerdo con la International Organization for Standardization (ISO) o con el nombre químico o con el número de código) y comprenden siempre todas las formas de aplicación como ácidos, sales, ésteres e isómeros como estereoisómeros e isómeros ópticos. al respecto se mencionan como ejemplares una y en parte también varias formas de aplicación: Acetochlor, Acibencenoar, Acibencenoar-S-metilo, Acifluorofen, Acifluorofen-sodio, Aclonifen, Alachlor, Allidochlor, Alloxidim, Alloxidim-sodio, Ametryn, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Aminociclopirachlor, Aminociclopirachlor-potasio, Aminociclopirachlor-metilo, Aminopiraldid, Amitrole, sulfamato de amonio, Ancymidol, Anilofos, Asulam, Atrazine, Aviglicin, Azafenidin, Azimsulfuron, Aziprotryn, Beflubutamida, Benazolin, Benazolin-etilo, Bencarbazone, Benfluralin, Benfuresate, Bensulide, Bensulfuron, Bensulfuron-metilo, Bentazone, Benzfendizone, Benzobiciclon, Benzofenap, Benzofluor, Benzoilprop, Benciladenin, Biciclopirona, Bifenox, Bilanafos, Bilanafos sodio, Bispiribac, Bispiribac-natrium, Bromacil, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxinilo, Bromuron, Buminafos, Busoxinone, Butachlor, Butafenacilo, Butamifos, Butenachlor, Butralin, Butroxidim, Butilate, Cafenstrole, Carbaril, Carbetamide, Carfentrazone, Carfentrazone-etilo, Carvone, cloruro de clorocolina, Chlometoxifen, Chloramben, Chlorazifop, Chlorazifop-butilo, Chlorbromuron, Chlorbufam, Chlorfenac, Chlorfenac-sodio, Chlorfenprop, Chlorflurenol, Chlorflurenol-metilo, Chloridazon, Chlorimuron, Chlorimuron-etilo, cloruro de cloromequat, Chlornitrofen, ácido 4-clorofenoxiacético, Chlorophthalim, Chlorpropham, Chlorthal-dimetilo, Chlorotoluron, Chlorsulfuron, Cinidon, Cinidon-etilo, Cinmetilin, Cinosulfuron, Cletodim, Clodinafop, Clodinafop-propargilo, Clofencet, Clomazone, Clomeprop, Cloprop, Clopiralid, Cloransulam, Cloransulam-metilo, Cloxifonac, Cumiluron, Cyanamide, Cyanazine, Cyclanilide, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxidim, Cycluron, Cyhalofop, Cyhalofop-butilo, Cyperquat, Cyprazine, Cyprazole, Cytokinin, 2,4-D, 2,4-DB, Daimuron/Dymron, Dalapon, Daminozide, Dazomet, n-decanol, Desmedipham, Desmetryn, Detosil-Pirazolate (DTP), Diallate, Diaminozid, Dicamba, Dichlobenilo, Dichlorprop, Dichlorprop-P, Diclofop, Diclofop-metilo, Diclofop-P-metilo, Diclosulam, Dietatilo, Dietatil-etilo, Difenoxuron, Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopir, Diflufenzopyr sodio, Dikegulac-sodio, Dimefuron, Dimepiperate, Dimetachlor, Dimetametryn, Dimetenamid, Dimetenamid-P, Dimetipin, Dimetrasulfuron, Dinitramine, Dinoseb, Dinoterb, Diphenamida, diisopropilnaftalenos, Dipropetryn, Diquat, Diquat-dibromuro, Ditiopir, Diuron, DNOC, Eglinazone-etilo, Endothal, EPTC, Esprocarb, Etalfluralin, Etametsulfuron, Etametsulfuron-metilo, etilnaftilacetato, Etephon, Etidimuron, Etiozin, Etofumesate, Etoxisfen, Etoxisfen-etilo, Etoxisulfuron, Etobenzanid, F-5331, es decir N-[2-cloro-4-fluoro-5-[4-(3-fluoropropil)-4,5-dihidro-5-oxo-1H-tetrazol-1-il]-fenil]-etansulfonamida, F-7967, es decir 3-[7-cloro-5-fluoro-2-(trifluorometil)-1H-bencimidazol-4-il]-1-metil-6-(trifluorometil) pirimidin-2,4(1H,3H)-dion, Fenoprop, Fenoxaprop, Fenoxaprop-P, Fenoxaprop-etilo, Fenoxaprop-P-etilo, Fenoxasulfone, Fentrazamide, Fenuron, Flamprop, Flamprop-M-isopropilo, Flamprop-M-metilo, Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop, Fluazifop-P, Fluazifop-butilo, Fluazifop-P-butilo, Fluazolate, Flucarbazone, Flucarbazone-sodio, Flucetosulfuron, Fluchloralin, Flufenacet

- (tiafluamida), Flufenpir, Flufenpir-etilo, Flumetralin, Flumetsulam, Flumiclorac, Flumiclorac-pentilo, Flumioxazin, Flumipropyn, Fluometuron, Fluorodifen, Fluoroglicofen, Fluoroglicofen-etilo, Flupoxam, Flupropacilo, Flupropanate, Flupirsulfuron, Flupirsulfuron-metil-sodio, Flurenol, Flurenol-butilo, Fluridone, Flurochloridone, Fluroxipir, Fluroxipir-meptilo, Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet, Fluthiacet-metilo, Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Forchlorfenuron, Fosamine, Furiloxifen, ácido giberélico, Glufosinate, Glufosinateamonio, Glufosinate-P, Glufosinate-P-amonio, Glufosinate-P-sodio, glifosato, glifosatoisopropilamonio, H-9201, es decir O-(2,4-dimetil-6-nitrofenil)-O-etil-isopropilfósforo amidotioato, Halosafen, Halosulfuron, Halosulfuron-metilo, Haloxifop, Haloxifop-P, Haloxifopetoxietilo, Haloxifop-P-etoxietilo, Haloxifop-metilo, Haloxifop-P-metilo, Hexazinone, HW-02, es decir 1(dimetoxifosforil)-etil-(2,4-diclorofenoxi)acetato, Imazametabenz, Imazametabenzmetilo, Imazamox, Imazamox-amonio, Imazapic, Imazapir, Imazapir-isopropilamonio, Imazaquin, Imazaquin-amonio, Imazetapir, Imazetapir-amonio, Imazosulfuron, Inabenfide, Indanofan, Indaziflam, ácido indolacético (IAA), ácido 4-indol-3-ilbutírico (IBA), Iodosulfuron, Iodosulfuron-metil-sodio, Iofensulfuron, Iofensulfuron-sodio, Ioxinilo, Ipencarbazone, Isocarbamide, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapirifop, KUH-043, es decir 3-([5(difluorometil)-1-metil-3-(trifluorometil)-1H-pirazol-4-il]metil)sulfonyl)-5,5-dimetil-4,5-dihidro-1,2-oxazol, Karbutilate, Ketospiradox, Lactofen, Lenacil, Linuron, malehidrazida, MCPA, MCPB, MCPB-metilo, -etilo y -sodio, Mecoprop, Mecopropsodio, Mecoprop-butotil, Mecoprop-P-butotil, Mecoprop-P-dimetilamonio, Mecoprop-P-2-etilhexilo, Mecoprop-P-potasio, Mefenacet, Mefluidide, cloruro de Mepiquat, Mesosulfuron, Mesosulfuron-metilo, Mesotrione, Metabenzthiazuron, Metam, Metamifop, Metamitron, Metazachlor, Metazasulfuron, Metazole, Metiopirsulfuron, Metiozolin, metoxifenona, Metildymron, 1-metilciclopropeno, metilisotiocianato, Metobenzuron, Metobromuron, Metolachlor, S-metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron, Metsulfuron-metilo, Molinate, Monalide, monocarbamida, monocarbamida-dihidrogenosulfato, Monolinuron, Monosulfuron, Monosulfuron-éster, Monuron, MT-128, es decir 6-cloro-N-[(2E)-3-cloroprop-2-en-1-il]-5-metil-N-fenilpiridazin-3-amina, MT-5950, es decir N-[3-cloro-4-(1-metiletil)-fenil]-2-metilpentanamida, NGGC-011, ácido 1-naftilacético (NAA), naftilacetamida (NAAM), 2-ácido naftoixacético, Naproanilide, Napropamide, Naptalam, NC-310, es decir 4-(2,4-diclorobenzoil)-1-metil-5-benciloxipirazole, Neburon, Nicosulfuron, Nipiraclofen, Nitratin, Nitrofen, nitroguayacolato, nitrofenolato de sodio (mezcla de isómeros), Nitrofluorofen, ácido nonanoico, Norflurazon, Orbencarb, Orthosulfamuron, Oryzalin, Oxadiargilo, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxifluorofen, Paclobutrazol, Paraquat, dicloruro de Paraquat, ácido pelargónico (ácido nonanoico), Pendimetalin, Pendralin, Penoxsulam, Pentanochlor, Pentoxazone, Perfluidone, Petoxamida, Phenisopham, Phenmedipham, Phenmedipham-etilo, Picloram, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pirifenop, Pirifenop-butilo, Pretilachlor, Primisulfuron, Primisulfuron-metilo, Probenazole, Profluzol, Procyazine, Prodiamine, Prifluraline, Profoxidim, Prohexadione, Prohexadione-calcio, Prohidrojasmona, Prometon, Prometryn, Propachlor, Propanilo, Propaquizafop, Propazine, Propham, Propisochlor, Propoxicarbazone, Propoxicarbazone-sodio, Propirisulfuron, Propyzamide, Prosulfalin, Prosulfocarb, Prosulfuron, Prynachlor, Piraclonilo, Piraflufen, Piraflufen-etilo, Pirasulfotole, Pirazolynate (Pirazolate), Pirazosulfuron, Pirazosulfuronetilo, Pirazoxifen, Piribambenz, Piribambenz-isopropilo, Piribambenz-propilo, Piribenzoxim, Piributicarb, Piridafol, Piridate, Piritalid, Piriminobac, Piriminobac-metilo, Pirimisulfan, Piritiobac, Piritiobac-sodio, Piroxasulfone, Piroxsulam, Quinclorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop, Quizalofop-etilo, Quizalofop-P, Quizalofop-P-etilo, Quizalofop-P-tefurilo, Rimsulfuron, Saflufenacilo, Secbumeton, Setoxidim, Siduron, Simazine, Simetryn, SN-106279, es decir metil-(2R)-2-([7-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-naftil]oxi)propanoato, Sulcotrione, Sulfallate (CDEC), Sulfentrazone, Sulfometuron, Sulfometuron-metilo, Sulfosate (Glyphosate-trimesium), Sulfosulfuron, SW-065, SYN-523, SYP-249, es decir 1-etoxi-3-metil-1-oxobut-3-en-2-il-5-[2-cloro-4-(trifluorometil)fenoxi]-2-nitrobenzoato, SYP-300, es decir 1-[7-fluoro-3-oxo-4-(prop-2-in-1-il)-3,4-dihidro-2H-1,4-benzoxazin-6-il]-3-propil-2-tioximidazolidin-4,5-diona, Tebutam, Tebuthiuron, Tecnazene, Tefuritrione, Tembotrione, Tepraloxidim, Terbacilo, Terbutcarb, Terbutchlor, Terbumeton, Terbutilazine, Terbutryn, Thenilchlor, Thiafluamide, Thiazafluron, Thiazopir, Thidiazimin, Thidiazuron, Thienecarbazone, Thienecarbazone-metilo, Thifensulfuron, Thifensulfuron-metilo, Tiobencarb, Tiocarbazono, Topramezone, Tralkoxidim, Triafamone, Triallate, Triasulfuron, Triaziflam, Triazofenamide, Tribenuron, Tribenuron-metilo, Tribufos, ácido tricloroacético (TCA), Triclopir, Tridiphane, Trietazine, Trifloxisulfuron, Trifloxisulfuron-sodio, Trifluralin, Triflusulfuron, Triflusulfuron-metilo, Trimeturon, Trinexapac, Trinexapac-etilo, Tritosulfuron, Tsitodef,
- Uniconazole, Uniconazole-P, Vernolate, ZJ-0862, es decir 3,4-dicloro-N-{2-[(4,6-dimetoxipirimidin-2-il)oxi]bencil}anilina, así como los siguientes compuestos:





Son otros principios activos agroquímicos preferidos los triazoles y estrobilurinas, en particular Cyproconazole, Epoxiconazole, Metconazole, Propiconazole, Tebuconazole así como Azoxistrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-metilo, Metominostrobin, Picoxistrobin, Piraclostrobin y Trifloxistrobin. Así mismo se prefieren Isopyrazam, Indaziflam, Fluopiram, Fluxapiraxad y Bixafen. Así mismo se prefieren todos los herbicidas sistémicos aplicados en la hoja o de postemergencia y protectores, en particular Amidosulfuron, Bromoxinil, Cypsosulfamide, 2,4-D, Glufosinat, Glyphosat, Iodosulfuron-metilo, Isoxadifen-etilo, Mefenpir, Mesosulfuron, Mesotrione, Metamitron, Phenmedipham, Sulcotrione, Tembotrione y Thiencazabazone-metilo.

La presente invención se refiere además a formulaciones y formas de aplicación preparadas a partir de ellas, como agentes protectores de las plantas y/o agentes para combatir las plagas como por ejemplo caldos para empapamiento, goteo y atomización, que comprenden por lo menos una de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos de acuerdo con la invención. Dado el caso, las formas de aplicación contienen otros agentes protectores de plantas y/o agentes para combatir las plagas y/o adyuvantes que mejoran el efecto como promotores de penetración, por ejemplo aceites vegetales como por ejemplo aceite de colza, aceite de girasol, aceites minerales como por ejemplo aceites de parafina, alquilésteres de ácidos grasos vegetales como por ejemplo metilésteres de aceite de colza o aceite de soja o alcanol-alcoxilatos y/o agentes de esparcimiento como por ejemplo alquilsiloxanos y/o sales por ejemplo sales orgánicas o inorgánicas de amonio o fosfonio como por ejemplo sulfato de amonio o hidrogenofosfato de diamonio y/o los agentes promotores de retención como por ejemplo dioctilsulfosuccinato o polímeros de hidroxipropil-guar y/o humectantes como por ejemplo glicerina y/o fertilizantes como por ejemplo fertilizantes que contienen amonio, potasio o fósforo.

Dado el caso, las formulaciones contienen, aparte de protioconazol, otros principios activos agroquímicos.

Preferiblemente son formulaciones o formas de aplicación, que contienen sustancias auxiliares como por ejemplo extensores, solventes, promotores de espontaneidad, sustancias de soporte, agentes emulsificantes, agentes dispersantes, anticongelantes, biocidas, espesantes y/u otras sustancias auxiliares como por ejemplo adyuvantes. En este contexto, un adyuvante es un componente que mejora la acción biológica de la formulación, sin que el componente tenga en sí mismo un efecto biológico. Son ejemplos de adyuvantes los agentes que promueven la retención, el comportamiento de esparcimiento, la adherencia a la superficie de las hojas o la penetración.

Estas formulaciones son preparadas de manera conocida, por ejemplo mediante mezcla de los principios activos con sustancias auxiliares como por ejemplo extensores, solventes y/o sustancias sólidas de soporte y/u otras sustancias auxiliares como por ejemplo sustancias con actividad superficial. La preparación de las formulaciones ocurre en instalaciones adecuadas o también antes o durante la aplicación.

Como sustancias auxiliares pueden encontrar aplicación aquellas sustancias que son adecuadas para impartir a la formulación del principio activo o las formas de aplicación preparadas a partir de esas formulaciones (como por ejemplo agentes protectores de las plantas listos para el uso, como caldos para atomización o desinfectantes de semillas) propiedades adecuadas, como determinadas propiedades físicas, técnicas y/o biológicas.

Como agentes extensores son adecuados por ejemplo agua, líquidos químicos orgánicos polares y apolares por ejemplo de las clases de los hidrocarburos aromáticos y no aromáticos (como parafinas, alquilbencenos, alquilnaftaleno, clorobencenos), los alcoholes y polioles (que dado el caso pueden estar también sustituidos, formando éteres y/o formando ésteres), las cetonas (como acetona, ciclohexanona), ésteres (también grasas y aceites) y (poli-)éteres, las aminas simples y sustituidas, amidas, lactamas (como N-alquilpirrolidonas) y lactonas, las sulfonas y sulfóxidos (como dimetilsulfóxido) así como N,N-dimetildecanamida, N,N-dimetiloctanamida, N,N-dimetildodecanamida, Rhodiasolv Polarclean^{MR} (metil-5(dimetilamino)-2-metil-5-oxopentanoato).

En el caso del uso de agua como agente extensor, pueden usarse por ejemplo también solventes orgánicos como agentes auxiliares de disolución. Como solventes líquidos entran en consideración esencialmente: compuestos aromáticos como xileno, tolueno o alquilnaftaleno, compuestos aromáticos clorados o hidrocarburos alifáticos clorados como clorobencenos, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, como ciclohexano o parafinas, por ejemplo fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como butanol o glicol así como sus éteres y ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes fuertemente polares como dimetilformamida y dimetilsulfóxido así como agua.

Básicamente pueden usarse todos los solventes adecuados. Son solventes adecuados por ejemplo hidrocarburos aromáticos como por ejemplo xileno, tolueno o alquilnaftaleno, hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados como por ejemplo clorobenceno, cloroetileno o cloruro de metileno, hidrocarburos alifáticos, como por ejemplo ciclohexano, parafinas, fracciones de petróleo, aceites minerales y vegetales, alcoholes como por ejemplo metanol, etanol, iso-propanol, butanol o glicol así como sus éteres y ester, cetonas como por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona o ciclohexanona, solventes fuertemente polares como dimetilsulfóxido así como agua.

Básicamente pueden usarse todos los materiales de soporte adecuados. Como materiales de soporte entran en consideración en particular: por ejemplo sales de amonio y harinas de rocas naturales como caolines, arcillas, talco, tiza, cuarzo, atapulgita, montmorillonita o tierras de infusorios y harina de rocas sintéticas, como ácido silícico altamente disperso, óxido de aluminio y silicatos naturales o sintéticos, resinas, ceras y /o fertilizantes sólidos. Así mismo, pueden usarse mezclas de tales materiales de soporte. Como materiales de soporte para granulados entran en consideración: por ejemplo rocas naturales fracturadas y fraccionadas como calcita, mármol, piedra pómez, sepiolita, dolomita así como granulados sintéticos de harinas orgánicas e inorgánicas, así como granulados de materiales orgánicos como aserrín, papel, conchas de nuez de coco, mazorcas de maíz y tallo de tabaco.

También pueden usarse agentes extensores o solventes gaseosos licuados. En particular son adecuados aquellos agentes extensores o materiales de soporte que a temperatura normal y bajo presión normal son gaseosos, por ejemplo gases propelentes en aerosol como hidrocarburos halogenados así como butano, propano, nitrógeno y dióxido de carbono.

Son ejemplos de agentes emulsificantes y/o que generan espuma, agentes dispersantes o agentes humectantes con propiedades iónicas o no iónicas o mezclas de estas sustancias con actividad superficial, las sales de ácido poliácrico, sales de ácido lignosulfónico, sales de ácido fenolsulfónico o ácido naftalenosulfónico, policondensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con ácidos grasos o con aminas grasas, con fenoles sustituidos (preferiblemente alquilfenoles o arilfenoles), sales de ésteres de ácido sulfosuccínico, derivados de taurina (preferiblemente alquiltauratos), ésteres de ácido fosfórico de alcoholes o fenoles polietoxilados, ésteres de ácidos grasos de polioles y derivados de los compuestos que contienen sulfatos, sulfonatos y fosfatos, por ejemplo alquilarilpoliglicoléteres, alquilsulfonatos, alquilsulfatos, arilsulfonatos, hidrolizados de proteína de huevo, lejías gastadas de lignina-sulfito y metilcelulosa. La presencia de una sustancia con actividad superficial es ventajosa cuando uno de los principios activos y/o uno de los materiales inertes de soporte, no es soluble en agua y cuando la aplicación ocurre en agua.

Como otras sustancias auxiliares pueden estar presentes en la formulación y las formas de aplicación derivadas de ella, colorantes como pigmentos inorgánicos, por ejemplo óxido de hierro, óxido de titanio, azul de ferrocianuro y colorantes orgánicos como colorantes de alizarina, azo y metaltalocianina y nutrientes y micronutrientes como sales de hierro, manganeso, boro, cobre, cobalto, molibdeno y zinc.

Además pueden estar presente estabilizantes como estabilizantes en frío, agentes conservantes, antioxidantes, agentes protectores contra la luz u otros agentes que mejoran la estabilidad química y / o física. Además pueden estar presentes agentes que generan espuma o antiespumantes.

Además, las formulaciones y formas de aplicación derivadas de ellas pueden contener como sustancias auxiliares adicionales también agentes de adherencia como carboximetilcelulosa, polímeros naturales y sintéticos en polvo, en grano o en forma de látex como goma arábica, polivinilalcohol, polivinilacetato así como fosfolípidos naturales como cefalina y lecitina y fosfolípidos sintéticos. Otras sustancias auxiliares pueden ser aceites vegetales y minerales.

Dado el caso, en las formulaciones y las formas de aplicación derivadas de ellas pueden estar presentes aún otras sustancias auxiliares. Tales aditivos son por ejemplo sustancias odoríferas, coloides protectores, aglutinantes, adhesivos, espesantes, sustancias tixotrópicas, promotores de penetración, promotores de retención, estabilizantes, agentes de secuestación, formadores de complejo, humectantes, agentes de esparcimiento. En general pueden combinarse los principios activos con todo aditivo sólido o líquido, que es usado corrientemente para propósitos de formulación.

Como promotores de retención entran en consideración todas las sustancias, que disminuyen la tensión superficial dinámica como por ejemplo dioctilsulfosuccinato o que elevan la viscoelasticidad como por ejemplo polímeros de hidroxipropil-guar.

En la presente relación, entran en consideración como promotores de penetración todas las sustancias que se usan comúnmente para mejorar la penetración de los principios activos agroquímicos en las plantas. En esta relación, los promotores de penetración se definen porque penetran en la cutícula de las plantas desde el caldo de aplicación y/o desde la carga de atomización (por regla general acuosos) y porque pueden aumentar la movilidad de las sustancia

(movilidad) de los principios activos. Los métodos descritos en la literatura (Baur et al., 1997, Pesticide Science 51, 131-152) pueden ser usados para la determinación de esta propiedad. A modo de ejemplo se mencionan los alcoholalcoxilatos como por ejemplo etoxilato de grasa de coco (10) o isotrideciletoxilato (12), ésteres de ácidos grasos como por ejemplo metiléster de aceite de colza o aceite de soja, alcoxilatos de aminas grasas como por ejemplo etoxilato de amina de sebo (15) o sales de amonio y/o fosfonio como por ejemplo sulfato de amonio o hidrogenofosfato de diamonio.

Las formulaciones contienen preferiblemente entre 0,00000001 y 98 % en peso de principio activo o, de modo particular preferiblemente entre 0,01 y 95 % en peso de principio activo, de modo particular preferiblemente entre 0,5 y 90 % en peso de principio activo, referido al peso de la formulación.

El contenido de principio activo de las formas de aplicación (agentes protectores de plantas) preparadas a partir de las formulaciones puede variar en amplios intervalos. La concentración de principio activo de las formas de aplicación puede estar comúnmente entre 0,00000001 y 95 % en peso de principio activo, preferiblemente entre 0,00001 y 1 % en peso, referida al peso de la forma de aplicación. La aplicación sucede en un modo corriente ajustado a las formas de aplicación.

El contenido de los componentes individuales puede variar en las formulaciones de acuerdo con la invención dentro de un intervalo amplio.

La fabricación de las formulaciones de acuerdo con la invención ocurre por ejemplo de modo que se mezclan mutuamente los componentes en las respectivas relaciones deseadas. Si el principio activo agroquímico es una sustancia sólida, entonces se usa ésta en general en forma finamente molida o en forma de una solución o suspensión en un solvente orgánico o agua. Si el principio activo agroquímico es líquido, entonces frecuentemente es innecesario el uso de un solvente orgánico. Además, es posible usar un principio activo agroquímico sólido en forma de un producto fundido.

Las temperaturas pueden variar en la ejecución del procedimiento en un intervalo determinado. En general se trabaja a temperaturas entre 0 °C y 80 °C, preferiblemente entre 10 °C y 60 °C.

Para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención se procede en general de modo que se mezclan las dibutilamidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) con uno o varios principios activos, así como dado el caso con aditivos. El orden en el cual se mezclan mutuamente los componentes es cualquiera.

Para la ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención entran en consideración aparatos corrientes que son usados para la fabricación de formulaciones agroquímicas.

Como formas de aplicación pueden usarse todos los procedimientos conocidos como convencionales por los expertos; por ejemplo se mencionan: atomización, inmersión, nebulización, así como una serie de procedimientos especiales para el tratamiento directo aéreo o subterráneo de la totalidad de la planta o partes (semilla, raíz, estolones, tronco, tallo, hoja), como por ejemplo inyección en el tallo para árboles o vendas en el tallo para plantas perennes, y una serie de procedimientos de aplicación indirecto especiales.

El concepto de "organismos dañinos" comprende todas las formas de organismos que en el correspondiente campo de uso causan daños económicos y/o a la salud. Preferiblemente son organismos dañinos para las plantas y animales, así como organismos que causan enfermedades, de modo particular preferiblemente son malezas y malas hierbas, algas, musgos, insectos, ácaros, nemátodos, roedores, hongos, bacterias y virus, terrestres y acuáticos.

Las respectivas cantidades de aplicación referidas a la superficie y/o al objeto, de los agentes protectores de plantas de los más diversos tipos de formulaciones, para combatir los mencionados organismos dañinos, varían muy fuertemente. En general se usan aquí los medios de aplicación en las cantidades convencionales, conocidas por el experto como usuales para el respectivo campo de uso; como por ejemplo de varios cientos de litros de agua por hectárea para procedimientos estándar de atomización sobre pocos litros de aceite por hectárea en la aplicación "de ultra bajo volumen" con avión, hasta pocos mililitros de una solución fisiológica en el procedimiento de inyección. Las concentraciones de los agentes protectores de planta de acuerdo con la invención en los correspondientes medios de aplicación varían por ello en un amplio intervalo, y dependen del respectivo campo de uso. En general se usan concentraciones que son conocidas por los expertos como corrientes para el respectivo campo de uso. Se prefieren concentraciones de 0,01 % en peso a 99 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,1 % en peso a 90 % en peso.

Los agentes protectores de planta de acuerdo con la invención pueden ser aplicados por ejemplo en las formas de preparación comunes para los preparados líquidos, como tales o después de dilución previa con agua, por consiguiente por ejemplo como emulsiones, suspensioemulsiones, suspensiones o soluciones. Al respecto, la aplicación ocurrió de acuerdo con métodos corrientes, also por ejemplo mediante atomización, regadura o

inyección.

La cantidad de aplicación del agente protector de plantas de acuerdo con la invención puede variar dentro de un amplio intervalo. Está determinada por los respectivos principios activos agroquímicos y por su contenido en los agentes protectores de plantas.

- 5 De acuerdo con la invención pueden tratarse todas las plantas y partes de plantas. Se entiende aquí por plantas todas las plantas y poblaciones de plantas, como plantas de cultivo o plantas silvestres deseadas e indeseadas (incluyendo plantas de cultivo de origen natural). Las plantas de cultivo pueden ser plantas que pueden ser obtenidas mediante métodos convencionales de cultivo y optimización o mediante métodos biotecnológicos y de tecnología de genes o combinaciones de estos métodos, incluyendo las plantas transgénicas e incluyendo los tipos de plantas que pueden ser protegidas o no pueden ser protegidas por derechos de marca comercial de variedades.
- 10 Por partes de plantas debería entenderse todas las partes y órganos aéreos y subterráneos de las plantas, como brotes, hojas, flores y raíz, en los que se citan por ejemplo hojas, agujas, tallos, troncos, flores, cuerpos de fruta, frutas y semillas, así como raíces, bulbos y rizomas. A las partes de plantas pertenecen también cosechas así como materiales de propagación vegetativos y generativos, por ejemplo esquejes, bulbos, rizomas, espigas y semillas.
- 15 Como ya se mencionó anteriormente, pueden tratarse todas las plantas y sus partes de acuerdo con la invención. En una forma preferida de realización se tratan especies de plantas y tipos de plantas así como sus partes, de origen silvestre u obtenidas mediante métodos biológicos convencionales de cultivo, como cruce o fusión de protoplastos. En otra forma preferida de realización se tratan plantas transgénicas y tipos de plantas, que fueron obtenidos mediante métodos de tecnología genética, dado el caso en combinación con métodos convencionales (Organismos Genéticamente Modificados), y sus partes. El concepto "partes" o "partes de plantas" o "partes de plantas" fue aclarado anteriormente. De modo particular preferiblemente se tratan plantas de acuerdo con la invención de los tipos de plantas que en cada caso se encuentran corrientemente en el mercado o en uso. Bajo tipos de plantas se entienden plantas con propiedades novedosas ("rasgos"), que habían sido cultivadas tanto mediante cultivo convencional, como por mutagénesis o por técnicas de ADN recombinante. Estos pueden ser
- 20 tipos, razas, bio- y genotipos.

A las plantas o tipos de plantas preferidas de acuerdo con la invención que van a ser tratadas de modo transgénico (obtenidas por tecnología genética) pertenecen también plantas, que fueron obtenidas mediante modificación de tecnología genética del material genético, que imparten a estas plantas propiedades valiosas particularmente ventajosas ("rasgos"). Son ejemplos de tales propiedades un crecimiento mejorado de la planta, elevada tolerancia frente a temperaturas altas o bajas, elevada tolerancia frente a sequedad o frente al contenido de agua o de sal en el suelo, elevado poder de florecimiento, cosecha facilitada, aceleración de la madurez, elevado rendimiento en la cosecha, mayor calidad y/o mayor valor nutritivo del producto cosechado, mayor estabilidad al almacenamiento y/o facilidad para ser procesado del producto cosechado. Otros y particularmente resaltados ejemplos de tales propiedades son una elevada resistencia de las plantas contra las plagas animales y microbianas, como contra insectos, ácaros, hongos, bacterias y/o virus patógenos a las plantas así como una elevada tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas. Como ejemplos de plantas transgénicas se mencionan las plantas de cultivo importantes, como cereales (trigo, arroz), maíz, soja, patata, caña de azúcar, tomate, arveja y otros tipos de verduras, algodón, tabaco, colza, así como plantas frutales (con las frutas manzana, pera, frutas cítricas y uvas), en los que se resaltan de modo particular maíz, soja, patata, algodón, tabaco y colza. Como propiedades ("rasgos") se resaltan de manera particular la elevada resistencia de las plantas contra los insectos, arácnidos, nemátodos y caracoles, mediante las toxinas que surgen en las plantas, en particular aquellas que son generadas en las plantas (en lo sucesivo "plantas Bt") mediante el material genético de *Bacillus Thuringiensis* (por ejemplo mediante los genes CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb y CryIF así como sus combinaciones). Como propiedades ("rasgos") se resaltan también de modo particular las resistencias elevadas de las plantas contra los hongos, bacterias y virus, por resistencia sistémica adquirida (SAR), sistemina, fitoalexina, generadores así como genes de resistencia y toxinas y proteínas expresadas de modo correspondiente. Como propiedades ("rasgos") se resaltan además de modo particular elevada tolerancia de las plantas frente a determinados principios activos herbicidas, por ejemplo imidazolinonas, sulfonilureas, glifosato o fosfinotricina (por ejemplo gen "PAT"). Los genes que imparten en cada caso las propiedades ("rasgos") deseadas pueden también ocurrir en combinaciones mutuas de las plantas transgénicas. Como ejemplos de "plantas Bt" se mencionan variedades de maíz, variedades de algodón, variedades de soja y variedades de patata, que son distribuidas bajo la denominación comercial YIELD GARD® (por ejemplo maíz, algodón, soja), KnockOut® (por ejemplo maíz), StarLink® (por ejemplo maíz), Bollgard® (algodón), Nucotn® (algodón) y NewLeaf® (patata). Como ejemplos de plantas tolerantes a los herbicidas se mencionan variedades de maíz, variedades de algodón y variedades de soja, que son distribuidas bajo las denominaciones comerciales Roundup Ready® (tolerancia frente al glifosato por ejemplo de maíz, algodón, soja), Liberty Link® (tolerancia frente a la fosfinotricina, por ejemplo colza), IMI® (tolerancia frente a imidazolinona) y STS® (tolerancia frente a sulfonilureas por ejemplo maíz). Como plantas resistentes a los herbicidas (cultivadas de modo convencional con tolerancia a los herbicidas) se mencionan también las variedades distribuidas bajo la denominación Clearfield® (por ejemplo maíz). Evidentemente estas

declaraciones son válidas también para tipos de plantas que estarán en el mercado en el futuro o serán desarrolladas en el futuro, con estas o propiedades genéticas ("rasgos") desarrolladas en el futuro.

Se prefieren plantas del grupo de las plantas útiles, plantas ornamentales, especies de césped, en general árboles usados que encuentran aplicación como plantas ornamentales en ámbitos públicos y privados, y sitios de bosque.

5 El sitio de bosque comprende árboles para la fabricación de madera, celulosa, papel y productos, que son fabricados a partir partes de los árboles.

Como se usa aquí, el concepto de plantas útiles denomina plantas de cultivo, que son usadas como plantas para la obtención de alimentos, forraje, combustibles o para propósitos técnicos.

10 Entre las plantas útiles, que pueden ser tratadas de acuerdo con la invención, se cuentan por ejemplo las siguientes especies de plantas: césped, viñas, cereales, por ejemplo trigo, cebada, centeno, arroz, avena, maíz y mijo; remolachas, por ejemplo remolacha azucarera y remolacha forrajera; frutas, por ejemplo frutas de semilla, frutas de hueso y bayas, por ejemplo manzana, pera, ciruela, melocotón, almendra, cereza y bayas por ejemplo fresa, frambuesa, mora; legumbres, por ejemplo frijoles, lentejas, guisantes y soja; cultivos de aceite, por ejemplo colza, mostaza, semillas de amapola, aceitunas, girasol, coco, plantas de aceite de ricino, granos de cacao y cacahuete;

15 plantas de pepino, por ejemplo calabazas, cohombros y melones; plantas de fibra, por ejemplo algodón, lino, cáñamo y yute; frutas cítricas, por ejemplo naranjas y limones, pomelos y mandarinas; tipos de verduras, por ejemplo espinaca, ensalada (de lechuga), espárragos, repollo, zanahoria, cebolla, tomate, patata y pimiento; familia de los laureles, por ejemplo aguacate, canela, alcanfor, o así mismo, plantas como tabaco, nueces, café, berenjena, caña de azúcar, té, pimienta, vid, lúpulo, bananos, caucho natural así como plantas ornamentales, por ejemplo

20 flores, arbustos, árboles de hoja caduca y árboles coníferos como coníferas. Esta enumeración no representa ninguna limitación.

Las siguientes plantas se consideran como cultivos objetivo particularmente adecuados para la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención: algodón, berenjena, césped, frutas de pepitas, frutas de hueso, bayas, maíz, trigo, cebada, pepino, tabaco, vid, arroz, cereales, pera, frijoles, soja, colza, tomate, pimiento, melones,

25 repollo, patata y manzana.

Las plantas tratadas de acuerdo con la invención son, en tanto se requiere al uso de herbicidas, todos los tipos de malezas. En lo que se refiere a la protección de plantas de cultivo mediante aplicación de por ejemplo fungicidas e insecticidas, se prefiere la aplicación también en, por ejemplo, cultivos transgénicos de plantas útiles y ornamentales, por ejemplo de cereales, como trigo, cebada, centeno, avena, mijo, arroz, yuca y maíz, o también

30 cultivos de remolacha azucarera, algodón, soja, colza, patata, tomate, guisantes y otros tipos de verduras, económicamente importantes.

La invención es aclarada en más detalle mediante los ejemplos, sin limitarse por ello.

Ejemplos de fabricación

Prueba de penetración

35 En esta prueba se midió la penetración de principios activos a través de cutículas de hoja de árbol de manzana, aisladas enzimáticamente. Se usaron hojas, que se picaron en estado completamente desarrollado de árbol de manzana de la variedad Golden Delicious. El aislamiento de la cutícula ocurrió de manera que primero en el lado inferior se marcó con colorante y se llenaron discos troquelados de hoja, por medio de infiltración al vacío, con una solución (al 0,2 a 2 %) de pectinasa amortiguada a un valor de pH entre 3 y 4, entonces se añadió azida de sodio y

40 se dejaron los discos de hoja así tratados hasta la disolución de la estructura original de la hoja y hasta el retiro de la cutícula no celular.

Después de ello se usaron nuevamente sólo las cutículas de los lados superiores de la hoja, libres de estomas y pelos. Se lavaron varias veces alternativamente con agua y una solución amortiguada de valor de pH 7. Las cutículas así limpias obtenidas fueron a continuación colocadas sobre placas de teflón y fueron alisadas y secadas

45 con un débil chorro de aire.

En la siguiente etapa se depositaron sobre acero inoxidable las membranas de cutícula así obtenidas, para investigaciones de transporte de membrana en celdas de difusión (= cámaras de transporte). Para ello, con una pinza se colocaron las cutículas en el centro de los bordes de las celdas de difusión recubiertos con grasa de silicona, y se sellaron con un anillo así mismo engrasado. La disposición fue elegida de modo que el lado

50 morfológicamente exterior de las cutículas estaba orientado hacia afuera, por consiguiente hacia el aire, mientras el lado originalmente interior estaba orientado hacia el interior de la celda de difusión. Se llenaron con agua las celdas de difusión, o con una mezcla de agua y solvente.

En el caso de muestras formuladas, los principios activos fueron colocados en agua de grifo y se añadió el aditivo de prueba. Para uso de principios activos no formulados se usó una mezcla de acetona/agua de grifo. Al respecto, el contenido de acetona varió entre 20% (m/m) y 30% (m/m). Esta mezcla fue entonces añadida a la mezcla colocada previamente de aditivo/emulsificante, lo cual dio como resultado una solución transparente o una emulsión. En los casos donde no se usó un solvente o emulsificante, se había preparado una emulsión con capacidad de aplicación, mediante homogenización por ultrasonido.

Para la determinación de la penetración se aplicaron en cada caso sobre el lado exterior de una cutícula, 10 µl de un caldo para atomización de la composición mencionada en los ejemplos. Después de la aplicación del caldo de atomización se dejó evaporar en cada caso del agua, se giraron entonces en cada caso las cámaras y se colocaron en tinas a temperatura constante, en lo cual sobre el lado exterior de la cutícula se sopló aire con una temperatura y humedad definidas. Con ello, la penetración inicial ocurrió a una humedad relativa de 60 % y una temperatura ajustada de 25 °C. La penetración de principio activo fue medida por medio de HPLC o principio activo marcado con radioactividad.

Como se reconoce en virtud de los ejemplos citados en las tablas, la presencia de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos conduce a una clara elevación de la penetración de todos los principios activos probados. Al respecto, aquí sirvieron como controles las variantes sin dibutilamidas de ácidos carboxílicos, que era el principio activo o la formulación sola o también, cuando se usó un emulsificante en la mezcla con dibutilamida de ácido carboxílico, el principio activo o la formulación con este emulsificante.

Las amidas de ácidos dimetil- y dibutilcarboxílicos usados en los ejemplos son las respectivas mezclas de las correspondientes amidas de ácidos carboxílicos. Así, por ejemplo dibutilamida C₁₆₋₁₈ significa una mezcla que consiste esencialmente en dibutilamidas de ácidos carboxílicos C₁₆ y C₁₈.

Tabla, ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

El principio activo Bromoxinilo fue colocado en agua de grifo formulado como WP 20 (1 g/l de Bromoxinilo) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino sólo (0,5 g/l) o en diferentes concentraciones de caldo para atomización dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 (emulsificado con un emulsificante de etoxilato de ricino) y se midió la penetración de Bromoxinilo. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Bromoxinilo WP20 sin/con	Concentración de aditivo (g/l)	Promedio de penetración de Bromoxinilo* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Bromoxinilo WP20 en agua sin aditivo	-	1	8
Emulsificante de etoxilato de ricino**	0,5	1	12
Dibutilamida C12-14**	1	5	25
Dibutilamida C12-14**	3	6	23
Dibutilamida C12-14**	5	5	26

* 1,0 g/l Bromoxinilo; **Con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante

La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 ha conducido a una clara elevación de la penetración de Bromoxinilo, poco dependiente de la concentración, por encima de 1 g/l.

Tabla, ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

El principio activo Bromoxinil-octanoato fue colocado en agua formulado como EC225 (1,5 g/l de Bromoxinil-octanoato) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino sólo (0,5 g/l) o en diferentes concentraciones de

caldo para atomización dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) y se midió la penetración de Bromoxinil-octanoato. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Promedio de penetración de Bromoxinil-octanoato* en % (n= 4-8)			
Bromoxinil-octanoato sin/con	Concentración de aditivo (g/l)	3h	24h
Bromoxinil-octanoato EC225 en agua sin adición	-	5	49
Emulsificante de etoxilato de ricino**	0,5	5	51
Dibutilamida C12-14**	1	12	53
Dibutilamida C12-14**	3	13	70
Dibutilamida C12-14**	5	18	68

* 1,5 g/l Bromoxinil-octanoato; ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante

- 5 La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 ha conducido a una clara elevación, dependiente de la concentración, de la penetración de Bromoxinil-octanoato sobre todo inmediatamente después de la aplicación.

Tabla, ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

- 10 El principio activo Bromoxinilo fue colocado en acetona/agua (1,5 g/l de Bromoxinil) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino sólo (0,5 g/l) o en diferentes concentraciones de caldo para atomización dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) y se midió la penetración de Bromoxinilo. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Promedio de penetración de Bromoxinilo* en % (n= 4-8)			
Bromoxinilo sin/con	Concentración de aditivo (g/l)	3h	24h
Emulsificante de etoxilato de ricino**	0,5	1	9
Dibutilamida C12-14 **	1	29	70
Dibutilamida C12-14 **	3	59	85
Dibutilamida C12-14 **	5	61	83

* 1,5 de g/l Bromoxinilo; ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante

La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 ha conducido a una clara elevación dependiente de la concentración de la penetración de Bromoxinilo.

Tabla, ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

- 15 El principio activo Bromoxinilo fue colocado en acetona/agua (1,5 g/l de Bromoxinilo) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino sólo (0,5 g/l) o en diferentes concentraciones de caldo para atomización dibutilamida de ácidos carboxílicos C₈₋₁₀ (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) y se midió la

penetración de Bromoxinilo. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Bromoxinilo sin/con	Concentración de aditivo (g/l)	Promedio de penetración de Bromoxinilo* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Emulsificante de etoxilato de ricino**	0,5	2	10
Dibutilamida C8-10 **	1	14	48
Dibutilamida C8-10 **	3	27	85
Dibutilamida C8-10**	5	30	82

* 1,5 g/l Bromoxinilo; ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante

5 La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 ha conducido a una clara elevación, dependiente de la concentración, de la penetración de Bromoxinilo.

Tabla, ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

10 El principio activo Bromoxinilo fue colocado en acetona/agua (1,5 g/l de Bromoxinilo) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino (0,5 g/l) solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) a una concentración de caldo para atomización de 3 g/l y se midió la penetración de Bromoxinilo. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Bromoxinilo sin/con	Concentración de aditivo (g/l)	Promedio de penetración de Bromoxinilo* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Emulsificante de etoxilato de ricino**	0,5	1	6
Dibutilamida C8-10**	3	16	39
Dibutilamida C12-14**	3	8	31
Dibutilamida C16-18**	3	7	32

* 1,5 g/l de Bromoxinilo; ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante

La adición de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos ha conducido a una clara elevación de la penetración de Bromoxinilo.

15 Tabla, ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención)

El principio activo Bromoxinilo fue colocado en acetona/agua (1,5 g/l de Bromoxinilo) y fue aplicado con emulsificante de etoxilato de ricino (0,5 g/l) solo o junto con dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-10 no de acuerdo con la invención o dibutilamida de ácidos carboxílicos C₈₋₁₀ o dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 de

acuerdo con la invención (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l y se midió la penetración de Bromoxinilo. La tabla muestra la penetración después de 5 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Bromoxinilo sin/con	Concentración (g/l) de dialquilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Bromoxinilo* en % (n= 4-8)	
		5h	24h
Bromoxinilo en acetona/agua con 0,5 g/l de emulsificante de etoxilato de ricino	-	4	20
<u>Dimetil</u> amida C8-10 **	1	20	30
<u>Dimetil</u> amida C8-10 **	3	45	57
<u>Dibutil</u> amida C8-10**	1	32	72
<u>Dibutil</u> amida C8-10**	3	67	86
<u>Dibutil</u> amida C12-14**	1	29	70
<u>Dibutil</u> amida C12-14**	3	59	85
* 1,5 g/l de Bromoxinilo ** con 0,5 g/l de emulsificante de etoxilato de ricino			

- 5 La adición de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos ha conducido a una clara elevación, dependiente de la concentración, de la penetración de Bromoxinilo. En todos los casos fue claramente superior el efecto de la dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-10.

Tabla, ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención)

- 10 El principio activo Spirotetramat fue disuelto en acetona/agua (0,3 g/l de Spirotetramat) y fue aplicado solo o junto con diferentes concentraciones de caldo para atomización de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 (emulsificada con un emulsificante de etoxilato de ricino) y se midió la penetración de Spirotetramat. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Spirotetramat sin/con	Concentración de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Spirotetramat* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Spirotetramat en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	0	1
Dibutilamida C12-14**	0,2	2	23
Dibutilamida C12-14**	0,5	2	25
Dibutilamida C12-14**	1	8	39
Dibutilamida C12-14**	3	13	65

		Promedio de penetración de Spirotetramat* en % (n= 4-8)	
Spirotetramat sin/con	Concentración de dibutilamida de ácido carboxílico	3h	24h
* 0,3 g/l de Spirotetramat; ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante			

La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 ha conducido a una clara elevación, dependiente de la concentración, de la penetración de Spirotetramat.

Tabla, ejemplo 8 (no de acuerdo con la invención)

- 5 El principio activo Spirotetramat fue colocado en agua de grifo, formulado como SC240 (0,3 g/l de Spirotetramat) y aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 g/l (homogeneizado mediante tratamiento con ultrasonido) y se midió la penetración de Spirotetramat. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

		Promedio de penetración de Spirotetramat* en % (n= 4-8)	
Spirotetramat sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	3h	24h
Spirotetramat SC240 sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	1	2
Dibutilamida C8-10	1	11	13
Dibutilamida C12-14	1	4	10
Dibutilamida C16-18	1	4	16
* 0,3 g/l de Spirotetramat			

- 10 La adición de las tres dibutilamidas de ácidos carboxílicos ha conducido a una clara elevación de la penetración de Spirotetramat.

Tabla, ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

- 15 El principio activo Kresoxim-metilo fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de Kresoxim-metilo) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l (emulsificado con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de Kresoxim-metilo. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

		Promedio de penetración de Kresoxim-metilo * en % (n= 4-8)	
Kresoxim-metil	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	3h	24h
Kresoxim-metilo en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	1	3

Kresoxim-metil	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Kresoxim-metilo * en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Dibutilamida C8-10**	3	60	66
Dibutilamida C12-14**	1	51	82
Dibutilamida C12-14 **	3	68	99
Dibutilamida C16-18**	3	52	76

* 0,3 g/l Kresoxim-metilo, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico ha conducido a una clara elevación de la penetración de Kresoxim-metilo.

Tabla, ejemplo 10 (no de acuerdo con la invención)

- 5 El principio activo Azoxistrobin fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de Azoxistrobin) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l (emulsificado con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de Azoxistrobin. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Azoxistrobin sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Azoxistrobin* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Azoxistrobin en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	<1	1
Dibutilamida C8-10**	3	34	46
Dibutilamida C12-14**	1	7	14
Dibutilamida C12-14 **	3	9	37
Dibutilamida C16-18**	3	6	36

* 0,3 g/l de Azoxistrobin, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

- 10 La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico ha conducido a una clara elevación de la penetración de Azoxistrobin.

Tabla, ejemplo 11 (no de acuerdo con la invención)

- 15 El principio activo Epoxiconazole fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de Epoxiconazole) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l (emulsificado con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de Epoxiconazole. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Epoxiconazole sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Epoxiconazole * en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Epoxiconazole en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	1	2
Dibutilamida C8-10**	3	67	73
Dibutilamida C12-14**	1	52	96
Dibutilamida C12-14 **	3	54	95
Dibutilamida C16-18**	3	17	95

* 0,3 g/l de Epoxiconazole, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico ha conducido a una clara elevación de la penetración de Epoxiconazole.

Tabla, ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

- 5 El principio activo Propiconazol fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de Propiconazol) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l (emulsificado con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de Propiconazol. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Propiconazol sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Propiconazol * en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Propiconazol en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	4	44
Dibutilamida C12-14**	1	53	85
Dibutilamida C12-14 **	3	72	89
Dibutilamida C16-18**	3	45	92

* 0,3 g/l Propiconazol, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

- 10 La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 ha conducido a una clara elevación de la penetración de Propiconazol.

Tabla, ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)

- 15 El principio activo Isopyrazam fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de Isopyrazam) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 o 3 g/l (emulsificado con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de Isopyrazam. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Isopirazam sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Isopirazam * en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Isopirazam en acetona/agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	1	2
Dibutilamida C8-10**	3	37	87
Dibutilamida C12-14**	1	11	54
Dibutilamida C12-14 **	3	12	49
Dibutilamida C16-18**	3	10	35

* 0,3 g/l Isopirazam, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico ha conducido a una clara elevación de la penetración de Isopirazam.

Tabla, ejemplo 14 (no de acuerdo con la invención)

- 5 El principio activo Indaziflam (formulado como SC500) fue colocado en agua de grifo (0,3 g/l Indaziflam) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 2.5 g/l (emulsificado con etoxilato de ricino o triestirilfenol-etoxilatos) y se midió la penetración de Indaziflam. La tabla muestra la penetración después de 24 y 48 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

Variante Indaziflam sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Indaziflam * en % (n= 4-8)	
		24h	48h
Indaziflam SC500 en agua sin dibutilamida de ácido carboxílico	-	3	6
Dibutilamida C8-10**	2.5	26	34
Dibutilamida C12-14 **	2.5	27	49
Dibutilamida C16-18**	2.5	8	17
Dibutilamida C16-18***	2.5	14	70
Dibutilamida C16-18****	2.5	40	77

* 0,3 g/l Indaziflam, ** con 0,5 g/l de etoxilato de ricino como emulsificante, *** con 0,5 g/ triestirilfenol-etoxilato 16 (***) o 29 EO (****)

10

La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico ha conducido a una clara elevación de la penetración de Indaziflam.

Tabla, ejemplo 15

- 15 El principio activo protioconazol fue colocado en acetona/agua de grifo (0,3 g/l de protioconazol) y fue aplicado solo o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 a una concentración de caldo para atomización de 1 g/l (emulsificado mediante tratamiento con ultrasonido) y se midió la penetración de protioconazol. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 25 °C y 60% de humedad relativa.

Variante sin/con	protioconazol	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de protioconazol* en % (n= 4-8)	
			3h	24h
Protioconazole acetona/agua	en	-	1	2
Dibutilamida C12-14		1	1	11
Dibutilamida C16-18		1	5	18
* 0,3 g/l de protioconazol				

La adición de las dos dibutilamidas de ácidos carboxílicos ha conducido a una clara elevación de la penetración de protioconazol.

Tabla, ejemplo 16

- 5 Comparación de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos usadas de acuerdo con la invención frente a la dimetilamida de ácido carboxílico del estado de la técnica:

La siguiente tabla muestra la comparación de la penetración de protioconazol de la formulación del mercado o una composición novedosa de acuerdo con la invención, donde 20% del solvente dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-10 fue reemplazado por dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 (datos en porcentaje en masa) con 25% de protioconazol.

Formulación A:

20% emulsificante KS

20% dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18

34,9% dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-10

- 15 0,1% antiespumante

El principio activo protioconazol fue colocado en agua de grifo formulado como estándar comercial EC250 o con la formulación de acuerdo con la invención (0,3 g/l de protioconazol) y se midió la penetración de protioconazol en un ensayo en el cual en el primer día se habían ajustado 15 °C y 80% de humedad relativa del aire y al segundo día 25° y 60%. La tabla muestra la penetración después de 12 y 24 horas a 25 °C y 60% de humedad relativa.

Variante	Promedio de penetración de protioconazol* en % (n= 4-8)			
	12 h	24 h	36 h	48 h
Formulación estándar EC250	3	4	6	8
EC250 formulación A de acuerdo con la invención	6	10	19	23
* 0,3 g/l de protioconazol				

- 20 El ejemplo muestra que las dibutilamidas de ácidos carboxílicos usadas de acuerdo con la invención conducen a una penetración reforzada frente a la dimetilamida de ácido carboxílico del estado de la técnica.

Tabla, ejemplo 17

- 25 Comparación de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos usadas de acuerdo con la invención, frente a dimetilamida de ácido carboxílico del estado de la técnica:

El principio activo protioconazol fue colocado en acetona/agua de grifo (0,8 g/l de protioconazol) y fue aplicado junto con dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-10 (1,5 g/l) sola o con adición (0,5 g/l o 1 g/l en la carga) de dibutilamida de ácidos carboxílicos C8-10, dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 de acuerdo con la invención (en cada caso con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato) y se midió la penetración de protioconazol. La tabla muestra la penetración después de 3 y 24 horas a 20 °C y 60% de humedad relativa.

- 30

Variante protioconazol sin/con	Concentración (g/l) de dibutilamida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de protioconazol* en % (n= 4-8)	
		3h	24h
Protioconazole en acetona/agua con 1,5g/l dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-C10**	-	1,3 (n=21)	3,7 (n=21)
Dibutilamida C8-10**	0,5	2,1	6,3
Dibutilamida C8-10**	1	2,5	9,3
Dibutilamida C12-14**	0,5	2,0	9,4
Dibutilamida C12-14**	1	4,2	16,6
Dibutilamida C16-18**	0,5	2,1	7,4
Dibutilamida C16-18**	1	3,2	17,9

* 0,8 g/l de protioconazol, ** con 0,4 g/l de triestirilfenol-etoxilato

La adición de las tres dibutilamidas de ácido carboxílico a una solución de protioconazol que ya contiene una elevada cantidad de dimetilamida de ácidos carboxílicos C8-C10 ha conducido a una clara, más fuerte y dependiente de la concentración, elevación de la penetración de protioconazol.

5 Tabla, ejemplo 18

Elevación del efecto fungicida de Proline en trigos con dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18

10 En dos ensayos de campo se evaluó la influencia de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 sobre la eficacia fungicida de Proline EC250 contra varios hongos patógenos dañinos. Los ensayos de campo fueron aplicados en trigos de invierno en un campo en Burscheid, Alemania. Los ensayos fueron organizados de manera aleatoria con tres repeticiones y un predio de prueba tenía una superficie de 6m². El momento de plantación fue el 20 de octubre de 2009 o 21 de octubre de 2009. Se aplicaron otra fertilización y medidas de protección de las plantas, como corresponde a la práctica agrícola.

15 Las sustancias de prueba fueron aplicadas dos veces sucesivamente en los estados de crecimiento de cereales EC32 y EC39. El intervalo fue de 2 o 3 semanas. Se usó protioconazol como formulación EC 250 (nombre comercial Proline), la dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 como EC500. Proline fue usada sola o con adición de mezcla para tanque de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18. El consumo de agua para la aplicación por atomización fue 300 l/ha.

20 Se evaluó el grado de ataque de enfermedad sobre las hojas de trigo y los controles de enfermedad (efecto) el 30 de junio y 1 de julio de 2010, es decir aproximadamente 4 semanas después de la segunda aplicación de fungicida. La siguiente tabla muestra la influencia de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 en la elevación de la acción de Proline:

		Ensayo 1		Ensayo 2
	Patógeno	Leptosphaeria nodorum	Puccinia recondita	Pirenophora teres
Variante	Cantidad de principio activo por hectárea	Efecto de acuerdo con (%)		
No tratado (ataque)	-	14	5	5
Proline	75	67	72	70
Proline + 0.1% dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 *	75	85	99	91

* 0.2% dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 EC500 es una dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

El resultado muestra que ya una concentración de 0,1% de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18 eleva de manera significativa el efecto fungicida de Proline.

Tabla, ejemplo 19 (no de acuerdo con la invención)

Elevación de la eficacia herbicida de Indaziflam con dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14:

- 5 Se ejecutaron dos ensayos de campo para investigar la influencia de dibutilamida C12-14 sobre la eficacia herbicida del herbicida Indaziflam. Los ensayos de campo fueron aplicados (1) en Fresno (California, EEUU) y (2) Merville (Francia). Ambos productos fueron aplicados en una infestación mixta con maleza natural. El tamaño del predio en el Ensayo 1 fue de 9,3 qm y el del Ensayo 2 fue de 6 qm. Las plantas de maleza fueron tratadas con los productos, en un estado temprano de desarrollo (la altura medida de la planta, dependiendo de la especie de maleza, era de 2
- 10 cm a 7 cm). Para ello se disolvieron y se diluyeron en agua los productos que iban a ser aplicados y entonces se atomizaron con 187 litros por hectárea (Ensayo 1) y 250 litros por hectárea (Ensayo 2) como solución para atomización, directamente sobre las plantas de maleza.

- 15 En ambos ensayos de campo se probó Indaziflam SC500 como producto solo, en comparación con Indaziflam SC500 en mezcla en tanque con 0,5 litros de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 por hectárea. En el Ensayo 1 la cantidad aplicada de Indaziflam (formulado como SC500) fue de 50 gramos de sustancia activa por hectárea y en el Ensayo 2 fueron 75 gramos de sustancia activa por hectárea. La maleza mixta consistía en las siguientes malezas monocotiledóneas: *Digitaria sanguinalis* (DIGSA), *Lolium multiflorum* (LOLMU), *Setaria glauca* (PESGL) y *Setaria verticillata* (SETVE), y las siguientes malezas dicotiledóneas: *Amaranthus retroflexus* (AMARE), *Abutilon theophrasti* (ABUTH), *Chenopodium album* (CHEAL), *Fallopia convolvulus* (POLCO).

- 20 Se evaluó visualmente el efecto herbicida de los productos, en comparación con controles no tratados. Al respecto, el efecto herbicida fue expresado en porcentaje (%): 100 % de efecto herbicida = las plantas de maleza están completamente muertas; 0 % de efecto = como las plantas de control). El Ensayo 1 fue evaluado 7 días después de la aplicación de los productos y el Ensayo 2 fue evaluado 28 días después de la aplicación. En la tabla 1 (ensayo de campo 1) y en la tabla 2 (ensayo de campo 2) se presentan los respectivos resultados de los ensayos de campo.

- 25 Tabla 19a:

Controles de malezas de acuerdo con Abbott (%)	Cantidad de principio activo por hectárea (g/ha)	AMARE	CHEAL	PESGL	LOLMU	ABUTH
Indaziflam	50	46	28	43	53	55
Indaziflam + Dibutilamida C12-14	50	88	73	82	83	85

Tabla19 b:

Controles de maleza de acuerdo con Abbott (%)	Cantidad de principio activo por hectárea (g/ha)	POLCO	CHEAL	SETVE	DIGSA
Indaziflam	75	15	10	45	15
Indaziflam + Dibutilamida C12-14	75 + 0,5 L/ha	63	86	55	80

- 30 En ambos ensayos de campo pudo mostrarse que la adición de 0,5 litros de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 por hectárea, al herbicida Indaziflam eleva de manera significativa la eficacia sobre las malezas.

Ejemplo 20: Grado de cobertura

- 35 De modo sorprendente se encontró también que las dibutilamidas de ácidos carboxílicos no solubles en agua elevan claramente el grado de cobertura - la fracción de la superficie de la planta cubierta con el líquido para la atomización, en la aplicación de atomización - después de la emulsión con diferentes emulsificantes. Así en la aplicación por atomización con una boquilla de inyector de aire (TeeJet AI11003, 200L/ha) sobre el maíz con 2 g/l de una emulsión de dibutilamida de ácidos carboxílicos C12-14 o dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 (emulsificada con 0,5 g/l de etoxilato de éster de sorbitano), el grado de cobertura aumentó de 1,1% (fracción de la superficie humedecida con referencia a la superficie de la planta tratada) para agua a 18,5% (dibutilamida de ácido carboxílico C12-14) o 17,9% (dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18). El valor del emulsificante sólo estaba en
- 40 7,3%.

Tabla, ejemplo 21 (no de acuerdo con la invención)

El principio activo Fluopiram fue colocado como formulación EC en el laboratorio: se disuelve Fluopiram en una mezcla previa de solvente y emulsificante (dimetilacetamida + Tanemul PS16) y se diluyó con agua hasta la solución de prueba lista para el uso. La solución de prueba contiene 0,5g/l de principio activo, 0,5g/l de emulsificante y 2 % en peso de solvente. Es aplicada sobre cutículas aisladas de hoja de manzana, sola o junto con dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-18 o dimetilamida de ácidos carboxílicos C18 a una concentración de caldo para atomización de 1,5g/l (emulsificado mediante tratamiento con ultrasonido) y se midió la penetración de Fluopiram. La tabla muestra la penetración después de 6 y 24 horas a 25 °C y 60% de humedad relativa.

Solución de prueba	Concentración (g/l) de amida de ácido carboxílico	Promedio de penetración de Fluopiram en % (n=8-10)	
		6h	24h
Fluopiram (0,5g/l)	-	20	53
Fluopiram & dibutilamida C16-18	1.5	84	95
Fluopiram & dimetilamida C18	1.5	34	51

La adición de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18 conduce, en comparación con la correspondiente dimetilamida, a una fuerte elevación de la penetración de Fluopiram.

Tabla, ejemplo 22

Penetración propia de las dibutilamidas de ácidos carboxílicos

Las dibutilamidas de ácidos alquilo /alqueno carboxílicos C12-C14 y C16-C18 y las dimetilamidas análogas fueron colocadas como formulaciones EC en el laboratorio: se disuelven en una mezcla previa de solvente y emulsificante (dimetilacetamida + Tanemul PS16) y se diluyen con agua hasta la solución de prueba lista para el uso (emulsificada mediante tratamiento con ultrasonido). Las soluciones de prueba contienen en cada caso 1,5g/l de amida de ácido carboxílico, 0,5g/l de emulsificante y 2 % en peso de solvente. Son aplicadas sobre cutículas aisladas de hoja de manzana y a continuación se mide la penetración propia de las amidas de ácidos carboxílicos. La tabla muestra la penetración después de 6 y 24 horas a 25 °C y 60% de humedad relativa.

Solución de prueba	de	Concentración (g/l) de amida de ácido carboxílico	Penetración de amida de ácido carboxílico en % (n=8-10)	
			6h	24h
Dibutilamida C16-18		1,5	0	0
Dimetilamida C18		1,5	22	61
Dibutilamida C12-14		1,5	2	4
Dimetilamida C16-C12		1,5	49	47

La penetración propia de las dimetilamidas de ácidos carboxílicos es esencialmente mayor que la de las dibutilamidas. La dibutilamida C16-18 penetra en general de manera no medible.

Ejemplos de formulación

Se prepararon las siguientes formulaciones de acuerdo con la invención mediante mezcla de los componentes individuales.

Ejemplo 1 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Tebuconazol, se mezclan primero

20 g de Tebuconazol con

56 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

5 4 g de agua y

10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 2 de formulación (no de acuerdo con la invención)

10 Para la preparación debida de la invención con el principio activo Tebuconazol, se mezclan primero

20 g de Tebuconazol con

51 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

4 g de agua y

15 15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 3 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Tebuconazol, se mezclan primero

20 20 g de Tebuconazol con

52 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

3 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

25 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 4 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Epoxiconazol, se mezclan primero

10 g de epoxiconazol con

30 65 g de bencilalcohol y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

7,5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

7,5 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino y

10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

35 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 5 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Epoxiconazol, se mezclan primero

10 g de epoxiconazol con
 50 g de bencilalcohol y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con
 10 g de 2-sec-butilfenol,
 7,5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),
 5 7,5 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino y
 15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 6 de formulación (no de acuerdo con la invención)

10 Para la preparación debida de la invención con el principio activo Fluoxastrobin, se mezclan primero
 10 g de fluoxastrobin con
 35 g de gamma-butirolactona y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con
 15 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,
 15 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),
 15 10 g de etilendiamina alcoxilada con un promedio de 16 unidades de EO y 16 unidades de PO,
 5 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO y
 10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

20 Ejemplo 7 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Fluoxastrobin, se mezclan primero

10 g de fluoxastrobin con
 30 g de gamma-butirolactona y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con
 15 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,
 25 15 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),
 10 g de etilendiamina alcoxilada con un promedio de 16 unidades de EO y 16 unidades de PO,
 5 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO y
 15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

30 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 8 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Azoxistrobin, se mezclan primero

10 g de azoxistrobin con
 35 g de gamma-butirolactona y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con
 35 15 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,
 15 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),
 10 g de etilendiamina alcoxilada con un promedio de 16 unidades de EO y 16 unidades de PO,

5 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO y

10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

5 Ejemplo 9 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Azoxistrobin, se mezclan primero

10 g de azoxistrobin con

30 g de gamma-butirolactona y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

15 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

10 15 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

10 g de etilendiamina alcoxilada con un promedio de 16 unidades de EO y 16 unidades de PO,

5 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

15 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 10 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Trifloxistrobin, se mezclan primero

10 g de trifloxistrobin con

20 44,97 g de N-metilpirolidona y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con 10 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO,

2,5 g de sal de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO,

12,5 g de butoxipoliétilen-propilenglicol (copolímero de bloque),

0,03 g de emulsión de antiespuma de silicona y

20 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

25 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 11 de formulación

Para la preparación debida de la invención con el principio activo protioconazol se mezclan primero

25 g de protioconazol con

30 34,9 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

20 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

0,1 g de emulsión de antiespuma de silicona y

20 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

35 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo de formulación 12

Para la preparación debida de la invención con el principio activo protioconazol, se mezclan primero

25 g de protioconazol con

39,9 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque),

10 g de triestiril-fenol-etoxilato con un promedio de 16 unidades de EO y

5 0,1 g de emulsión de antiespuma de silicona y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 13 de formulación (no de acuerdo con la invención)

10 Para la preparación debida de la invención con el principio activo Bixafen, se mezclan primero

10 g de bixafen con

45 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

15 10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

20 Ejemplo 14 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Bixafen, se mezclan primero

10 g de bixafen con

40 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

25 10 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

30 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 15 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Bixafen, se mezclan primero

10 g de bixafen con

40 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

35 5 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

20 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

5 Ejemplo 16 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Isopirrazam, se mezclan primero

10 g de Isopirrazam con

45 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenoetilenglicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

15 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 17 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Isopirrazam, se mezclan primero

10 g de Isopirrazam con

40 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

20 10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenoetilenglicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

25 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo de formulación 18 (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Fluxapiraxad, se mezclan primero

10 g de Fluxapiraxad con

30 45 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenoetilenglicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

35 10 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16-C18

Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 19 de formulación (no de acuerdo con la invención)

Para la preparación debida de la invención con el principio activo Fluxapiroxad, se mezclan primero

10 g de Fluxapiroxad con

40 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

5 10 g de mezcla de hidrocarburos aromáticos, Naphalin reducida,

10 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque) y

15 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

10 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

Ejemplo 20 de formulación

Para la preparación debida de la invención como aditivo de mezcla en tanque, se mezclan primero

50 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18 con

15 25 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

25 g de bencilalcohol

Una vez terminada la adición se agita por otras 2 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

20 Ejemplo 21 de formulación

Para la preparación debida de la invención con el principio activo protioconazol, se mezclan primero

20 g de protioconazol con

44,9 g de N,N-dimetildecanamida y entonces se mezcla bajo agitación a temperatura ambiente con

15 g de 2-etilhexanol-propilenetilen-glicoléter,

25 10 g de poliglicoleteréster de aceite de ricino,

5 g de etoxipropoxi-triestiril-fenol (copolímero de bloque)

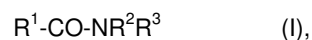
0,1 g de emulsión de antiespuma de silicona y

5 g de dibutilamida de ácidos carboxílicos C16 -C18

30 Una vez terminada la adición, se agita por otras 4 horas a temperatura ambiente. De esta forma se obtiene una solución homogénea.

REIVINDICACIONES

1. Uso de amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I)



en el que

5 R^1 significa alquilo C₁₆-C₁₈ o alquenilo C₁₆-C₁₈ y

R^2 significa alquilo C₄ y

R^3 significa alquilo C₄

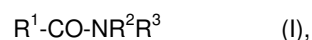
para la promoción de la penetración de protioconazol en plantas.

10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las amidas de ácidos carboxílicos de la fórmula (I) son añadidas al principio activo agroquímico protioconazol como aditivo de mezcla en tanque.

3. Formulaciones agroquímicas en forma de concentrados de emulsión o dispersiones en aceite, que contienen

◦ protioconazol así como

◦ por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I)



15 en la que

R^1 significa alquilo C₁₆-C₁₈ o alquenilo C₁₆-C₁₈ y

R^2 significa alquilo C₄ y

R^3 significa alquilo C₄, así como

◦ por lo menos un solvente y / o aceite.

20 4. Formulación agroquímica de acuerdo con la reivindicación 3, en la cual el contenido de la por lo menos una amida de ácido carboxílico de la fórmula (I) en la formulación agroquímica es

◦ 1 a 50 % en peso.

5. Formulaciones agroquímicas de acuerdo con la reivindicación 3 que contienen

• 15 - 35 % en peso de protioconazol y

25 • 25 - 45 % en peso de N,N-dimetildecánamida y

• 10 - 40 % en peso de uno o varios emulsificantes y

• 0,01 - 1,0 % en peso de antiespumantes, y

• 5 - 30 % en peso de dibutilamida de ácido alquil carboxílico C₁₆ -C₁₈ y dibutilamida de ácido alquenilo carboxílico C₁₆-C₁₈ (en la suma).