



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 263**

51 Int. Cl.:
A01N 25/10 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07822415 .1**
96 Fecha de presentación : **09.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2099292**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Formulaciones agroquímicas que comprenden copolímeros de N-vinilamida.**

30 Prioridad: **30.11.2006 EP 06125065**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2010

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Dieckmann, Yvonne;**
Ishaque, Michael;
Munster, Ingo;
Picard, Laurent;
Kerl, Wolfgang;
Langewald, Jurgen;
Kreuz, Klaus;
Kohle, Harald y
Gorth, Felix, Christian

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 346 263 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).

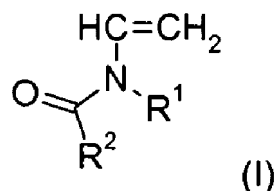
DESCRIPCIÓN

Formulaciones agroquímicas que comprenden copolímeros de N-vinilamida.

5 La presente invención comprende formulaciones que comprenden por lo menos un pesticida y por lo menos un copolímero que comprende

(a) un comonomero de N-vinilamida a) de la fórmula I

10



15

20

en donde R¹ y R² son independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o R¹ y R² representan juntos un grupo funcional (CH₂)_x, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros, y

25

(b) por lo menos un comonomero b) seleccionado del grupo que consiste de vinilpiridina, derivados de vinilpiridina y N-vinilimidazol en forma polimerizada, métodos para combatir insectos nocivos y/o hongos fitopatogénicos, un método para controlar vegetación no deseada y métodos para mejorar la salud de las plantas con base en las formulaciones mencionadas anteriormente.

30

Los pesticidas sistémicos proporcionan a las parcelas de los agricultores bastantes beneficios: La absorción de pesticida por las plantas, que se puede alcanzar ya sea por tratamiento de semilla, tratamiento foliar o tratamiento del suelo, que es la aplicación simultánea o secuencial a las semillas y la formulación respectiva (por ejemplo formulaciones de gránulos), lleva a las plantas, a ser mucho más resistentes a las plagas que las plantas tratadas con pesticidas no sistémicos.

35

40

También para los pesticidas que proporcionan efecto saludable en las plantas es deseable incrementar su absorción en la planta. El término "planta saludable" describe por ejemplo, propiedades ventajosas tales como características de cultivo mejoradas que incluyen, pero no se limitan a mejor emergencia, rendimientos de cultivo incrementados, proteína y/o contenido más favorable, aminoácido más favorable y/o composición de aceite, sistema de raíz más desarrollado (crecimiento de raíz mejorado), incremento de retoño, aumento de la altura de la planta, láminas foliares más grandes, menos muertes de hojas basales, retoños más fuertes, color de la hoja más verde, contenido de pigmentos, actividad fotosintética, menos necesidad de fertilizantes, menos necesidad de semillas, retoños más productivos, floración temprana, madurez temprana de grano, menos inclinación de la planta (encamado), crecimiento de brote incrementado, vigor de planta mejorado, resistencia incrementada de planta o germinación temprana; o una combinación de por lo menos dos o más de más de los efectos anteriormente mencionados o cualquier otras ventajas familiares a una persona experta en la técnica.

45

50

Muchos pesticidas, sin embargo, no muestran sistematicidad satisfactoria. Adicionalmente, la sistematicidad de los pesticidas sistémicos que ya deja un margen de mejora.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención mejorar la sistematicidad de los pesticidas, preferiblemente de pesticidas con baja o ninguna sistematicidad.

55

Numerosos polímeros que son útiles simplemente como solubilizadores se conocen en la técnica. Sin embargo, si cualquiera de estos polímeros es adecuado para los propósitos mencionados anteriormente no se describe en el estado de la técnica. La Patente Estadounidense 2002/028778 describe composiciones para mejorar la sistematicidad utilizando benzofenona, y un adyuvante.

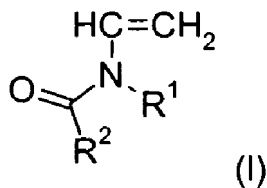
60

El objeto se resuelve mediante la provisión de formulaciones que comprenden por lo menos un pesticida y por lo menos un copolímero que comprende

65

ES 2 346 263 T3

(a) un comonomero de N-vinilamida a) de la fórmula I



en donde

15 R^1 y R^2 son independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C_1 - C_4 , preferiblemente hidrógeno o

R^1 y R^2 representan juntos un grupo funcional $-(CH_2)_x$, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros, preferiblemente un anillo de 5 o 7 miembros, más preferiblemente un anillo de 5 miembros; y

20 (b) por lo menos un comonomero b) seleccionado del grupo que consiste de vinilpiridina, derivados de vinilpiridina y N-vinilimidazol en forma polimerizada.

25 El término por lo menos un copolímero significa que uno o más copolímeros como se definió anteriormente pueden estar presentes en la formulación mencionada anteriormente, es decir también mezclas de los copolímeros definidos anteriormente. Preferiblemente, 1, 2 o 3, más preferiblemente 1 o 2 más preferiblemente 1 copolímero presente en la formulación mencionada anteriormente.

30 El comonomero a está presente en el polímero con 90-10% en peso, preferiblemente 75-25% en peso, más preferiblemente 50% en peso.

El comonomero b está presente en el polímero con 90-10% en peso, preferiblemente 75-25% en peso, preferiblemente 50% en peso.

35 Preferiblemente, los datos de % en peso del comonomero a) y b) del copolímero suman 100% en peso.

40 Los comonomeros preferidos (a) son aquellos, en donde R^1 y R^2 representan juntos un grupo funcional $(CH_2)_x$, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros, preferiblemente un anillo de 5 o 7 miembros, más preferiblemente un anillo de 5 miembros.

45 Los comonomeros preferidos (b) son comonomeros de vinilpiridina. Comonomeros de vinilpiridina preferidos: 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina o vinil-2-metil-5-piridina, más preferiblemente 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina o 4-vinilpiridina, más preferiblemente 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina, en donde 4 vinilpiridina es el más preferido.

Los copolímeros mencionados anteriormente pueden ser copolímeros de bloque, copolímeros alternantes o copolímeros estáticos, preferiblemente copolímeros estáticos.

50 Se pueden cuaternizar los grupos funcionales piridilo y imidazolilo de los comonomeros (b).

55 La conversión de los comonomeros (b) a compuestos cuaternarios puede tener lugar durante o, preferiblemente, después de la reacción. En el caso de una conversión posterior, el polímero intermedio primero se puede aislar y purificar o convertir directamente. La conversión puede ser total o parcial. Preferiblemente por lo menos 10%, particular y preferiblemente por lo menos 20% y muy particular y preferiblemente por lo menos 30% de los comonomeros incorporados (b) se convierten a la forma cuaternaria correspondiente. El grado de conversión a compuestos cuaternarios es preferiblemente inversamente proporcional a la solubilidad del comonomero (b) en agua.

60 Preferiblemente, los comonomeros (b) se utilizan para la polimerización en forma predominantemente cationogénica, es decir más de 70, preferiblemente más de 90, particular y preferiblemente más de 95 y muy particular y preferiblemente más de 99 mol% cationogénica, es decir no en forma cuaternizada o protonada, y solo se convierte a la forma catiónica o protonada mediante cuaternización durante o, particular y preferiblemente, después de la polimerización.

65 En una realización preferida de la invención el copolímero resultante es parcialmente o completamente protonado o cuaternizado solo durante o, particular y preferiblemente, después de la polimerización, ya que el comonomero (b) utilizado para la polimerización es preferiblemente un comonomero que es solo parcialmente cuaternizado o protonado, si no se tiene en cuenta.

ES 2 346 263 T3

Se pueden utilizar los comonómeros (b) ya sea en forma protonada o cuaternizada o, preferiblemente, polimerizados en forma no cuaternizada o no protonada, el copolímero obtenido en el último caso se cuaterniza o protona durante o, preferiblemente, después de la polimerización para el uso de acuerdo con la invención.

5 En el caso donde los comonómeros se utilizan en forma cuaternizada, ellos se pueden utilizar ya sea como la sustancia seca o en la forma de soluciones concentradas en disolventes adecuados para los comonómeros, por ejemplo en disolventes polares tales como agua, metanol, etanol o acetona, o en el otro comonómero a) estos se proporcionan como disolventes adecuados.

10 También se pueden protonar los copolímeros resultantes.

Ejemplos de compuestos adecuados para la protonación son ácidos minerales tales como HCl y H₂SO₄, ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido fórmico y ácido acético, ácidos dicarboxílicos y ácidos carboxílicos polifuncionales, por ejemplo ácido oxálico y ácido cítrico, y cualesquier otros compuestos que donantes de protón y sustancias que son capaces de protonar el átomo de nitrógeno apropiado. Los ácidos solubles en agua son particularmente adecuados para la protonación.

Los posibles ácidos orgánicos que se pueden mencionar son alifáticos monobásicos y polibásicos opcionalmente sustituidos y ácidos carboxílicos aromáticos, alifáticos monobásicos y polibásicos opcionalmente sustituidos y ácidos sulfónicos aromáticos o alifáticos monobásicos y polibásicos opcionalmente sustituidos y ácidos fosfónicos aromáticos.

Los ácidos orgánicos preferidos son ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartárico y ácido cítrico, se prefiere particularmente el ácido láctico.

Los ácidos inorgánicos preferidos que se pueden mencionar son ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso y ácido clorhídrico, se prefiere particularmente el ácido fosfórico.

El polímero se puede protonar ya sea directamente después de la polimerización o solo cuando se fórmula el pesticida respectivo, durante el cual el pH se ajusta normalmente a un valor fisiológicamente aceptable.

Se entiende que la protonación significa que por lo menos se protonan algunos de los grupos protonables del polímero, preferiblemente por lo menos 20, preferiblemente más de 50, particular y preferiblemente más de 70 y muy particular y preferiblemente más de 90 mol%, lo que resulta en una carga catiónica total en el polímero.

Ejemplos de reactivos adecuados para cuaternizar los compuestos a) son haluros de alquilo que tienen 1 a 24 átomos de C en el grupo alquilo, por ejemplo cloruro de metilo, bromuro de metilo, yoduro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de hexilo, cloruro de dodecilo, cloruro de laurilo, bromuro de propilo, bromuro de hexilo, bromuro de octilo, bromuro de decilo, bromuro de dodecilo y haluros de bencilo, especialmente cloruro de bencilo y bromuro de bencilo. La cuaternización con radicales alquilo de cadena larga se lleva a cabo preferiblemente con los bromuros de alquilo correspondientes tales como bromuro de hexilo, bromuro de octilo, bromuro de decilo, bromuro de dodecilo o bromuro de laurilo.

Otros agentes de cuaternización adecuados son sulfatos de dialquilo, especialmente sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo.

La cuaternización de los comonómeros básicos b) también se puede llevar a cabo con óxidos de alquileo tales como óxido de etileno o óxido de propileno, en la presencia de ácidos.

Los agentes de cuaternización preferidos son cloruro de metilo, sulfato de dimetilo o sulfato de dietilo, se prefiere particularmente el cloruro de metilo.

La cuaternización de los comonómeros o polímeros con uno de dichos agentes de cuaternización se puede efectuar mediante métodos conocidos.

La preparación se lleva a cabo mediante procesos conocidos, por ejemplo polimerización de solución, polimerización de precipitación o mediante polimerización de sustitución inversa utilizando compuestos que forman radicales libres bajo las condiciones de polimerización. Se puede llevar a cabo la polimerización bajo reflujo de la mezcla de reacción o bajo presión.

Las relaciones molares del comonómero a): comonómero b) son 90:10 a 10:90, preferiblemente 75:25 a 25:75, preferiblemente 50:50.

Las temperaturas de polimerización están usualmente en el rango de 30 a 200°C, preferiblemente 40 a 150°C.

Los compuestos azo adecuados son 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis (4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis (1-ciclohexanocarbonitrilo), dihidrato de 2,2'-azobis (isobutiramida), 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, 2,2'-azobis-isobutirato de dimetilo, 2-

ES 2 346 263 T3

(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis (2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis (2-metilpropano), 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenoisobutiramidina), como base libre o como clorhidrato, 2,2'-azobis (2-amidinopropano), como base libre o como clorhidrato, 2,2'-azobis (2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil) etil]propionamida) o 2,2'-azobis (2-metil-N-[1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida).

5 Los peróxidos adecuados son, por ejemplo, peróxido de acetilciclohexanosulfonilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, perneodecanoato de t-amilo, perneodecanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, perpivalato de t-amilo, peróxido de bis (2,4-diclorobenzoilo), peróxido de diisononanoilo, peróxido de didecanoilo, peróxido de dioctanoilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de bis (2-metilbenzoilo), peróxido de disuccinoilo, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, per-2-etilhexanoato de t-butilo, peróxido de bis (4-clorobenzoilo), perisobutirato de t-butilo, permaleato de t-butilo, 1,1-bis (t-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis (t-butilperoxi)-ciclohexano, carbonato de t-butilperoxi isopropilo, perisononanoato de t-butilo, peracetato de t-butilo, perbenzoato de t-amilo, perbenzoato de t-butilo, 2,2-bis (t-butilperoxi)butano, 2,2-bis-10-(t-butilperoxi)propano, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi)hexano, 3-(t-butilperoxi)-3-fenilftalida, peróxido de di(t-amilo), α,α' -bis (t-butilperoxiisopropil) benceno, 3,5-bis (t-butilperoxi)-3,5-dimetil-1,2-dioxolano, peróxido de di(t-butilo), 2,5-dimetil-2,5-bis (t-butilperoxi) hexano, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de pinano, diiso-propilbenceno, mono- α -hidroperóxido; hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de t-butilo.

10 El medio de reacción utilizado es cualquier disolvente habitual en el que los comonomeros son solubles. Se da preferencia a utilizar agua o disolventes alcohólicos, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol o isopropanol o mezclas de tales alcoholes con agua.

15 Con el fin de asegurar que la reacción lleva a productos homogéneos, es ventajoso suministrar los comonomeros y el iniciador de forma separada a la solución de reacción. Esto puede tener lugar, por ejemplo, en la forma de cargas separadas para los reactivos individuales.

También se puede llevar a cabo la polimerización en la presencia de agentes de transferencia de cadena habituales si se establecen pesos moleculares relativamente más bajos.

30 El contenido de sólidos de la solución orgánica obtenida es usualmente 20 a 60% en peso, en particular 20 a 40% en peso.

Un disolvente no acuoso utilizado para la polimerización luego se puede remover por medio de destilación de vapor y se reemplaza por agua.

35 Las soluciones acuosas de los copolímeros se pueden convertir, por varios procesos de secado tales como, por ejemplo, secado por pulverizado, secado por pulverizado fluidizado, secado por tambor o secado por congelación, en forma de polvo, del cual se puede preparar de nuevo una dispersión o solución acuosa mediante redispersión en agua.

40 Los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención pueden tener valores de peso molecular promedio medidos por cromatografía de permeación de gel (G. Odian; Principles of Polimerization, 4th edición, Wiley & son 2004, pp. 23+24) de 20000-100000, preferiblemente de 50000-100000 g/mol.

45 Todas las realizaciones de los polímeros mencionados anteriormente se denominan aquí adelante como "polímeros de acuerdo con la presente invención".

50 La presente invención también comprende el uso de polímeros de acuerdo con la presente invención para incrementar la sistematicidad de los pesticidas. Esto se logra al poner en contacto el pesticida con una cierta cantidad de polímero de acuerdo con la presente invención por ejemplo en una formulación agroquímica como se estableció anteriormente.

55 En general, las formulaciones comprenden de 0.1 a 99% en peso del polímero de acuerdo con la presente invención, preferiblemente de 1 a 85% en peso, más preferiblemente de 3 a 70% en peso, más preferiblemente de 5 a 60% en peso.

En general, las formulaciones comprenden de 0.1 a 90% en peso, preferiblemente de 1 a 85% en peso, del pesticida(s), más preferiblemente de 3 a 80% en peso, más preferiblemente de 3 a 70% en peso.

60 La relación de peso por peso del polímero: pesticida es preferiblemente 20:1-1:20 (p/p), más preferiblemente 10:1-1:10 (p/p), más preferiblemente 3:1-1:3 (p/p).

65 El término "por lo menos un pesticida" dentro del significado de la invención establece que uno o más compuestos se pueden seleccionar del grupo que consiste de fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicida y/o asegurador o regulador de crecimiento, preferiblemente del grupo que consiste de fungicidas, insecticidas o nematocidas, más preferiblemente del grupo que consiste de fungicidas. También se pueden utilizar mezclas de pesticidas de dos o más de las clases mencionadas anteriormente. La persona medianamente versada se familiariza con tales pesticidas, que puede ser, por ejemplo, encontrado en el Pesticide Manual, 13th Ed. (2003), The British Crop Protection Council, Londres.

ES 2 346 263 T3

La siguiente lista de pesticidas se destina a ilustrar las posibles combinaciones, pero no imponen ninguna limitación:

El insecticida/nematicida se selecciona del grupo que consiste de

Se puede utilizar la siguiente lista de pesticidas junto con los compuestos de acuerdo con la invención, que se destina a ilustrar las posibles combinaciones, pero no impone ninguna limitación:

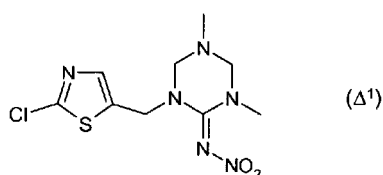
A.1. Organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinón, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfotón, etión, fenitrotión, fentión, isoxatión, malatión, metamidofos, metidatión, metil-paratión, mevinfos, monocrotofos, oxidometón-metilo, paraoxon, paratión, fentoato, fosalono, fosmet, fosfamidon, forato, foxim, pirimifos-metilo, pro-fenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclorfon;

A.2. Carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;

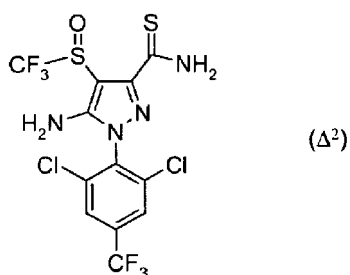
A.3. Piretroides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofén, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, trametrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;

A.4. Reguladores de crecimiento: a) inhibidores de síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazurón, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón; buprofezina, diofenolan, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida, azadiractin; c) juvenoides: piriproxifén, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de biosíntesis de lípido: espiroclorfen, espiromesifén, espirote-tramat;

A.5. Compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clotianidin, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid; el compuesto tiazol de la fórmula (Δ^1)

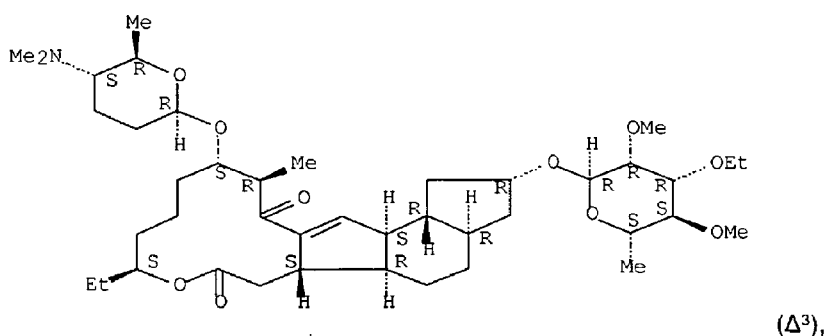


A.6. Compuestos antagonistas de GABA: acetoprol, endosulfan, etiprol, fipronilo, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, el compuesto fenilpirazol de la fórmula Δ^2



ES 2 346 263 T3

A.7. Insecticidas d lactona macrocíclica: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, espinosad, el compuesto de la fórmula (Δ^3) (CAS No. 187166-40-1)



A.8. Compuestos METI I: fenazaquin, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;

A.9. Compuestos METI II y III: acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnón;

A.10. Compuestos no acopladores: clorfenapir;

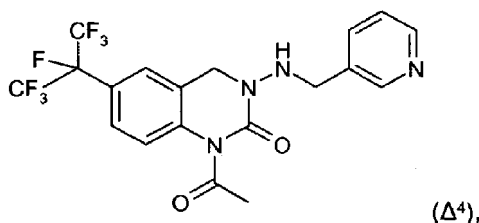
A.11. Compuestos inhibidores de fosforilación oxidativa: cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina, propargita;

A.12. Compuestos interruptores de muda: ciromazina;

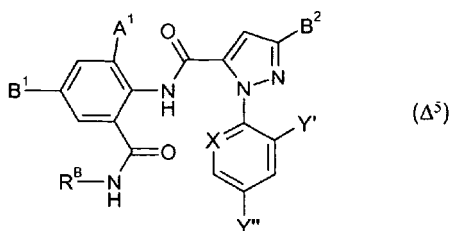
A.13. Compuestos inhibidores de función oxidasa mezclada: butóxido de piperonilo;

A.14. Compuestos bloqueadores de canal de sodio: indoxacarb, metaflumizona,

A.15. Varios: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclám, flubendiamida, cienopirafén, flupirazofos, ciflumetofén, amidoflumet, el compuesto aminoquinazolinona de la fórmula Δ^4



N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclo-propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil) hidrazona o N-R'-2,2-di(R''')propionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en donde R' es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo, compuestos antranilamida de la fórmula Δ^5



en donde A¹ es CH₃, Cl, Br, I, X es C-H, C-Cl, C-F o N, Y' es F, Cl, o Br, Y'' es F, Cl, CF₃, B¹ es hidrógeno, Cl, Br, I, CN, B² es Cl, Br, CF₃, OCH₂CF₃, OCF₂H, y R^B es hidrógeno, CH₃ o CH(CH₃)₂, y compuestos de malononitrilo como se describe en la JP 2002 284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399, o JP 2004 99597.

Los compuestos disponibles comercialmente del grupo A se pueden encontrar en The Pesticide Manual, 13th Edición.

ES 2 346 263 T3

British Crop Protection Council (2003) entre otras publicaciones. Las tiamidas de la fórmula Δ^2 y su preparación se han descrito en la WO 98/28279. El lepimección se conoce de Agro Project, PJB Publications Ltd, Noviembre 2004. Benclotiaz y su preparación se han descrito en la EP-A1 454621. El Metidación y Paraoxon y su preparación se han descrito en Farm Chemicals Handbook, Volumen 88, Meister Publishing Company, 2001. El Acetoprol y su preparación se han descrito en la WO 98/28277. La Metaflumizona y su preparación se han descrito en la EP-A1 462 456. El Flupirazofos se ha descrito en Pesticide Science 54, 1988, p.237-243 y en la Patente Estadounidense 4822779. El Pirafluprol y su preparación se han descrito en la JP 2002193709 y en la WO 01/00614. El Piriprol y su preparación se describen en la WO 98/45274 y en la Patente Estadounidense 6335357. El Amidoflumet y su preparación se han descrito en US 6221890 y en la JP 21010907. La Flufenerim y su preparación se han descrito en la WO 03/007717 y en la WO 03/007718. El Ciflumetofén y su preparación se han descrito en la WO 04/080180. Las Antranilamidas de la fórmula Δ^5 y su preparación se han descrito en la WO 01/70671; WO 02/48137; WO 03/24222, WO 03/15518, WO 04/67528; WO 04/33468; y WO 05/118552.

El fungicida se puede seleccionar del grupo que consiste de

1. Estrobilurinas tales como azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobrina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloxiimino)etil]bencil) carbamato de metilo, (2-cloro-5-[1-(6-metilpiridina-2-ilmetoxiimino)etil]bencil) carbamato de metilo, 2-(orto-((2,5-dimetilfeniloximetileno)fenil)-3-metoxiacrilato de metilo;

2. Carboxamidas tales como

carboxanilidas: benalaxilo, benodanilo, boscalid, carboxin, mepronilo, fenfuram, fenhexamid, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxin, pentiopirad, tifluzamida, tiadinilo, N-(4'-bromobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-trifluorometilbifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxamida, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, N-(2-cianofenil)-3,4-dicloro-oisotiazol-5-carboxamida;

morfolidas de ácido carboxílico: dimetomorf, flumorf;

benzamidas: flumetover, fluopicolida (picobenzamid), zoxamida;

otras carboxamidas: carpropamid, diclocimet, mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-inilo]3-metoxifenil)etil)-2-metanosulfonilamino-3-metilbutiramida, N-(2-(4-[3-(4-clorofenil)prop-2-inilo]3-metoxifenil)etil)-2-etanosulfonilamino-3-metilbutiramida; N-(3',4'-dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida y (2-bi-ciclopropil-2-il-fenil)-amida de ácido 3-Difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico;

3. Azoles tales como

triazoles: bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol,

triadimefón, triticonazol;

imidazoles: ciazofamid, imazalilo, pefurazoato, procloraz, triflumizol;

bencimidazoles: benomilo, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol;

otros: etaboxam, etridiazol, himexazol;

4. Compuestos de heterociclilo de nitrógeno tales como

piridinas: fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-clorofenil)-2,3-dimetilisoxazolidin-3-il]-piridina;

pirimidinas: bupirimato, ciprodinilo, ferimzona, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanilo;

piperazinas: triforina;

pirroles: fludioxonilo, fenciclonilo;

morfolinas: aldimorf, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf;

dicarboximidias: iprodiona, procimidona, vinclozolina;

ES 2 346 263 T3

otros: acibenzolar-S-metilo, anilazina, captan, captafol, dazomet, diclomezina, fenoxanilo, folpet, fenpropidin, famoxadona, fenamidona, octilinona, probenazol, proquinazid, piroquilon, quinoxifén, triciclazol, 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4] triazol[1,5-a]pirimidina, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, N,N-dimetil-3-(3-bromo-6-fluoro-2-metilindol-1-sulfonil)-[1,2,4] triazol-1-sulfonamida;

5

5. Carbamatos y ditiocarbamatos tales como

ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metiram, metam, propineb, tiram, zineb, ziram;

10

carbamatos: dietofencarb, flubentiavalicarb, iprovalicarb, propamocarb, 3-(4-clorofenil)-3-(2-isopropoxycarbonilamino-3-metilbutirilamino)propionato de metilo, N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)but-2-il) carbamato de 4-fluorofenilo;

15

6. Otros fungicidas tales como

guanidinas: dodina, iminoctadins, guazatina;

20

antibióticos: kasugamicina, polioxinas, estreptomycin, validamicina A;

compuestos organometálicos: sales de fentina;

25

compuestos heterociclicos que contienen azufre: isoprotilano, ditanón;

compuesto de organofósforo: edifenfos, fosetilo, fosetil-aluminio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo,

ácido fosforoso y sus sales;

30

compuestos de organocloro: tiofanato-metilo, clorotalonilo, diclofluánid, tolilfluánid, flusulfamida, ftalida, hexaclorbenzeno, pencicurón, quintozeno;

derivados de nitrofenilo: binapacril, dinocap, dinobutón;

35

compuestos activos inorgánicos: mezcla de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclóruo de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;

otros: espiroxamina, ciflufenamid, cimoxanilo, metrafenona

40

El herbicida se selecciona del grupo que consiste de

b1) inhibidores de biosíntesis de lípido tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-p, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop, aloxidim, butoxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralkoxidim, butilato, cicloato, dialato, dimepiperato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, proslufocarb, sulfalato, tiobencarb, tiocarbazilo, trialato, vernolato, benfuresato, etofumesato y bensulida;

50

b2) Inhibidores de ALS tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, clorsulfurón, cinosulfurón, ciclosulfamurón, etametsulfurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, yodosulfurón, mesosulfurón, metsulfurón, nicosulfurón, oxasulfurón, primisulfurón, prosulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifloxisulfurón, triflurosulfurón, tritosulfurón, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquin, imazetapir, cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam, bispiribac, piriminobac, propoxycarbazona, flucarbazona, piribenzoxim, piritalid y piriobac;

55

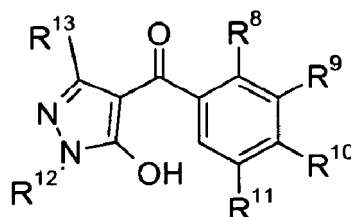
b3) inhibidores de fotosíntesis tales como atratón, atrazina, ametrina, aziprotrina, cianazina, cianatrina, clorazina, ciprazina, desmetrina, dimetametrina, dipropetrina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, metometón, metoprotrina, proclazina, proglinazina, prometón, prometrina, propazina, sebutilazina, sebumetón, simazina, simetón, simetrina, terbutmetón, terbutilazina, terbutrina, trietazina, ametrindiona, amibuzina, hexazinona, isometiozina, metamitron, metribuzina, bromacilo, isocilo, lenacilo, terbacilo, brompirazón, cloridazón, dimidazón, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, benziazurón, butiurón, etidimurón, isourón, metabenziazurón, monoisourón, tebutiurón, tiazafurón, anisurón, buturón, clorbromurón, cloreturón, clorotolurón, cloroxurón, difenoxurón, dimefurón, diurón, fenurón, fluometurón, fluotiurón, isoproturón, linurón, metiurón, metobenzurón, metobromurón, metoxurón, monolinurón, monurón, neburón, paraflurón, fenobenzurón, sidurón, tetraflurón, tidiazurón, ciperquat, dietamquat, difenzocuat, dicuat, morfamquat, paracuat, bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, yodobonilo, ioxinilo, amicarbazona, bromofenoxim, flumezina, metazol, bentazona, propanilo, pentanoclor, piridato, y piridafol;

65

ES 2 346 263 T3

b4) inhibidores de oxidasa protoporfirinógeno-IX tales como acifluorfen, bifenox, clometoxifén, clornitrofen, etoxifén, fluorodifén, fluoroglicofén, fluoronitrofen, fomesafén, furiloxifén, halosafén, lactofén, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen, fluazolato, piraflufen, cinidón-etilo, flumiclorac, flumioxazina, flumipropin, flutiacet, tidiazimin, oxadiazón, oxadiargilo, azafenidin, carfentrazona, sulfentrazona, pentoxazona, benzfendizona, butafenacilo, piraclonilo, profluazol, flufenpir, flupropacilo, nipiraclufen y etniproimid;

b5) herbicidas blanqueadores tales como metflurazón, norflurazón, flufenican, diflufenican, picolinafén, beflubutamid, fluridona, flurocloridona, flurtamona, mesotriona, sulcotriona, isoxaclortol, isoxaflutol, benzofenap, pirazolinato, pirazoxifén, benzobiciclón, amitrol, clomazona, aclonifén, 4-(3-trifluorometilfenoxi)-2-(4-trifluorometilfenil)pirimidina, y también derivados de benzoil sustituido con 3-heterociclilo de la fórmula II (ver en la WO 96/26202, WO 97/41116, WO 97/41117 y WO 97/41118)



en la que las variables R⁸ a R¹³ son como se define adelante:

R⁸, R¹⁰ son hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, haloalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, haloalcoxi C₁-C₆, alquiltio C₁-C₆, alquilsulfínilo C₁-C₆ o alquilsulfonilo C₁-C₆;

R⁹ es un radical heterocíclico seleccionado del grupo que consiste de tiazol-2-ilo, tiazol-4-ilo, tiazol-5-ilo, isoxazol-3-ilo, isoxazol-4-ilo, isoxazol-5-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-3-ilo, 4,5-dihidroisoxazol-4-il y 4,5-dihidroisoxazol-5-ilo, donde los nueve radicales mencionados pueden ser nmo sustituidos, mono o polisustituidos, por ejemplo mono-, di-, tri- o tetrasustituidos, por halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, haloalquilo C₁-C₄, haloalcoxi C₁-C₄ o alquiltio C₁-C₄;

R¹¹ es hidrógeno, halógeno o alquilo C₁-C₆;

R¹² es alquilo C₁-C₆;

R¹³ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆.

b6) Inhibidores de sintasa EPSP tales como glifosato;

b7) Inhibidores de sintasa glutamina tales como glufosinato y bilanafos;

b8) Inhibidores de sintasa DHP tales como asulam;

b9) inhibidores de mitosa tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina, trifluralina, amiprofos-metilo, butamifos, ditiopir, tiazopir, propizamida, tebutam, clortal, carbetamida, clorbufam, clorprofam y profam;

b10) inhibidores de VLCFA tales como acetoclor, alaclor, butaclor, butenaclor, delaclor, dietatilo, dimetaclor, dime-tenamid, dimetenamid-P, metazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prinaclor, terbuclor, tenilclor, xilaclor, alidoclor, CDEA, epronaz, difenamid, napropamida, naproanilida, petoxamid, flufenacet, mefenacet, fentrazamida, anilofos, piperofos, cafenstrol, indanofan y tridifano;

b11) inhibidores de biosíntesis de celulosa tales como diclobenilo, clortiamid, isoxaben y flupoxam;

b12) herbicidas desacopladores tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofen y medinoterb;

b13) herbicidas de auxina tales como clomeprop, 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA, MCPA tioetilo, diclorprop, diclorprop-P, meco-prop, mecoprop-P, 2,4-DB, MCPB, cloramfen, dicamba, 2,3,6-TBA, tricamba, quinclorac, quinmerac, clopiralid, fluroxipir, picloram, triclopir y benazolina;

b14) inhibidores de transporte de auxina tales como naptalam, diflufenzopir;

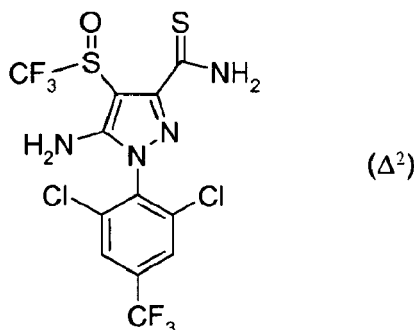
ES 2 346 263 T3

b15) benzoilprop, flamprop, flamprop-M, bromobutida, clorflurenol, cinmetilin, metildimron, etobenzanid, fosamina, metam, piributicarb, oxaziclomefona, dazomet, triaziflam y bromuro de metilo.

5 Los aseguradores adecuados se pueden seleccionar de el siguiente listado: benoxacor, cloquintocet, ciometrinilo, diclormid, diciclonon, dietolato, fenclorazol, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifén, mefenpir, mafenato, anhídrido naftálico, 2,2,5-trimetil-3-(dicloroacetil)-1,3-oxazolidina (R-29148), 4-(dicloroacetil)-1-oxa-4-azaspiro [4.5] decano (AD-67; MON 4660) y oxabetrinilo.

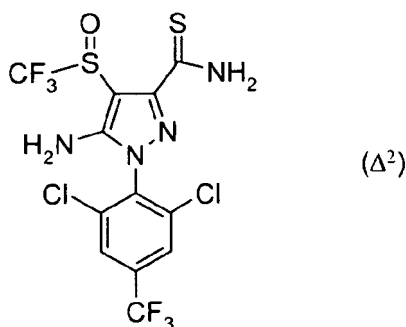
10 Generalmente, se prefieren los fungicidas insecticidas.

Los insecticidas preferidos son azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinón, disulfotón, etión, fenitrotión, fentiión, isoxatión, malatión, metidatión, metil-paratión, paratión, fentoato, fosalona, fosmet, forato, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, alanicarb, benfuracarb, carbosulfan, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, triazamato; clorfluazurón, diflubenzurón, fluciclozurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón, triflumurón; metoxifenozida, tebufenozida, azadiractina piriproxifén, metopreno, fenoxicarb; espiroclorfen, espiromesifén, espirotetamat; clotianidin, dinotefurano, imidacloprid, tiame-toxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid; acetoprol, endosulfan, etiprol, fipronilo, vaniliprol, pirafluprol, pirirol, el compuesto fenilpirazol de la fórmula Δ^2



35 abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, fenazaquin, piridaben, tebufenpirad acequinocilo, fluaciprim, hidrametilnon, clorfenapir, cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina, propargita; butóxido de piperonilo; indoxacarb, metaflumizona, bifenazato, pimetozina, N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclo-propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil) hidrazona o N-R'-2,2-di(R''') propionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en donde R' es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo.

Los insecticidas más preferidos son ciflutrina, λ -cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, fenvalerato, permetrina, teflutrina, tetrametrina, transflutrina, flufenoxurón, teflubenzurón, clotianidina, tiame-toxam, acetamiprid, etiprol, fipronilo, fenilpirazol compound de la fórmula Δ^2



60 clorfenapir; butóxido de piperonilo; indoxacarb, metaflumizona, pimetozina, N-R'-2,2-dihalo-1-R''ciclo -propanocarboxamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -tri-fluoro-p-tolil) hidrazona o N-R'-2,2-di(R''') propionamida-2-(2,6-dicloro- α,α,α -trifluoro-p-tolil)-hidrazona, en donde R' es metilo o etilo, halo es cloro o bromo, R'' es hidrógeno o metilo y R''' es metilo o etilo.

65 Los fungicidas preferidos son azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, 2-(orto-((2,5-dimetilfeniloximetileno) fenil)-3-metoxiacrilato de merilo; boscalid, metalaxilo, pentiopirad, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, dimetomorf, fluopicolida (picobenzamid), zoxamida; mandipropamid, N-(3',4'-cloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-di-

ES 2 346 263 T3

5 fluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, (2-biciclo-propil-2-il-fenil)-amida de ácido 3-Difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fluquinconazol, metconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, triticonazol; ciazofamid, procloraz, etaboxam, fluazinam, ciprodinilo, pirimetanilo; triforina; fludioxonilo, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, vinclozolin, dazomet, fenoxanilo, fenpropidin, proquinazid; flubentia-
5 tiavalicarb, iprovalicarb, dodina, ditianón, fosetilo, fosetil-aluminio, clorotalonilo, espiroxamina, ciflufenamid, cimoxanilo, metrafenona.

10 Los fungicidas más preferidos son azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, boscalid, metalaxilo, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, dimetomorf, fluopicolida (picobenzamid), zoxamida; mandipropamid, N-(3',4'-
10 dicloro-5-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida de ácido 3-Difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, metconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, ciazofamid, procloraz, ciprodinilo, triforina; fludioxonilo, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, vinclozolin, dazomet, fenoxanilo, iprovalicarb, dodina, ditianón, fosetilo, fosetil-aluminio, clorotalonilo, espiroxamina, metrafenona.
15

20 Los fungicidas más preferidos sonm azoxistrobina, fluoxastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina, trifloxistrobina, orisastrobina, boscalid, metalaxilo, N-(3',4'-dicloro-4-fluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metilpirazol-4-carboxamida, dimetomorf, fluopicolida (picobenzamid), zoxamida; mandipropamid, (2-biciclopropil-2-il-fenil)-amida de ácido 3-Difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxílico, ciproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, procloraz, ciprodinilo, fludioxonilo, iprovalicarb, fosetilo, fosetil-aluminio, clorotalonilo, espiroxamina, metrafenona.

25 Como los mencionados anteriormente, en una realización de la invención, también se pueden utilizar pesticidas, que confieren efectos saludables a la planta. Tales pesticidas se conocen en la técnica. Adecuados para este propósito son, por ejemplo, compuestos activos que inhiben la cadena respiración mitocondrial en el nivel del complejo b/c1;

30 amidas carboxílicas seleccionadas de benalaxilo, benodanilo, boscalid, carboxin, mepronilo, fenfuram, fenhexamid, flutolanilo, furametpir, metalaxilo, ofurace, oxadixilo, oxicarboxina, pentiopirad, tfluzamid, tiadinilo, (4'-bromobifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxílico, (4'-trifluorometil-bifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metiltiazol-5-carboxílico, (4'-cloro-3'-fluorobifenil-2-il)-amida de ácido 4-difluorometil-2-metil-tiazol-5-carboxílico, (3',4'-dicloro-4-fluoro-bifenil-2-il)-amida de ácido 3-difluorometil-1-metil-pirazol-4-carboxílico, (2-ciano-fenil)-amida de ácido 3,4-dicloro-isotiazol-5-carboxílico, dimetomorf, flumorf, flumetover, fluopicolida (picobenzamid), zoxamida, carpropamida, diclocimet, mandipropamid, N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxi-fenil)-etil)-2-metanosulfonilamino-3-metil-butiramid y N-(2-(4-[3-(4-cloro-fenil)-prop-2-iniloxi]-3-metoxifenil)-etil)-2-etanosulfonilamino-3-metil-butiramida;
35

40 azoles seleccionados de bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, enilconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, flusilazol, fluquinconazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimenol, triadimefón, triticonazol, ciazofamid, imazalilo, pefurazoato, procloraz, triflumizol, benomilo, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol, etaboxam, etridiazol y himexazol;

45 compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno seleccionados de fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, bupirimat, ciprodinilo, ferimzon, fenarimol, mepanipirim, nuarimol, pirimetanilo, triforin, fludi-oxonilo, fenciclonilo, aldiform, dodemorf, fenpropimorf, tridemorf, iprodión, procimidon, vinclozolin, acibenzolar-S-metilo, anilazina, captan, captafol, dazomet, diclomezina, fenoxanilo, folpet, fenpropidin, famoxadona, fenamidona, oc-tilinón, probenazol, proquinazid, piroquilon, quinoxifén, triciclazol, 2-butoxi-6-yodo-3-propil-cromen-4-ona, dimetilamida de ácido 3-(3-bromo-6-fluoro-2-metil-indol-1-sulfonil)-[1,2,4] triazol-1-sulfónico; carbamatos y ditiocar-bamatos seleccionados de ferbam, mancozeb, metiram, metam, propineb, tiram, zineb, ziram, dietofencarb, flubentia-valicarb, iprovalicarb, propamocarb, éster de metilo de ácido 3-(4-cloro-fenil)-3-(2-isopropoxi-carbonilamino-3-metil-butirilamino)-propiónico y (4-fluorofenil)éster de ácido N-(1-(1-(4-cianofenil)etanosulfonil)-but-2-il) carbámico; guanidinas seleccionadas de dodina, iminoctadins y guazatin;
50

55 antibióticos seleccionados de kasugamicina, polioxina, estreptomycin y validamicina A; sales de fentina;

60 compuestos heterocíclicos que contienen azufre seleccionados de isoprotiolan y ditianón; compuestos de organofósforo seleccionados de edifenfos, fosetilo, fosetil-aluminio, iprobenfos, pirazofos, tolclofos-metilo, ácido fosfórico y las sales de los mismos;

65 compuestos de organocloro seleccionados de tiofanato metilo, clorotalonilo, diclofluanid, tolilfluanid, flusulfamid, ftalida, hexaclorbenceno, pencicurón, quintozen; derivados de nitrofenilo seleccionados de binapacril, dinocap y dinobuton; ingredientes activos inorgánicos seleccionados de composición de Bordeaux, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico y azufre;

espiroxamina; ciflufenamida; cimoxanilo; metrafenona;

ES 2 346 263 T3

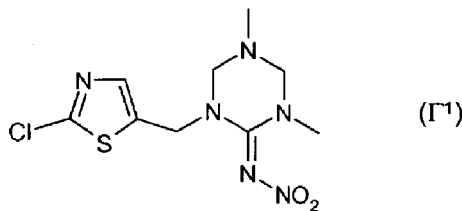
organo(tio)fosfatos seleccionados de acefato, azametifos, azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfen-
vinfos, diazinón, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfotón, etión, fenitrotión, fentiión, isoxatiión, malatiión, meta-
midofos, metidatiión, metil-paratiión, mevinfos, monocrotofos, óxidometon-metilo, paraoxon, paratiión, fentoato, fosa-
lono, fosmet, fosfamidon, forato, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos,
5 triazofos y triclorfon;

carbamatos seleccionados de alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfan,
fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicar y triazamato;

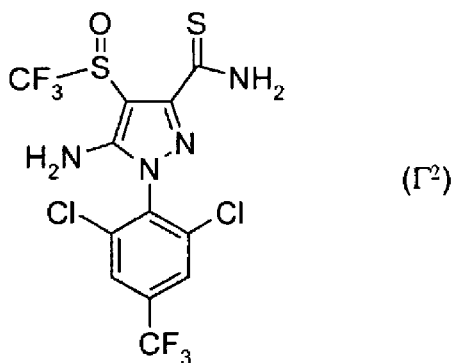
10 piretroides seleccionados de aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina,
beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina,
lambda-cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofén, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrame-
trina, tralometrina, transflutrina y proflutrina, dimeflutrina;

15 reguladores de crecimiento seleccionados de a) inhibidores de síntesis de quitina que se seleccionan de las benzo-
lureas clorfluazurón, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, teflubenzurón,
triflumurón; buprofezina, diofenolan, hexitiazox, etoxazol y clofentazina; b) antagonistas de ecdisona que se seleccio-
nan de halofenozida, metoxifenozida, tebufenozida y azadiractina; c) juvenoides que se seleccionan de piriproxifén,
metopreno y fenoxicarb y d) inhibidores de biosíntesis de lípido que se seleccionan de espiroclifofén, espiromesifen
20 y espirotetramat;

compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico seleccionados de clotianidin, dinotefurano, (EZ)-1-(6-
cloro-3-piridil-metil)-N-nitroimidazolidin-2-ilideneamina (imidacloprid), (EZ)-3-(2-cloro-1,3-tiazol-5-ilmetil)-5-me-
til-1,3,5-oxa-diazinan-4-ilideno (nitro)amina (tiametoxam), nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid; el compuesto tiazol
25 de la fórmula (Γ^1)



Compuestos antagonistas de GABA seleccionados de acetoprol, endosulfan, etiprol, 5-amino-1-(2,6-dicloro- α,α,α -
40 trifluoro-p-tolil)-4-trifluorometilsulfinilpirazol-3-carbonitrilo (fipronil), vaniliprol, pirafluprol, piriprol y el compuesto
fenilpirazol de la fórmula Γ^2



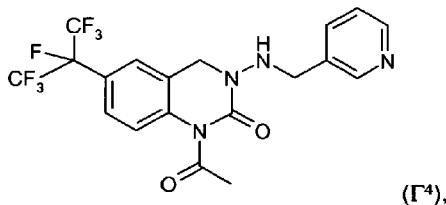
60 Compuestos METI I seleccionados de fenazaquin, piridaben, tebufenpirad, tolfenpirad y flufenerim;

Compuestos METI II y III seleccionados de acequinocilo, fluaciprim y hidrametilnón; clorfenapir;

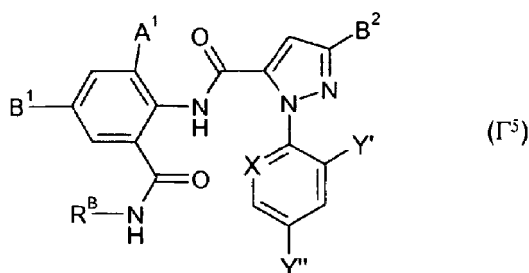
65

ES 2 346 263 T3

compuestos inhibidores de fosforilación oxidativa seleccionados de cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina y propargita; ciromazina; butóxido de piperonilo; indoxacarb; benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclam, flubendiamida, cienopirafén, flupirazofos, ciflumetofén, amidoflumet, el compuesto aminoquinazolinona de la fórmula Γ^4



y compuestos antranilamida de la fórmula Γ^5



en donde A^1 es CH_3 , Cl, Br, I, X es C-H, C-Cl, C-F o N, Y' es F, Cl, o Br, Y'' es F, Cl, CF_3 , B^1 es hidrógeno, Cl, Br, I, CN, B^2 es Cl, Br, CF_3 , OCH_2CF_3 , OCF_2H , y R^B es hidrógeno, CH_3 o $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

En donde se prefieren piraclostrobina, azoxistrobina, kresoximmetilo, trifloxistrobina, picoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, orisastrobina, tebuconazol, difenoconazol, epoxiconazol, ciproconazol, protioconazol, propiconazol, fipronilo, imidacloprid y tiametoxam.

Como se estableció anteriormente, los polímeros de acuerdo con la presente invención se pueden utilizar para la preparación de formulaciones que comprenden por lo menos un pesticida y el polímero de acuerdo con la presente invención. Opcionalmente, las formulaciones que comprenden por lo menos un pesticida y por lo menos un polímero de acuerdo con la presente invención pueden comprender adicionalmente auxiliares de formulación.

En general, las formulaciones comprenden de 0 a 90% en peso, preferiblemente de 1 a 85% en peso, más preferiblemente de 5 a 80% en peso, más preferiblemente de 5 a 65% en peso de los auxiliares de formulación.

El término "auxiliares de formulación" dentro del significado de la invención son auxiliares adecuados para la formulación de pesticidas, tales como disolventes adicionales y/o portadores y/o tensoactivos (tensoactivos iónicos y no iónicos, adyuvantes, agentes de dispersión) y/o conservantes y/o agentes antiespumación y/o agentes anticongelantes y opcionalmente, para tratamientos de semilla formulaciones colorantes y/o aglutinantes y/o agentes de gelificación y/o espesantes.

Ejemplos de disolventes adecuados son agua, disolventes aromáticos (por ejemplo productos de Solvesso, xileno), parafinas (por ejemplo fracciones de aceite mineral tales como queroseno o aceite diesel), aceites de alquitrán y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, alcoholes (por ejemplo metanol, butanol, pentanol, bencil alcohol, ciclohexanol), cetonas (por ejemplo ciclohexanona, gammabutirolactona), pirrolidones (NMP, NEP, NOP), acetatos (glicoldiacetato), glicoles, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y ésteres de ácido graso, isoforona y dimetilsulfóxido. En principio, también se pueden utilizar mezclas de disolventes.

Los tensoactivos adecuados son sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio de ácido lignosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido fenosulfónico, ácido dibutilnaftalenosulfónico, alquilarilsulfonatos, alquil sulfatos, alquilsulfonatos, sulfatos de alcohol grasos, ácidos grasos y éteres de glicol alcohol grasos, adicionalmente condensados de naftaleno sulfonatado y derivados de naftaleno con formaldehído, condensados de naftaleno o de ácido naftalenosulfónico con fenol y formaldehído, éteres de polioxietileno octilfenol, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, éteres de alquilfenol poliglicol, éteres de tributilfenil poliglicol, éteres de tristearilfenil poliglicol, alquilaril poliésteres alcoholes, alcohol y condensados de alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, éteres de polioxietileno alquilo, polioxipropileno etoxilado, lauril alcohol poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol, licores residuales de lignosulfito y metilcelulosa.

ES 2 346 263 T3

Ejemplos de portadores adecuados are mineral earths tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, atarcilla, piedra caliza, cal, tiza, fuste, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos para suelo, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas, y productos de origen vegetal, como harina de cereales, harina de corteza de árbol, 5 harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa, polivinilpirrolidona y otros portadores sólidos.).

También se pueden agregar los agentes anticongelantes tales como glicerina, etilenglicol, hexilenglicol, propilenglicol y bactericidas, como se puede agregar a la formulación.

10 Agentes antiespumantes adecuados son por ejemplo los agentes antiespumantes con base en silicio o estearato de magnesio.

Los conservantes adecuados son, por ejemplo, 1,2-bencisotiazolin-3-ona y/o 2-Metil-2H-isotiazol-3-ona o benzoato de sodio o ácido benzoico.

15 Ejemplos de espesantes (es decir, compuestos que confieren un comportamiento de flujo pseudoplástico en la formulación, es decir alta viscosidad en reposo y baja viscosidad en estado de agitación) son, por ejemplo, polisacáridos o minerales en capas inorgánicos u orgánicos, tales como goma xantano (Kelzan® de Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône-Poulenc) o Veegum® (anderbilt RT) o Attaclay® (Engelhardt).

20 Las formulaciones de tratamiento de semillas, puede comprender aglutinantes y, opcionalmente, colorantes.

Opcionalmente, también se pueden incluir colorantes en la formulación. Los colorantes o tintes adecuados para las formulaciones de tratamiento de semillas son Rhodamin B, C.I. Pigmento Rojo 112, C.I. Disolvente Rojo 1, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:1, pigmento azul 80, pigmento amarillo 1, pigmento amarillo 13, pigmento rojo 112, pigmento rojo 48: 2, pigmento rojo 48:1, pigmento rojo 57:1, pigmento rojo 53:1, pigmento naranja 43, pigmento naranja 34, pigmento naranja 5, pigmento verde 36, pigmento verde 7, pigmento blanco 6, pigmento marrón 25, violeta básico 10, violeta básico 49, rojo ácido 51, rojo ácido 52, rojo ácido 14, azul ácido 9, amarillo básico 23, rojo básico 10, rojo básico 108.

30 Se pueden agregar los aglutinantes para mejorar la adherencia de los materiales activos de las semillas después del tratamiento. Los aglutinantes adecuados son: polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, y polivinilalcohol y tilosa.

35 Las formas de uso de las formulaciones (por ejemplo en forma de soluciones pulverizables directamente, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas y productos pulverizados, materiales para propagación, o gránulos) dependen totalmente de los propósitos destinados; ellas están destinadas a garantizar en cada caso la mejor distribución posible de los pesticidas y el polímero de acuerdo con la invención.

40 Ejemplos de tipos de formulación adecuados en el que el polímero de acuerdo con la presente invención se puede utilizar son

1. Formulaciones líquidas, tales como la formulación EC (Concentrado Emulsionable), formulación SL o LS (Concentrado Soluble); formulación EW (Emulsión, aceite en agua), formulación ME (microemulsión), formulación de concentrado MEC (concentrados Microemulsificables), formulación CS (suspensión de cápsula) formulación TK (concentrado técnico), formulación OD (suspensión concentrada basada en aceite); formulación SC (concentrado de suspensión); formulación SE (suspoemulsión); formulación ULV (líquido en ultra volúmenes); formulación SO (aceite de pulverizado); formulación AL (Cualquier otro líquido); formulación LA (laca); formulación DC (concentrado dispersible);

50 2. Formulaciones sólidas como la formulación WG (gránulos dispersables en agua); formulación TB (comprimido); formulación FG (gránulo fino); formulación MG (Microgránulo); formulación SG (gránulo soluble).

55 Se prefieren tipos de formulaciones tales como formulación EC (Concentrado Emulsionable), formulación SL o LS (Concentrado Soluble); formulación EW (Emulsión, aceite en agua), formulación ME (microemulsión), formulación CS (suspensión de cápsula), formulación OD (suspensión concentrada basada en aceite); formulación SC (concentrado de suspensión); formulación SE (suspoemulsión); formulación DC (concentrado dispersable), formulación, WG (gránulos dispersables en agua); formulación TB (comprimido); formulación FG (gránulo fino) y formulación SG (gránulo soluble).

60 La invención también incluye un proceso para la preparación de una fór de acuerdo con la presente invención. Los procesos utilizados en esta relación son generalmente familiares para un experto en la técnica y son, por ejemplo, descritos en la literatura citada con los varios tipos de formulación (ve, por ejemplo para la revisión patente Estadounidense 3,060,084, EP-A 707 445 (para líquidos concentrados), Marróning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pages 8-57 and et seq. WO 91/13546, patente estadounidense 4,172,714, patente estadounidense 4,144,050, patente estadounidense 3,920,442, patente estadounidense 5,180,587, patente estadounidense 5,232,701, patente estadounidense 5,208,030, GB 2,095,558, patente estadounidense 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc.,

ES 2 346 263 T3

New York, 1961, Hance *et al.*, Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 y Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Alemania), 2001, 2. D. A. Knowles, Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations, Kluwer Academia Publishers, Dordrecht, 1998 (ISBN 0-7514-0443-8).

5

Las formulaciones líquidas se pueden preparar al mezclar o combinar el polímero de acuerdo con la invención con por lo menos un pesticida y/o auxiliares de formulación adicionales.

10

Se pueden preparar polvos, materiales para dispersión y productos pulverizables al mezclar o moler de forma concomitante las sustancias activas con un portador sólido.

Se pueden preparar gránulos, por ejemplo, gránulos recubiertos, gránulos impregnados y gránulos homogéneos, por la unión de los compuestos activos de los portadores sólidos.

15

Las formulaciones citadas anteriormente se pueden utilizar como tal o utilizar formas preparadas de ellas, por ejemplo en la forma soluciones de directamente pulverizadas, polvos, suspensiones o dispersiones, emulsiones, dispersiones en aceite, pastas y productos pulverizados, materiales para dispersión, o gránulos, por medio de la aspersión, atomización, pulverización, dispersión o vertido. Las formas de uso dependen totalmente de los propósitos previstos, se destinan a asegurar en cada caso la mejor distribución posible de los pesticidas y el polímero de acuerdo con la invención.

20

Se pueden preparar formas de uso acuosas también a partir de concentrados de emulsión, pastas o polvos humectables (polvos en pulverizador, dispersiones en aceite), al agregar un disolvente adecuado, por ejemplo agua.

25

En general, el polímero de acuerdo con la presente invención se puede agregar a una formulación ya preparada o incluida en una formulación que comprende por lo menos un pesticida y por lo menos un polímero de acuerdo con la presente invención. La adición del polímero a la formulación se puede realizar antes o después de la dilución de la formulación en agua, por ejemplo, la preparación de una formulación como se mencionó anteriormente que contiene el polímero de acuerdo con la presente invención o la adición del polímero después de la dilución de la formulación de pesticida en un disolvente adecuado, por ejemplo agua (por ejemplo, el denominado mezcla de tanque de mezclado).

30

Todas las realizaciones de la solicitud antes mencionada, están aquí adelante denominadas como “formulación de acuerdo con la presente invención”.

35

La presente invención comprende adicionalmente un método para combatir insectos nocivos y/o hongos fitopatógenos, que comprende poner en contacto las plantas, las semillas, el suelo o el hábitat de las plantas en o sobre las que los insectos nocivos y/o hongos fitopatógenos crecen o pueden crecer, plantas, semillas o suelo a ser protegidos de los ataques o infestación por insectos nocivos, y/o hongos fitopatógenos con una cantidad efectiva de una formulación agroquímica de acuerdo con la presente invención.

40

Las formulaciones de acuerdo con la presente invención por lo tanto se pueden utilizar para el control de una multitud de hongos o insectos en fitopatógenos en varias plantas cultivadas o malezas en, tales como trigo, centeno, cebada, avena, arroz, maíz, pasto, banano, algodón, soya, café, caña de azúcar, vid, frutas y plantas ornamentales y vegetales, como pepinos, judías, tomates, papas y cucurbitáceas, y en las semillas de estas plantas.

45

La presente invención comprende adicionalmente un método para mejorar la salud de las plantas, que comprende aplicar una fórmula de acuerdo con la presente invención, en donde el pesticida es un pesticida que confiere efectos saludables a las plantas, partes de plantas, o el locus donde crecen las plantas.

50

La presente invención comprende adicionalmente un método para controlar la vegetación no deseada, que comprende dejar que una cantidad herbicidamente efectiva de una formulación agroquímica de acuerdo con la presente invención actúe las plantas, su hábitat o en las semillas de dichas plantas.

Así, las formulaciones de acuerdo con la presente invención, composiciones de acuerdo con la presente invención son adecuadas para controlar las plantas dañinas comunes en plantas útiles, en particular cultivos como avena, cebada, mijo, maíz, arroz, trigo, caña de azúcar, algodón, semilla oleaginosa de colza, lino, lentejas, remolacha azucarera, tabaco, el girasol y soja o en cultivos perennes.

55

El término hongos fitopatógenos incluye pero no se limita a las siguientes especies:

60

Especies *Alternaria* en vegetales, semillas de colza, remolacha azucarera y frutas y arroz (por ejemplo, *A. solani* o *A. alternata* en la papa y otras plantas), las especies *Aphanomyces* en remolacha azucarera y vegetales; especies *Bipolaris* y *Drechslera* en el maíz, los cereales, el arroz y el césped (por ejemplo de *D. teres* en la cebada, *D. tritci-repentis* en el trigo); *Blumeria graminis* (oidio) en los cereales; *Botrytis cinerea* (moho gris) en fresas, vegetales, vides y flores; *Bremia lactucae* en lechuga especies; *Cercospora* en maíz, soya, arroz y remolacha azucarera (por ejemplo, *C. beticola* en azúcar de remolacha); especies *Cochliobolus* en maíz, cereales, arroz (por ejemplo *Cochliobolus sativus* en cereales, *miyabeanus Cochliobolus* en arroz); especies *Colletotricum* en la soya, algodón y otras plantas (por ejemplo, *C. acutatum* en varias plantas); Esca en la uva causada por *Phaeoacremonium chlamydosporium*, *Ph. Aleop-*

65

5 *hilum*, y *Formitipora punctata* (syn. *Phellinus punctatus*), especies *Exserohilum* en maíz; *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaerotheca fuliginea* en cucurbitáceas; especies *Fusarium* y *verticillium* (por ejemplo *V. dahliae*) en varias plantas (por ejemplo, *F. graminearum* en trigo); *Gaeumanomyces graminis* en cereales, las especies *Gibberella* de cereales y arroz (por ejemplo, *Gibberella fujikuroi* en el arroz); Grainstaining complex en arroz; especies *Helminthosporium*
 10 (por ejemplo *H. graminicola*) en maíz y arroz; *Microdochium nivale* en cereales; *Mycosphaerella species* en cereales, bananas y maní (*M. graminicola* en trigo, *M. fijiensis* en banana); *Phakopsara pachyrhizi* y *Phakopsara meibomia* en soya; *Phomopsis species* en soya, girasoles y vides (*P. viticola* en vides, *P. heliantii* en girasoles); *Phytophthora infestans* en papas y tomates; *Plasmopara viticola* en vides; *Podosphaera leucotricha* en manzanas; *Pseudocercospora herpotrichoides* en cereales; especies *Pseudoperonospora* en lúpulos y curcubitáceas (por ejemplo *P. cubensis* en cohombros); especies *Puccinia* en cereales, maíz y espárragos (*P. triticina* y *P. striformis* en trigo, *P. asparagi* en espárragos); especies *Pirenophora* en cereales; *Piricularia oryzae*, *Corticium sasakii*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae* en arroz; *Piricularia grisea* en césped y cereales; *Pytium spp.* en césped, arroz, maíz, algodón, semilla de colza, girasoles, remolacha azucarera, vegetales y otras plantas; especies *Rhizoctonia* (por ejemplo *R. solani*) en algodón, arroz, papas, césped, maíz, semilla de colza, papas, remolacha azucarera, vegetales y otras plantas; *Rhynchosporium secalis* por ejemplo en centeno y cebada; especies *Sclerotinia* (por ejemplo *S. sclerotiorum*) en semilla de colza, girasoles y otras plantas; *Septoria tritici* y *Stagonospora nodorum* en trigo; *Erysiphe* (syn. *Uncinula necator*) en vides; especies *Setosphaeria* en maíz y césped; *Sphacelotheca reilinia* en maíz; especies *Tievaliopsis* en soya y algodón; especies *Tilletia* en cereales; especies *Ustilago* en cereales, maíz y remolacha azucarera y; especies *Venturia* (scab) en manzanas y peras (por ejemplo *V. inaequalis* en manzanas). Son particularmente adecuados para controlar los hongos nocivos de la clase de los Oomycetes, como las especies *Peronospora*, especies *Phytophthora*, *Plasmopara viticola* y especies *Pseudoperonospora*.

25 Las formulaciones de acuerdo con la presente invención también se pueden utilizar para controlar hongos nocivos en la protección de los materiales tales como la madera. Ejemplos de los hongos son Ascomicetos, como especies de *Ophiostoma*, *Ceratocystis.*, *Aureoba-sidium pullulans*, *Sclerophoma spp.*, *Chaetomium spp.*, *Humicola spp.*, *Petriella spp.*, *Trichurus spp.*; *Basidiomycetes*, tales como *Coniophora spp.*, *Coriolus spp.*, *Gloeophyllum spp.*, *Lentinus spp.*, *Pleurotus spp.*, *Poria spp.*, *Serpula spp.* y *Tyromyces spp.*, *Deuteromycetes*, tales como *Aspergillus spp.*, *Cladosporium spp.*, *Penicillium spp.*, *Trichoderma spp.*, *Alternaria spp.*, *Paecilomyces spp.* y *Zygomycetes*, tales como *Mucor spp.*,

30 La invención se relaciona adicionalmente con un método para controlar la vegetación indeseable en los cultivos, en particular en los cultivos de avena, cebada, mijo, maíz, arroz, trigo, caña de azúcar, algodón, colza de semillas oleaginosas, lino, lentejas, remolacha azucarera, tabaco, girasol y soya o en cultivos perennes, que comprende permitir que una cantidad efectiva de una formulación agroquímica de acuerdo con la presente invención actúe sobre las plantas, su hábitat o en las semillas de dichas plantas.

35 La invención se relaciona adicionalmente con un método para controlar la vegetación indeseable en los cultivos que, mediante ingeniería genética o por cultivo, son resistentes a uno o más herbicidas y/o fungicidas y/o, o al ataque por insectos, que comprende permitir a una efectiva cantidad de una formulación agroquímica de acuerdo con la presente invención actuar sobre las plantas, su hábitat o en las semillas de dichas plantas.

40 El control de vegetaciones no deseada se entiende como la destrucción de las malezas. Las malezas, en el sentido más amplio, se entiende que significa todas estas plantas que crecen en lugares donde no son deseadas, por ejemplo:

45 malezas dicotiledóneas de los géneros: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Poligonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

50 las malezas monocotiledóneas de los géneros: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropiron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sfenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

55 Así, como se estableció anteriormente, las formulaciones de acuerdo con la invención se pueden aplicar a través de varios métodos.

60 En una realización de la presente invención, la aplicación foliar de la fórmula de acuerdo con el presente invención se lleva a cabo, por ejemplo, al pulverizar o espolvorear u otra forma de aplicar la mezcla a las semillas, las plántulas, las plantas.

Otra realización de la presente invención comprende el tratamiento del suelo, por ejemplo, mediante pulverización o espolvoreo u otra forma de aplicar la mezcla a los suelos antes (por ejemplo, mediante dosificación al suelo) o después de la siembra de las plantas, o antes o después de la emergencia de las plantas.

65 De acuerdo con una variante de aplicación en el suelo, un objeto adicional de la invención es un método de tratamiento del suelo mediante la aplicación, en particular en la sembradora.

ES 2 346 263 T3

De acuerdo con una variante de aplicación en el suelo, un objeto más de la invención es en el tratamiento de surco, que comprende la adición de una formulación sólida o líquida al surco abierto en el que se han sembrado las semillas o, alternativamente, aplicación a las semillas y aplicar la formulación de forma simultánea al surco abierto.

5 Otra realización de la presente invención comprende el tratamiento de semillas o plántulas de las plantas.

El término tratamiento de semillas abarca todas las técnicas de las semillas adecuadas tratamiento conocidas en la técnica, tales como revestimiento de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreo de semillas, inmersión de semillas y granulación de la semilla.

10 Así, la aplicación de la formulación de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo mediante pulverización o espolvoreo o mediante otra forma de aplicación de la formulación de acuerdo con la presente invención a las semillas o plántulas.

15 La presente invención también comprende las semillas recubiertas con la formulación de acuerdo con la presente invención.

El término semilla abarca las semillas y propágulos de plantas de todo tipo que incluyen pero no se limitan a semillas verdaderas, piezas de semilla, retoños, cebollas, bulbos, frutos, tubérculos, granos, cortes, ramas cortadas y similares y significa en una realización preferida las semillas verdaderas.

20 La semilla adecuada es la semilla de cereales, tubérculos, oleaginosas, vegetales, especias, plantas ornamentales, por ejemplo las semillas de trigo duro y otros trigos, cebada, avena, centeno, maíz (maíz forrajero y maíz de azúcar/dulce y maíz en grano), soya, cultivos para aceite, crucíferas, algodón, girasoles, bananas, arroz, semillas oleaginosas de rape, nabina, remolacha azucarera, remolacha forrajera, berenjenas, papas, césped, pasto, grama, hierba de forraje, tomates, puerros, calabaza/zapallo, repollo, lechuga gigante, pimiento, pepino, melón, especies Brassica, melones, judías, guisantes, ajo, cebollas, zanahorias, tubérculos como la papa, caña de azúcar, tabaco, uvas, petunias, geranios/pelargonios, pensamientos y alegrías.

30 En adición, la formulación de acuerdo con la invención también se puede utilizar para el tratamiento de semillas de las plantas, que toleran la acción de los herbicidas o fungicidas o insecticidas, debido al cultivo, que incluye métodos de ingeniería genética, por ejemplo semillas de cultivos transgénicos que son resistentes a herbicidas del grupo que consiste de sulfonilureas (EP-A-0257993, Patente Estadounidense No. 5,013,659), imidazolinonas (ver por ejemplo patente estadounidense 6222100, WO018268 WO0026390, WO9741218, WO9802526, WO9802527, WO 04/106529, WO 05/20673, WO 03/14357, WO 03/13225, WO 03/14356, WO 04/16073), tipo glufosinato (ver por ejemplo EP-A-0242236, EP-A-242246) o tipo glifosato (ver por ejemplo WO 92/00377) o en semillas de plantas resistentes a herbicidas seleccionados del grupo de herbicidas de ciclohexadienona/ácido sariloxifenoxipropiónico (patente estadounidense 5,162,602, patente estadounidense 5,290,696, patente estadounidense 5,498,544, patente estadounidense 5,428,001, patente estadounidense 6,069,298, patente estadounidense 6,268,550, patente estadounidense 6,146,867, patente estadounidense 6,222,099, patente estadounidense 6,414,222) o en semillas de plantas de cultivos transgénicos, por ejemplo algodón, con la capacidad de producir toxinas *Bacillus thuringiensis* (toxinas Bt) que hacen a las plantas resistentes a ciertas plagas (EP-A-0142924, EP-A-0193259).

45 La aplicación del tratamiento de semilla de la formulación de acuerdo con la invención se lleva a cabo mediante pulverización o espolvoreo de las semillas antes de sembrar las plantas y antes de emergencia de las plantas mediante métodos conocidos por el experto.

50 En el tratamiento de semillas las formulaciones correspondientes se aplican al tratar las semillas con una cantidad efectiva de la formulación de acuerdo con la presente invención. Aquí, los índices de aplicación del pesticida son generalmente de 0.1 g a 10 kg por 100 kg de semilla, preferiblemente de 1 g a 5 kg por 100 kg de semilla, en particular de 1 g a 2,5 kg por 100 kg de semilla. Para cultivos específicos tales como lechuga o cebolla, el índice puede ser mayor.

55 Para el propósito de la presente invención, se prefiere el tratamiento de semilla y tratamiento de suelo (o hábitat de la planta).

La invención se ilustra adicionalmente pero no se limita por los siguientes ejemplos.

Ejemplos

60 Para preparar los polímeros, se utiliza el siguiente aparato: aparato abierto 21 con proceso de baño de agua controlado, agitador de anclaje y termómetro. El aparato tiene conectores para 3 cargas, un condensador de reflujo y un tubo de entrada para introducir nitrógeno o vapor. Alternativamente se utiliza un aparato cerrado 61 sin condensador de flujo. Este aparato se utiliza para sintetizar polímeros a temperaturas mayores del punto de ebullición del disolvente.

ES 2 346 263 T3

Abreviaturas utilizadas:

	VP	Vinilpirrolidona
5	4-Vpir	4-vinil piridina
	V59	2,2'-azobis (2-metilbutironitrilo)
	IT	Temperatura interna
10	t	Tiempo de introducción de carga
	VI	vinil imidazol
15	iP	Isopropanol
	tBHP	didroperóxido de terc. Butilo
20	NaBS	bisulfito de sodio.

Ejemplo 1

Preparación de polímero A

25 Preparación de un copolímero VP/4-Vpir (75/25 mol%), aparato con condensador de reflujo. La carga inicial (65 g de alimentación 1.15 g de alimentación 2.27 g de etanol) se gasifica con nitrógeno y se calienta a una temperatura interna de reactor de 80°C. Luego se inicia la alimentación 1 (166.65 g VP, 52.7 g 4-Vpir, 215 g de etanol) y 2 (2.19 g V59, 100 g de etanol). La alimentación 1 se introduce en 4 h, la alimentación 2 se introduce en el curso de 5 h. La mezcla de reacción luego se mantiene a 80° C durante 2 h adicionales. Luego se introduce la alimentación 3 (4.39 g V59, 50 g de etanol) en el curso de 30 min. De nuevo la mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante 2 h adicionales. Si el polímero se somete a cuaternización la mezcla de reacción se diluye con 200 g de etanol. Si se utiliza el polímero en su forma cuaternizada el etanol se destila de y la mezcla de reacción se somete a destilación de vapor.

35

Ejemplo 2

Preparación de polímeros B a F aparato con condensador de reflujo

40

Se prepara el polímero B mediante cuaternización del polímero A.

La carga inicial (200 g de polímero A) se gasifica con nitrógeno y se calienta a una temperatura interna de reactor de 30°C.

45

Luego se introduce la alimentación 1 (21.7 de sulfato de dietilo) en el curso de 1 h. Después de la introducción de la alimentación 1 el recipiente de reacción se mantiene durante otra hora a 30°C y luego se calienta hasta reflujo del disolvente. Este se mantiene bajo reflujo durante 2 h adicionales. El etanol se destila de y la mezcla de reacción se somete a destilación de vapor. Luego de la destilación, la solución de polímero se diluye con 200 g de agua.

50

La polimerización de los polímeros C-F se lleva a cabo de forma análoga al ejemplo 1. Si se cuaterniza un polímero la cuaternización se lleva a cabo de forma análoga al ejemplo 2.

55

60

65

ES 2 346 263 T3

La cantidad carga inicial, alimentación 1, 2 y 3 se establecen en la tabla 1.

TABLA 1

		Carga inicial	Alimentación 1 t=4h	Alimentación 2 t=9h	Alimentación 3
5					
10	Polímero C Polimerización IT=120° C aparato cerrado	180 g de etanol 252 g de alimentación 1 60 g de alimentación 2	444.4 g VP 421.6 g 4-Vpir 860 g de etanol	33.2 g V59 450 g etanol	
15					
20	Polímero D Polimerización IT = 120°C aparato cerrado	180 g de etanol 252 g de alimentación 1 60 g de alimentación 2	222.2 g VP 632.4 g 4-Vpir 860 g de etanol	33.2 g V59 450 g de etano	
25					
30	Polímero E Polimerización IT = 85°C aparato abierto	50 g VI 450 g VP 1200 g de agua	5 g V59 100 g iP	3.6 g de tBHP	2.5 g de NaBS 100 g de Agua
35					
40	Polímero F Cuaternización aparato abierto	100 g polímero E 400 g de etanol	26.4 g bromuro de dodecilo		

Ejemplo 3

Absorción de la raíz

Para probar la sistematicidad de la raíz de los polímeros de acuerdo con la presente invención, se utiliza boscalid etiquetado radioactivamente (preparado en analogía a la EP 0545099 con base en piridina marcada ¹⁴C). Para las pruebas en plantas de trigo se sumergen vermiculitas con soluciones de boscalid/polímero en mezclas de agua/acetona. Como se referencia se utilizan las soluciones de boscalid en mezclas de agua/ acetona sin polímeros [25 μl de solución activa fría (10000 ppm solución madre en acetona), 20 μl solución activa caliente (0.1 ppm en acetona, 1 μl de polímero corresponde a - 22000 Bcq), 25 μl acetona y 25 μl de solución (10000 ppm de solución madre en agua) se mezcla y se rellenan con agua a 10 ml]. Después de 48 y 120 horas las hojas se cortan de la planta y se disuelven en Soluene 350 (60-80% de tolueno, 20-40% de hidróxido de dodecil(dimetil)(tetradecil)amonio, 2.5-10% de metanol). Después de mide la radioactividad en el material de planta. La radioactividad alta en el material de planta corresponde a alta absorción de ingrediente activo. Los resultados se presentan en la tabla 2.

ES 2 346 263 T3

TABLA 2

	Tiempo para medición [h]	Absorción [Bcq]
Referencia sin polímero	120	228
Polímero A	120	735
Polímero B	120	393
Polímero C	120	413
Polímero D	120	520

Los resultados muestran que con los polímeros A-D, mejorados significativamente se logra absorción de la raíz.

Ejemplo 4

Absorción de la hoja

Para probar la absorción de la hoja con soluciones de polímeros de agua/DMF con bentazona marcada radioactivamente (preparado en analogía a métodos conocidos en la técnica, con base en benceno marcada ¹⁴C) (1 μ l de solución activa fría (10000 ppm de solución en DMF), 10 μ l de solución activa caliente (0.1 ppm en DMF, - 2000000 conteos/ μ l), 9 μ l de solución de polímero (1000 ppm de solución en agua) y 80 μ l DMF) se aplican en forma de gota a las hojas de una planta de trigo (10 gotas por hoja). Después de 48 y 168 horas respectivamente. Las hojas se cortan después del tiempo respectivo y el exceso activo de la superficie de la hoja se elimina al raspar la hoja con una película de acetato de celulosa. Las hojas luego se disuelven con Soluene 350 para determinar la cantidad absoluta del ingrediente activo que se toma en la planta. Como referencia se aplica el activo en solución de agua/DMF sin polímero. Los resultados se presentan en la tabla 3.

TABLA 3

	Tiempo para medición [h]	[% de Absorción de aplicado]
Referencia sin polímero	48	5.7
	168	8
Polímero B	48	26
	168	23
Polímero E	48	13
	168	33
Polímero F	48	30
	168	36

Los resultados muestran que con los polímeros B, E y F mejorados significativamente se logra absorción de la hoja.

Ejemplo 5

Absorción de la raíz

Para probar la sistematicidad de la raíz de fipronilo con polímeros, plantas de trigo se sumergen en vermiculita con 20 ml de soluciones de fipronil/polímero (1:1 wt) en mezclas de solución de Hoagland/acetona (0.6 v% acetona). Se utilizan dos concentraciones de fipronilo y polímero, 3 ppm y 6 ppm. Como referencia se utiliza soluciones de fipronilo en mezclas de solución de Hoagland/acetona sin polímero. La solución de Hoagland consiste de los siguientes ingredientes: 0.25 v% de solución de KNO₃ 1 M en agua, 0.1 v% de solución de MgSO₄ 1 M en agua, 0.05 v% de solución de KH₂PO₄ 1 M en agua, 0.25 v% de solución de Ca(NO₃)₂ 1 M en agua, 0.05 v% de una solución de traza que

ES 2 346 263 T3

consiste de 2.86 g/l de H₃BO₃, 1.81 g/l de MnCl₂*4H₂O, 0.22 g/l de ZnSO₄*7H₂O, 0.08 g/l de CuSO₄*5H₂O, 0.016 g/l de MoOs en agua, 0.075 v% de Sequestrene 138 Fe que consiste de 30 g/l de etilenodiamina di-(o-hidroxifenilacetato) férrica de sodio en agua, 99.225 v% de agua esterilizada y el pH se ajusta 6-6.5 con NaOH.

- 5 Las plantas luego se infestan con áfidos. Después de 4 días se cuenta la población de áfidos en las plantas de trigo. Los resultados de fipronilo y fipronilo con polímero se relacionan con la población de áfidos en plantas que no se han tratado con fipronilo. Los resultados se presentan en la tabla 4.

TABLA 4

	Concentración [ppm]	Población de áfidos
No tratados	0	100%
Referencia sin polímero	3	38 %
	6	23 %
Polímero A	3	7 %
	6	2 %
Polímero C	3	3 %
	6	1 %

Los resultados muestran que con los polímeros A y C significativamente mejorados se logra el control de la plaga para ambas concentraciones.

Ejemplo 6

Tratamiento de semilla

Para probar los polímeros, 100 µL de COSMOS@50 FS (un concentrado de suspensión acuosa disponible comercialmente para tratamiento de semilla de BASF Aktiengesellschaft que comprende 500 g/L de fipronilo) se mezcla con 1100 µL de 4.5% en peso de una solución de polímero en agua. Como una referencia se utiliza ("COSMOS®50 FS sin polímero") una mezcla de 100 µL de COSMOS@ 50 FS en 1100 µL de agua. Luego se tratan 100 semillas de remolacha azucarera dos veces con 300 µl de mezcla de polímero/ COSMOS@ 50 FS (que corresponde a 25 g de Fipronilo/100 kg de semilla y 25 g de polímero/100 kg de semilla), y otras 100 semillas se tratan dos veces con 300 µl de la referencia ("COSMOS® 50 FS sin polímero").

Las semillas de remolacha azucarera se siembran en cajas styropor que contienen tierra bajo condiciones de invernadero. Se toman las muestras de una planta con altura de aproximadamente 10 - 15 cm. Después de tomar las muestras las plantas (ambos grupos de tratamiento) se subdividen en dos segmentos (hipocotilo y resto de la planta). Las muestras se congelan inmediatamente después de ser tomadas y se mantienen congeladas hasta análisis. Antes de analizar el material de muestra se homogeniza utilizando un Stephansmill en la presencia de hielo seco lo que resulta en partículas de muestra muy pequeñas. El fipronilo se extrae de matrices de planta utilizando una mezcla de metanol y agua. Para limpieza se utiliza una partición de líquido/líquido contra diclorometano. La determinación final del contenido de fipronilo se realiza por HPLC-MS/MS. Los resultados se presentan en la tabla 4.

TABLA 4

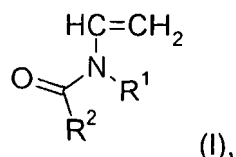
		concentración de Fipronilo [ppm]
COSMOS@ 50 FS sin polímero	Hipocotilo	0.1836
	Resto de la planta	0.0624
COSMOS@ 50 FS con polímero C	Hipocotilo	1.5828
	Resto de la planta	0.081

Los resultados muestran que con el polímero C, mejorado significativamente se logra la absorción de la raíz en los experimentos de tratamiento de semilla.

REIVINDICACIONES

1. Formulación que comprende por lo menos un pesticida y por lo menos un copolímero que comprende

a) un comonomero de N-vinilamida a) de la fórmula I



en donde R¹ y R² son independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o

R¹ y R² representan juntos un grupo funcional (CH₂)_x, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros; y

b) por lo menos un comonomero b) seleccionado del grupo que consiste de vinilpiridina, derivados de vinilpiridina y N-vinilimidazol en forma polimerizada.

2. Formulación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero comprende 90-10% en peso de comonomero a); y 10 a 90% en peso de comonomero b).

3. Formulación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde los datos de % en peso de los componentes individuales del copolímero suman 100% en peso.

4. Formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero comprende 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina o vinil-2-metil-5-piridina como comonomero b).

5. Formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero comprende 1-vinil-2-pirrolidinona como comonomero a).

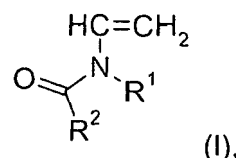
6. Formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el copolímero comprende 1-vinil-2-pirrolidinona como comonomero a); y 4 vinilpiridina como comonomero b).

7. Formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende adicionalmente auxiliares de formulación.

8. Formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el pesticida es un pesticida que confiere efectos saludables a la planta.

9. Uso de por lo menos un copolímero que comprende

a) un comonomero de N-vinilamida a) de la fórmula I



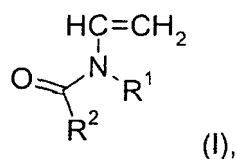
en donde R¹ y R² son independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o R¹ y R² representan juntos un grupo funcional (CH₂)_x, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros; y

b) por lo menos un comonomero b) seleccionado del grupo que consiste de vinilpirridin, derivados de vinilpirridin y N-vinilimidazol en forma polimerizada para incrementar la sistematicidad de pesticidas en las formulaciones.

ES 2 346 263 T3

10. Uso de por lo menos un copolímero que comprende

a) un comonomero de N-vinilamida a) de la fórmula I



15 en donde R¹ y R² son independientemente uno del otro hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferiblemente hidrógeno o R¹ y R² representan juntos un grupo funcional (CH₂)_x, que forma junto con el nitrógeno y el grupo funcional carbonilo un anillo de 5 a 8 miembros; y

20 b) por lo menos un comonomero b) seleccionado del grupo que consiste de vinilpiridina, derivados de vinilpiridina y N-vinilimidazol en forma polimerizada para la preparación de una formulación agroquímica.

25 11. Un método para combatir insectos nocivos y/o hongos fitopatogénicos, que comprende poner en contacto plantas, semilla, suelo o hábitat de plantas en o sobre las cuales los insectos nocivos y/o hongos fitopatogénicos crecen o pueden crecer, plantas, semilla o suelo a ser protegido del ataque o infestación por dichos insectos nocivos y/o hongos fitopatogénicos con una cantidad efectiva de una formulación agroquímica como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 12. Un método para controlar vegetación indeseada, que comprende permitir que una cantidad herbicidamente efectiva de una formulación agroquímica como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 actúe en plantas, su hábitat o en semillas de dichas plantas.

35 13. Un método para mejorar la salud de las plantas, que comprende aplicar una formulación de acuerdo con la reivindicación 8, a plantas, partes de plantas, o el locus donde crecen las plantas.

40 14. Semillas que comprenden una formulación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

45

50

55

60

65