



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 093**

51 Int. Cl.:

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 51/00 (2006.01)

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06003303 .2**

96 Fecha de presentación : **17.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1695621**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.08.2006**

54

Título: **Formulación agroquímica de sustancias activas fitoprotectoras para mejorar su actividad y tolerabilidad por parte de las plantas.**

30

Prioridad: **26.02.2005 DE 10 2005 008 949**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2010

73

Titular/es: **Bayer CropScience AG.**
Alfred-Nobel-Strasse 50
40789 Monheim, DE

72

Inventor/es: **Davies, Lorna Elizabeth;**
Thielert, Wolfgang;
Thomzik, Jorgen;
Hungenberg, Heike;
Baur, Peter;
Giebner, Roland y
Jorges, Karin

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 342 093 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formulación agroquímica de sustancias activas fitoprotectoras para mejorar su actividad y tolerabilidad por parte de las plantas.

La presente invención se refiere a formulaciones agroquímicas novedosas de la sustancia activa insecticida imidacloprid para el tratamiento de plantas, a un procedimiento para preparar estas formulaciones y a su uso para el tratamiento de plantas y/o su hábitat.

Ya se conocen formulaciones agroquímicas que facilitan imidacloprid en forma de una concentrado hidrosoluble ("concentrado soluble", "líquido soluble", LS), como por ejemplo Confidor® SL 200 (Bayer CropScience AG, Monheim, Alemania). Éstas, denominadas formulaciones LS, contienen por ejemplo emulsionantes y/o dispersantes, disolventes y adicionalmente el codisolvente N-metilpirrolidona (NMP). La actividad de estas formulaciones agroquímicas de sustancia activa es en general muy buena. Desde el punto de vista de las propiedades medioambientales, debido a la intensificación de los requerimientos regulatorios para la aprobación de formulaciones agroquímicas, existe una necesidad de mejora constante.

Además, por el documento WO 02/091828 se conocen concentrados de emulsión, en particular de fungicidas no hidrosolubles de estrobilurina que no provocan la cristalización de la sustancia activa, y además de un emulsionante, dispersante, por ejemplo un copolímero de polivinilpirrolidona y polivinilacetato, y un disolvente orgánico no hidrosoluble, contienen también un disolvente no soluble en agua, como por ejemplo N-octilpirrolidona o carbonato de propileno.

Por el documento WO 96/17520 se conocen formulaciones aplicables dérmicamente que contienen un insecticida neonicotinoide, como por ejemplo imidacloprid, en una mezcla de disolventes, constituida por alcohol bencílico, o dado el caso pirrolidonas sustituidas y otros disolventes, como por ejemplo carbonato de propileno, así como otros coadyuvantes.

El documento WO 02/098230 da a conocer formulaciones que contienen etoxilatos de alcoholes grasos como promotores de penetración para neonicotinoides, como por ejemplo imidacloprid, usándose dichos promotores de penetración en una concentración determinada y en una relación de cantidades determinada respecto al neonicotinoide.

El documento WO 02/17722 da a conocer concentrados emulsionables en agua estables de plaguicidas organofosforados que contienen un carbonato orgánico, como por ejemplo carbonato de propileno, así como dado el caso un codisolvente, como por ejemplo dimetilsulfoxiol.

Además, se han descrito varias formulaciones diluibles con agua de sustancias activas fitoprotectoras que contienen como disolvente respetuoso con el medio ambiente carbonato de propileno, otros disolventes, tensioactivos y otros coadyuvantes (véanse los documentos WO 02/078441, WO 01/26461, EP-A 0 189 588, WO 98/16102, JP-A 11-322516, WO 99/39581 y JP-A 09-002904).

En el ámbito de la búsqueda de coadyuvantes agroquímicos novedosos que mejoren las propiedades medioambientales de dichas formulaciones, se han investigado alternativas al disolvente NMP (N-metilpirrolidona). La calidad de las formulaciones, sin embargo, no debe disminuir al sustituir el NMP. Así, debe poder aplicarse además una cantidad lo más pequeña posible de sustancia activa fitoprotectora por sí misma, y la actividad del agente fitoprotector no debe reducirse. Simultáneamente debe estar garantizada la buena aplicabilidad de las formulaciones sobre el terreno, por ejemplo usando máquinas habituales.

Se han preparado actualmente formulaciones LS agroquímicas que posibilitan una aplicación claramente mejorada de la sustancia activa formulada o de la combinación de sustancias activas formulada sobre la hoja y que muestran en consecuencia una clara mejora de la actividad biológica.

Asimismo, las formulaciones exentas de NMP de acuerdo con la invención presentan propiedades medioambientales mejoradas, ya que sustituyen el disolvente NMP por un codisolvente de mayor tolerancia.

Estas formulaciones exentas de NMP de acuerdo con la invención contienen, además de la(s) sustancia(s) activa(s) fitoprotectora(s) correspondiente(s), al menos un emulsionante, dado el caso al menos un dispersante, al menos un disolvente y, en vez del codisolvente NMP, carbonato de propileno.

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

Así, el contenido de la sustancia activa fitoprotectora o de la combinación de sustancias activas en las formulaciones de acuerdo con la invención que contienen carbonato de propileno es de entre el 0,1 y el 40% en peso, preferentemente de entre el 5 y el 25% en peso, el contenido en emulsionante de entre el 0,5 y el 30% en peso, preferentemente de entre el 0,5 y el 15% en peso, el contenido en dispersante, en general, de entre el 0 y el 10% en peso, preferentemente de entre el 0,5 y el 2% en peso, el contenido en disolvente, en general, de entre el 30 y el 90% en peso, preferentemente de entre el 50 y el 70% en peso, y el contenido en carbonato de propileno de entre el 10 y el 50% en peso, preferentemente

ES 2 342 093 T3

de entre el 15 y el 25% en peso. La suma de los componentes por separado y de otros ingredientes de la formulación representa siempre el 100%.

Los componentes de la formulación que contiene carbonato de propileno de acuerdo con la invención están incluidos al menos en las cantidades y formas siguientes (mientras no se indique lo contrario, se trata en todos los datos de porcentajes en peso).

a) sustancia activa fitoprotectora: 0,1-40% en peso de imidacloprid

b) emulsionante: 0,5-30% en peso

c) dispersante: 0-10% en peso

d) disolvente: 30-90% en peso de dimetilsulfóxido

e) carbonato de propileno: 10-50% en peso.

Los componentes individuales que se usan en una formulación de sustancias activas fitoprotectoras son, en general, conocidas por el experto y se pueden obtener comercialmente.

Las formulaciones de acuerdo con la invención son adecuadas para la formulación de la sustancia activa insecticida imidacloprid. El imidacloprid (CAS NR 138261-41-3) es conocido por el documento EP-A1 0 192 060 y es de la clase de los nicotinoides.

Del mismo modo, las formulaciones de acuerdo con la invención son adecuadas para la formulación de combinaciones de la sustancia activa imidacloprid, mencionada anteriormente, con otras sustancias activas, como por ejemplo otros insecticidas, fungicidas, sustancias activas que mejoran la tolerabilidad por parte de las plantas ("protectores") o sustancias que favorecen del crecimiento, etc., así como de combinaciones de imidacloprid con otros neonicotinoides, tales como por ejemplo clotianidina, tiacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid y dinotefuran.

Como emulsionantes se consideran todas las sustancias habituales no iónicas, aniónicas, catiónicas o iónicas dipolares con propiedades tensioactivas que se usan habitualmente en agentes agroquímicos. Estas sustancias incluyen productos de reacción de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, alquilfenoles o alquilarilfenoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno, así como sus ésteres de ácido sulfúrico, monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico, además productos de reacción de óxido de etileno con óxido de propileno, además de sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, sulfatos de arilo, halogenuros de tetraalquilamonio, halogenuros de trialquilarilamonio y aminosulfonatos de alquilo. Los emulsionantes pueden usarse por separado o también en mezcla. Son de mencionar, preferentemente, productos de reacción de aceite de ricino con óxido de etileno en una relación molar 1:20 a 1:60, productos de reacción de alcoholes C₆-C₂₀ con óxido de etileno en una relación molar 1:5 a 1:50, productos de reacción de aminas grasas con óxido de etileno en una relación molar 1:2 a 1:25, productos de reacción de un mol de fenol con 2 a 3 moles de estireno y 10 a 50 moles de óxido de etileno, productos de reacción de alquil C₈-C₁₂-fenoles con óxido de etileno en una relación molar 1:5 a 1:30, glucosidos de alquilo, sales de alquil C₈-C₁₆-benceno y ácido sulfónico, como por ejemplo sales de calcio, monoetanolamonio, dietanolamonio y trietanolamonio.

Como ejemplos de emulsionantes no iónicos son de mencionar los productos conocidos por las denominaciones Sapogenat T180 (= etoxilados de tri-sec-butilfenol, Fa Clariant), Alkamuls OR36 (= etoxilados de aceite de ricino, Fa Rhodia) y Emulsogen TS54 (= etoxilados de tristirilfenol, Clariant). Dichos etoxilados de tristirilfenol (Emulsogen TS54) se usan preferentemente en las formulaciones de acuerdo con la invención.

Como ejemplo de emulsionantes no iónicos es de mencionar, además, el producto conocido por la denominación Synperonic T/304 (Sigma Aldrich) (polímero de bloque de polioxietileno y polioxipropileno de etilendiamina). Asimismo, éste se usa preferentemente en las formulaciones de acuerdo con la invención.

Como ejemplos de emulsionantes aniónicos son de mencionar el producto que se puede encontrar en el mercado con la denominación Baykanol SL (= producto de condensación de éter ditolílico sulfonado con formaldehído) de Bayer AG, así como etoxilados de tristirilfenol fosfatados o sulfatados, siendo de mencionar especialmente Soprophor FLK y Soprophor 4D 384 (Fa. Rhodia).

Como dispersantes que pueden estar presentes en los agentes de tratamiento de plantas de acuerdo con la invención se consideran todas las sustancias que se usan habitualmente en agentes agroquímicos para fines de este tipo. En las formulaciones de acuerdo con la invención se usan preferentemente copolímeros de polivinilpirrolidona y polivinilacetato que, por regla general, están presentes en una proporción de 60 a 40. Un ejemplo de tales copolímeros, que se puede adquirir en el mercado, es Luvitec VA 64 (BASF). Los copolímeros de vinilpirrolidona y vinilacetato 60:40 son particularmente adecuados para preparar la formulación de acuerdo con la invención.

ES 2 342 093 T3

El dimetilsulfóxido está presente como disolvente en los agentes de tratamiento de plantas de acuerdo con la invención. El dimetilsulfóxido, $\text{H}_3\text{C-SO-CH}_3$, tiene realmente buenas propiedades como disolvente y se usa frecuentemente en la preparación de formulaciones LS.

El carbonato de propileno (CAS N°. 108-32-7) es un líquido transparente, incoloro, casi inodoro, que en la mayor parte de las condiciones es estable y no corrosivo. El carbonato de propileno ya encuentra uso como disolvente en las cosas más diversas, así por ejemplo en tintas, pinturas, eliminación de recubrimientos y pinturas, detergentes universales, materiales para desengrasar, productos de limpieza de metales y máquinas, eliminadores de alquitrán. Sorprendentemente, en el ámbito del presente trabajo se muestra que el carbonato de propileno no sirve sólo como sustituyente adecuado del NMP, sino que, de modo sorprendente, adicionalmente mejora la penetración en las hojas de una sustancia activa formulada de acuerdo con la invención sola pero también en mezclas de tanque con los aditivos habituales en tales mezclas. En la presente invención se muestra que el carbonato de propileno puede usarse como base para formulaciones de agentes fitoprotectores con una buena actividad y de fácil aplicabilidad que contienen imidacloprid.

Como aditivos adicionales que pueden estar incluidos en las formulaciones de acuerdo con la invención, se consideran otras sustancias activas agroquímicas, así como inhibidores de la cristalización, humectantes y también agua.

Como sustancias activas agroquímicas se consideran preferentemente sustancias con propiedades insecticidas, acaricidas y/o fungicidas.

Por ejemplo, son de mencionar cipermetrina, deltametrina, permetrina, piretro natural, fenpropatrina, ciflutrina, β -ciflutrina, metiocarb, tiodicarb, aldicarb, así como del grupo de los derivados cetoenólicos 3-(2,4-diclorofenil)-4-(1,1-dimetil-propil-carboniloxi)-5-espiro-ciclohexil-3-dihidrofuranona-2, 3-(2,4,6-trimetilfenil)-4-(2,2-dimetil-propil-carboniloxi)-5-espiro-ciclopentil-3-dihidrofuranona-2 y cis-4-(etoxicarboniloxi)-8-metoxi-3-(2,5-xilil)-1-azaespiro[4.5]dec-3-en-2-ona. Como fungicidas se consideran preferentemente sustancias activas del grupo de los azoles, los derivados de estrobilurina y los derivados de aminoácido. Por ejemplo, son de mencionar tebuconazol, protriocconazol, ciproconazol, triticonazol, triadimenol, miclobutanilo, fluoxastrobina, fluquinconazol, trifloxistrobina, azoxistrobina, kresoxim-metilo, piraclostrobina, 3-[1-(2-[4-(2-clorofenoxi)-5-fluoropirimid-6-iloxi]-fenil)-1-(metoximino)-metil]-5,6-dihidro-1,4,2-dioxazina, carpropamida e iprovalicarb.

Como inhibidores de la cristalización que pueden estar presentes en los agentes de tratamiento de plantas de acuerdo con la invención, se consideran todas las sustancias que se usan habitualmente en agentes agroquímicos para fines de este tipo. Preferentemente son de mencionar copolimerizados de polivinilpirrolidona y polivinilalcohol, como por ejemplo el copolimerizado de polivinilpirrolidona/polivinilalcohol conocido por la denominación Luvitec VA 64 (empresa BASF), además dimetilamidas de ácido alquilcarboxílico, como dimetilamida de ácido decanoico o la mezcla de dimetilamidas de ácidos alcano C_{6-12} -carboxílicos conocida por la denominación Hallcomid® (empresa Hall Comp.), y además copolimerizados de etilendiamina con óxido de etileno y óxido de propileno, como por ejemplo el producto conocido por la denominación Synperonic T 304 (empresa Uniqema).

Como humectantes se consideran todas las sustancias habituales para fines de este tipo que se pueden usar en agentes de tratamiento de plantas. Preferentemente son de mencionar etoxilados de alquilfenol, sulfosuccinatos de di alquilo, como sulfosuccinato de dioctilo y sodio, lauriletersulfatos y ésteres de ácidos grasos de polioxi-etilensorbitán.

En general, en la preparación de las formulaciones de acuerdo con la invención se procede mezclando entre sí los componentes líquidos de la formulación con agitación en cualquier orden. Los componentes sólidos pueden disolverse en la mezcla obtenida (véase también el Ejemplo 1).

Preferentemente, las formulaciones agroquímicas de acuerdo con la invención se preparan

- a) disolviendo la sustancia activa o las sustancias activas en una mezcla de dimetilsulfóxido y carbonato de propileno,
- b) añadiendo el emulsionante y el dispersante con agitación, y
- c) agitando los componentes conjuntamente hasta que se haya formado una solución clara homogénea.

Para la preparación de agentes de tratamiento de plantas de acuerdo con la invención se consideran los aparatos que se usan habitualmente en la preparación de formulaciones agroquímicas.

La cantidad de aplicación de los agentes de tratamiento de plantas de acuerdo con la invención puede variar dentro de un intervalo amplio. Depende de las sustancias activas incluidas en cada caso y de sus concentraciones en las formulaciones.

Se ha encontrado que las formulaciones agroquímicas de acuerdo con la invención son muy adecuadas para la aplicación de las sustancias activas incluidas en las mismas sobre las plantas, comprendidos brotes, hojas, flores, tallos/troncos y sobre el hábitat de plantas, es decir, la tierra, pero también sustratos carentes de tierra.

Las formulaciones de acuerdo con la invención destacan particularmente porque, mediante el uso de carbonato de propileno, la actividad biológica de una formulación de sustancias activas aumenta claramente (véanse Ejemplos 3 a 5).

- 5 Las combinaciones de acuerdo con la invención contienen como sustancia activa el insecticida imidacloprid de la clase de los nicotinoides, así como carbonato de propileno y los aditivos mencionados anteriormente.

Las formulaciones de acuerdo con la invención pueden usarse de forma particularmente ventajosa para el tratamiento de algodón, cítricos, tomates, pepinos, calabacines, berenjenas, melones, especies de col, patatas, colza, frutas de pepitas, frutas de hueso, bayas, vides, tabaco, maíz, soja, caña de azúcar, plantas decorativas, así como trigo, cebada, centeno, avena y tritical, además de arroz, guisantes, habas, girasoles y nabos o también de hortalizas de distintas especies. Estas incluyen, entre otras, alcachofa, coliflor, brócoli, alubias verdes, hinojo, achicoria, colinabo, lechuga, berros, puerros, acelga, zanahorias, pimiento, ruibarbo, remolacha roja, col roja, col de Bruselas, apio, col rizada, castañas, judías verdes, salsifís negros, espárragos, nabos de mesa, espinacas, col blanca, cebollas.

15 Las formulaciones también pueden usarse para el tratamiento de plantas transgénicas. A este respecto, las sustancias formadas mediante expresión pueden presentar efectos sinérgicos al actuar conjuntamente con la sustancia activa formulada imidacloprid.

20 Las formulaciones de acuerdo con la invención, así como las formulaciones preparadas a partir de las mismas mezclando adicionalmente coadyuvantes de formulación y/o agentes de tratamiento de plantas son muy adecuadas para la aplicación de sustancias activas sobre plantas y/o su hábitat. Garantizan la liberación de los componentes activos en las cantidades deseadas en cada caso durante un largo periodo.

25 Por lo tanto, también son objeto de la presente invención procedimientos para proteger plantas de parásitos, en los que las plantas y/o su entorno se tratan con una formulación de acuerdo con la invención. La invención se refiere también al uso de la formulación de acuerdo con la invención para la protección de plantas contra parásitos.

Los parásitos mencionados anteriormente incluyen:

30 Del orden de los isópodos, por ejemplo, *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*. Del orden de los diplópodos, por ejemplo, *Blaniulus guttulatus*. Del orden de los quilópodos, por ejemplo, *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp. Del orden de los sínfilos, por ejemplo, *Scutigera* spp. Del orden de los tisanuros, por ejemplo, *Lepisma saccharina*. Del orden de los colémbolos, por ejemplo, *Onychiurus armatus*. Del orden de los ortópteros, por ejemplo, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*. Del orden de los blatarios, por ejemplo, *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*. Del orden de los dermápteros, por ejemplo, *Forficula auricularia*. Del orden de los isópteros, por ejemplo, *Reticulitermes* spp. Del orden de los fitópteros, por ejemplo, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp. Del orden de los tisanópteros, por ejemplo, *Hercinotrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella occidentalis*. Del orden de los heterópteros, por ejemplo, *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp. Del orden de los homópteros, por ejemplo, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp. Del orden de los lepidópteros, por ejemplo, *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Buccatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*. Del orden de los coleópteros, por ejemplo, *Anobium punctatum*, *Rhizophora dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceutorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*. Del orden de los himenópteros, por ejemplo *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp. Del orden de los dípteros, por ejemplo, *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp. Del orden de los sifonápteros, por ejemplo, *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

ES 2 342 093 T3

De la clase de los arácnidos, por ejemplo, *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*, *Hemitarsonemus spp.*, *Brevipalpus spp.*

Los nematodos parásitos de plantas incluyen, por ejemplo, *Pratylenchus spp.*, *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera spp.*, *Globodera spp.*, *Meloidogyne spp.*, *Aphelenchoides spp.*, *Longidorus spp.*, *Xiphinema spp.*, *Trichodorus spp.*, *Bursaphelenchus spp.*

En el ámbito de la presente invención, la formulación de acuerdo con la invención puede aplicarse sobre o en la tierra o sustratos alternativos como por ejemplo turba, mezcla de turba y arcilla, lana de roca, soluciones nutritivas, agua de riego, etc., sobre las plantas (por ejemplo aplicación en hojas) o partes de plantas (por ejemplo aplicación en tronco) o también sobre las semillas de las plantas mencionadas anteriormente o los plantones correspondientes.

En general, se debe prestar atención en el tratamiento de plantas a que la cantidad del agente según la invención que hay que aplicar y/o de otros aditivos se elija de modo que la planta no resulte dañada. Esto debe tenerse en cuenta sobre todo en el caso de sustancias activas que pueden mostrar efectos fitotóxicos a determinadas cantidades de aplicación.

La cantidad de aplicación de las formulaciones de acuerdo con la invención, así como de los preparados obtenidos a partir de las mismas mezclando adicionalmente coadyuvantes de formulación puede variar dentro de un intervalo amplio. En el tratamiento de partes de plantas, las cantidades de aplicación de las sustancias activas varían en general entre 0,1 y 10.000 g/ha, preferentemente entre 10 y 1.000 g/ha.

La preparación y el uso de las formulaciones de acuerdo con la invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de una formulación de acuerdo con la invención a base de imidacloprid y carbonato de propileno

Los componentes líquidos mencionados en la Tabla I siguiente se mezclan entre sí en cualquier orden con agitación a temperatura ambiente, hasta producir un líquido homogéneo. Los componentes sólidos se disuelven en la mezcla obtenida.

Se obtiene una formulación de la composición siguiente:

TABLA I

% en peso	Componente	Contenido de sustancia activa en gramos/litro
17,1	Imidacloprid	200
2,5	Etoxilado de tristirilfenol 54 M (Emulsogen TS54)	
1	Copolímero de VP/VA (Luvitec VA 64 de la empresa BASF)	
20	Carbonato de propileno S (BASF)	
(hasta el 100 %)	Dimetilsulfóxido (DMSO)	

Ejemplo 2

Determinación de la biodisponibilidad (penetración de la cutícula) de la sustancia activa formulada en Confidor SL200 (contiene NMP) y de una formulación análoga, de acuerdo con la invención (que contiene carbonato de propileno en vez de NMP)

La formulación conocida "Confidor SL200" que contiene la sustancia activa imidacloprid y NMP se modificó de acuerdo con la invención sustituyendo el NMP por carbonato de propileno (para la composición véase el Ejemplo 1). Ambas formulaciones se compararon entre sí. Se examinó la penetración de cutículas de hojas de manzano (Tabla A).

ES 2 342 093 T3

Se usaron hojas que se cortaron en su estado totalmente desarrollado de manzanos de la variedad Golden Delicious. El aislamiento de la cutícula se realizó del modo siguiente:

- primero, se llenaron discos de hojas troquelados y marcados con colorante en su reverso, usando infiltración al vacío, con una solución de peptidasa (al 0,2 hasta el 2%) tamponada a un valor de pH de entre 3 y 4
- a continuación se añadió azida de sodio y
- los discos de hojas así tratados se dejaron en reposo hasta la disgregación de la estructura foliar original y el desprendimiento de la cutícula no celular.

A continuación se usaron sólo las cutículas del anverso de la hoja libres de estomas y pelos. Se lavaron varias veces alternativamente con agua y una solución tampón de un valor de pH de 7. Las cutículas limpias obtenidas se dispusieron a continuación sobre placas de teflón y se alisaron y secaron con un chorro débil de aire.

En la etapa siguiente las membranas cuticulares así obtenidas se depositaron en celdas de difusión (=cámaras de transporte) de acero inoxidable para el estudio de transporte de membrana. Para ello se dispusieron las cutículas con unas pinzas sobre el medio de los bordes untados con grasa de silicona de las celdas de difusión y se cerraron con un anillo también engrasado. La disposición se había elegido de modo que la parte exterior morfológica de la cutícula estuviera dirigida hacia el exterior, es decir, al aire, mientras que la parte interna original estuviera dirigida hacia el interior de la celda de difusión.

Las celdas de difusión se llenaron con agua o con una mezcla de agua y disolventes. En los licores para pulverizar se uso en cada caso agua CEPAC.

Después de la aplicación de los licores para pulverizar se dejó evaporar el agua, a continuación se dio la vuelta en cada caso a las cámaras y se colocaron en baños termostatzados. La penetración puesta en juego tuvo lugar a una humedad relativa del aire del 60% y a una temperatura ajustada a 20°C. Se recogieron muestras con una jeringa a intervalos definidos y se analizaron por medio HPLC con respecto al contenido de sustancia activa que ha penetrado.

Los resultados del ensayo se desprenden de la tabla siguiente.

TABLA A

Formulación	Concentración de imidacloprid (g/l)	Penetración ^{a*} después de 1 día (± ET)	Penetración ^{a*} después de 2 días (± ET)	Penetración ^{a**} después de 5 días (± ET)
Confidor SL200 (conocido)	0,2	3,8 % (± 0,5)	6,0 % (± 0,8)	12,3 % (± 1,5)
Confidor SL200 (de acuerdo con la invención)	0,2	5,9 % (± 0,8)	9,2 % (± 1,0)	16,9 % (± 1,6)
^a Valores medios de 18-20 repeticiones de penetración a través de cutículas de hojas de manzano; * a 20°C, 60 % de humedad del aire; ** después de 96 horas: aumento de la temperatura a 30°C (al 60 % de humedad del aire)				

El influjo de aditivos (derivados de aceite de semilla) como por ejemplo "Trend® 90" (DuPont de Nemours, Bad Homburg) y "Mero®" (Bayer CropScience, Langenfeld) también se ha tenido en cuenta (Tabla B) y se han comparado las formulaciones de imidacloprid conocidas con las de acuerdo con la invención.

TABLA B

Coadyuvante	Concentración de imidacloprid (g/l)	Concentración de aditivo (g/l)	Penetración ^{a*} después de 20 horas	Penetración ^{**} después de 2 días
Confidor SL200 (conocido)	0,2	Trend® 90 0,1	27 %	44 %
Confidor SL200 (de acuerdo con la invención)	0,2	Trend® 90 0,1	33 %	58 %
Confidor SL200 (conocido)	0,2	Mero® 1	70 %	85 %
Confidor SL200 (de acuerdo con la invención)	0,2	Mero® 1	76 %	96 %
^a Valores medios de 4-6 repeticiones de penetración a través de cutículas de hojas de manzano; * a 20°C, 60 %; ** después de 27 horas de aumento de temperatura a 30°C (al 60 %)				

Ejemplo 3

Actividad de una formulación de acuerdo con la invención a base de imidacloprid y carbonato de propileno (para la composición véase el Ejemplo 1)

Ensayo de Myzus persicae

Para preparar una solución de aplicación adecuada se mezcla 1 parte en peso del material formulado con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*), que están infestados por todos los estadios del pulgón verde del melocotonero (*Myzus persicae*), con una solución de aplicación a la concentración deseada.

Tras el periodo deseado se determina la actividad en %. A este respecto, un 100% significa que todos los pulgones han muerto; un 0% que ningún pulgón ha muerto.

Con este ensayo, la solución siguiente del ejemplo de la invención muestra por ejemplo una actividad superior frente a la del estado de la técnica (Tabla C):

TABLA C

Ensayo de *Myzus persicae*

Sustancia activa / producto	Concentración en ppm	Mortalidad en % después de 5 días
Confidor SL200 que contiene carbonato de propileno (de acuerdo con la invención)	8	33
Confidor SL200 que contiene NMP (conocido)	8	10

Ejemplo 4

Actividad de una formulación de acuerdo con la invención a base de imidacloprid y carbonato de propileno (para la composición véase el Ejemplo 1)

Ensayo de Plutella xylostella (sensible normal)

Para preparar una solución de aplicación adecuada se mezcla 1 parte en peso del material formulado con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan discos de hojas de col china (*Brassica pekinensis*) con una solución de aplicación de la concentración deseada y después de secar el recubrimiento de pulverizado se infestan con larvas de polilla de las coles (*Plutella xylostella*).

Tras el periodo deseado se determina la actividad en %. A este respecto, un 100% significa que todas las orugas han muerto; un 0% que ninguna oruga ha muerto.

Con este ensayo, la solución siguiente del ejemplo de la invención muestra por ejemplo una actividad superior frente a la del estado de la técnica (Tabla D):

TABLA D

Ensayo de *Plutella xylostella* (cepa sensible)

Sustancia activa / producto	Concentración en ppm	Mortalidad en % después de 3 días
Confidor SL200 que contiene carbonato de propileno (de acuerdo con la invención)	120	93
Confidor SL200 que contiene NMP (conocido)	120	57

Ejemplo 5

Actividad de una formulación de acuerdo con la invención a base de imidacloprid y carbonato de propileno (para la composición véase el Ejemplo 1)

Tolerancia de las plantas-soja

Para preparar una solución de aplicación adecuada se mezcla 1 parte en peso del material formulado con agua a la concentración deseada.

Se pulverizan plantas de soja (*Glycine max*) con una solución de la concentración deseada hasta empaparlas.

Tras el periodo deseado se determinan los daños de la planta en %. A este respecto, un 100% significa que toda la planta está dañada; un 0% significa que no hay ningún daño visible.

ES 2 342 093 T3

Con este ensayo, la solución siguiente del ejemplo de la invención muestra por ejemplo una actividad superior frente a la del estado de la técnica (Tabla E):

TABLA E

Soja

Sustancia activa / producto

Concentración

Mortalidad en %

en ppm

después de 7 días

Confidor SL200 que contiene carbonato de propileno

1.000

0

(de acuerdo con la invención)

Confidor SL200 que contiene NMP (conocido)

1.000

10

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de sustancias activas para uso en protección de plantas, que comprende al menos

- a) imidacloprid entre el 0,1 y el 40% en peso
- b) emulsionante entre el 0,5 y el 30% en peso
- c) dimetilsulfóxido entre el 30 y el 90% en peso
- d) carbonato de propileno entre el 10 y el 50% en peso, y
- e) dispersante entre el 0 y el 10% en peso,

siendo la suma de los componentes a) a e) y, dado el caso, de otros aditivos del 100%.

2. Una formulación de sustancias activas según la reivindicación 1, **caracterizada** porque contiene como dispersante un copolímero de polivinilpirrolidona y polivinilacetato.

3. Un procedimiento para la preparación de formulaciones de sustancias activas según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque

- a) se disuelve imidacloprid en una mezcla de dimetilsulfóxido y carbonato de propileno,
- b) se añaden con agitación uno o varios emulsionantes y uno o varios dispersantes, y
- c) la mezcla se continúa agitando hasta que se haya formado una solución clara y homogénea.

4. Uso de una formulación de sustancias activas según una de las reivindicaciones 1 a 3 para el tratamiento de plantas.

5. Procedimiento para aumentar la actividad del imidacloprid o de su combinación con otras sustancias activas fitoprotectoras, **caracterizado** porque se formula en una formulación de sustancias activas según una de las reivindicaciones 1 a 3.

6. Procedimiento para proteger plantas de parásitos, **caracterizado** porque se tratan las plantas y/o su hábitat con una formulación de sustancias activas según una de las reivindicaciones 1 a 3.