

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 893 355**

(51) Int. Cl.:

**A01N 37/46** (2006.01)  
**A01N 43/56** (2006.01)  
**A01N 43/653** (2006.01)  
**A01N 47/24** (2006.01)  
**A01N 25/30** (2006.01)  
**A01N 25/04** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2015 PCT/EP2015/053480**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015 WO15124661**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2015 E 15706211 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021 EP 3107390**

---

(54) Título: **Un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo**

(30) Prioridad:

**19.02.2014 EP 14155795**

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

**08.02.2022**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**KLAMCZYNSKI, KATHARINE;  
KUHNS, MARCO y  
KLIMOV, EVGUENI**

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**Observaciones:**

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

**ES 2 893 355 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**

Un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo

- 5 La presente invención se refiere a un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo que contiene al menos un compuesto pesticida PC orgánico ligeramente soluble en agua adicional que tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C y un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C y opcionalmente un pesticida adicional que tiene un punto de fusión de más de 100°C, en particular a un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo con piraclostrobina y triticonazol.

10 **Antecedentes de la invención**

El metalaxilo es un compuesto pesticida que tiene actividad fungicida sistémica. Metalaxilo es el nombre común de {{(2,6-dimetilfenil)-metoxiacetil]amino}propionato de metilo (IUPAC). El metalaxilo, en particular su enantiómero D metalaxilo M, se usa en aplicaciones foliares y del suelo contra un gran número de enfermedades fúngicas en plantas de cultivo provocadas por patógenos transmitidos por el aire y suelo. Frecuentemente, el metalaxilo se usa para tratar semillas, en particular semillas de cereales, tal como maíz y sorgo, legumbres, tal como guisantes y girasoles.

20 Debido a sus propiedades fisicoquímicas, el metalaxilo se formula usualmente como una formulación sólida, por ejemplo, como un polvo humectable WP, como gránulos GR o como un polvo para tratamiento de semillas secas (formulación de DS). El metalaxilo también se puede formular como un fluido acuoso, en particular para el propósito del tratamiento de semillas.

25 A fin de incrementar su espectro de actividad, el metalaxilo se puede emplear junto con uno o más pesticidas adicionales, en particular de los grupos de fungicidas e insecticidas. Usualmente, la coaplicación de metalaxilo con pesticidas adicionales se logra por mezcla en tanque de una formulación de metalaxilo con una formulación del pesticida adicional.

30 WO 2007/054469 describe mezclas de fungicidas que comprenden triticonazol, piraclostrobina y una acilanina, tal como metalil-M o kiralaxy. En la misma no se describe una coformulación.

35 CN 102 217 610 A describe una composición agroquímica que contiene picoxistrobina y amidas seleccionadas de cualquiera de los siguientes fungicidas: Dimetomorfo, Metalaxilo, Metalaxilo, Benalaxilo, Benalaxilo, Fluonamida, Pirimorfo.

40 WO 2011/006896 A2 describe un proceso para preparar una suspensión acuosa de un compuesto pesticida orgánico, que tiene una solubilidad en agua de no más de 2 g/l a 20°C y un punto de fusión de no más de 110°C y que es capaz de formar al menos una modificación cristalina, en donde el compuesto pesticida orgánico está presente en forma de partículas esencialmente cristalinas. La piraclostrobina es un ejemplo particular de este pesticida.

45 Para muchos propósitos, en particular para el propósito del tratamiento de semillas, es altamente deseable proporcionar coformulaciones acuosas de metalaxilo, en particular metalaxilo M, con pesticidas adicionales. Sin embargo, cuando se intenta coformular metalaxilo con un pesticida orgánico en una coformulación acuosa, se enfrentan graves problemas con respecto a la estabilidad de formulación, si el pesticida adicional es un pesticida de baja fusión, por ejemplo, un pesticida con un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C, que tiene una solubilidad en agua limitada, por ejemplo, como máximo 1 g/l a 20°C.

50 Por lo tanto, existe una fuerte necesidad de proporcionar coformulaciones acuosas de coformulación de metalaxilo con al menos un compuesto pesticida PC orgánico ligeramente soluble en agua adicional que tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C y un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C, en particular de 45 a 90°C.

55 **Breve descripción de la invención**

Se encontró sorprendentemente que este problema se puede superar por el método que se describe en lo sucesivo. Este método incluye proporcionar una composición acuosa de metalaxilo, en donde el metalaxilo está esencialmente presente disuelto en una fase acuosa que contiene agua al menos un agente tensioactivo, y mezclar esta composición acuosa con una suspensión acuosa del compuesto pesticida adicional. Sorprendentemente, pequeñas cantidades de metalaxilo no disuelto imparten inestabilidad a suspensiones acuosas de un pesticida de baja fusión ligeramente soluble en agua, en tanto que las suspensiones acuosas de pesticidas de alta fusión ligeramente solubles en agua no se afectan. También es sorprendente que no se observe esta inestabilidad, cuando la suspensión acuosa de un pesticida de baja fusión ligeramente soluble en agua se pone en contacto con otro pesticida, en particular con un pesticida ligeramente soluble en agua que tiene un punto de fusión de más de 100°C, que es diferente de metalaxilo.

60 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo con al menos un compuesto pesticida PC ligeramente orgánico adicional que tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C y un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C, método que comprende los siguientes pasos:

5 a) proporcionar una composición acuosa de metalaxilo, en donde al menos el 95% del metalaxilo contenido en la composición acuosa está presente disuelto en una fase acuosa que contiene agua, al menos un agente tensioactivo y en donde la concentración de metalaxilo en la fase acuosa es de 0.3 a 10% en peso, con base en el peso de la composición acuosa;

10 b) mezclar una suspensión acuosa del compuesto pesticida PC orgánico con la composición acuosa de metalaxilo, donde la concentración del pesticida orgánico PC es de 1 a 50% en peso, con base en el peso de la suspensión del pesticida orgánico PC.

15 El proceso de la presente invención permite por primera vez producir una coformulación acuosa de metalaxilo con al menos un compuesto pesticida PC ligeramente orgánico adicional que tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C y un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a estas coformulaciones.

15 Descripción detallada de la invención

El metalaxilo, como se usa para el propósito de la presente invención, incluye el enantiómero D, también denominado metalil-M, el enantiómero L de metalaxilo y una mezcla del enantiómero D y el enantiómero L que incluye tanto mezclas racémicas como no racémicas. En una realización particular, el metalaxilo se usa en la forma de su enantiómero D.

20 En el paso a) del proceso de la presente invención, se proporciona una composición acuosa, en donde el metalaxilo está esencialmente presente disuelto en la fase acuosa. La concentración de metalaxilo en la fase acuosa, es en general de 0.3 a 10%, en particular 0.5 a 5%, especialmente 0.8 a 3% en peso, con base en el peso total de la composición acuosa proporcionada en el paso a).

25 Esencialmente disuelto significa que la fase acuosa no contiene cantidades notables de metalaxilo no disuelto. La concentración de metalaxilo no disuelto en general no excede 0.05% en peso (500 ppm), en particular 0.02% en peso (200 ppm), con base en el peso total de la composición acuosa. En particular, al menos 98%, especialmente al menos 30 99% del metalaxilo presente en la composición acuosa del paso a) está presente en forma disuelta.

35 De acuerdo con la presente invención, la fase acuosa contiene agua y al menos un agente tensioactivo. El agente tensioactivo está usualmente presente en forma disuelta. La concentración total del agente tensioactivo en la composición acuosa es en general de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la composición del paso a).

40 Los agentes tensioactivos adecuados incluyen agentes tensioactivos aniónicos y agentes tensioactivos no iónicos y combinaciones de los mismos. Los agentes tensioactivos incluyen agentes tensioactivos no poliméricos que también se denominan emulsionantes y agentes tensioactivos poliméricos, que también se pueden denominar como coloides protectores. En contraste con los agentes tensioactivos poliméricos, los emulsionantes en general tendrán un peso molecular promedio en número  $M_N$  de no más de 1000 Dalton en tanto que los agentes tensioactivos poliméricos en general tendrán un peso molecular promedio en número  $M_N$  de más de 1000 Dalton. La naturaleza de los agentes tensioactivos no es particularmente crítica, por ejemplo, se pueden seleccionar de cualquier agente de dispersión y agente humectante conocido. Los agentes de dispersión son aquellos agentes tensioactivos que se unen principalmente a la superficie de las gotas/partículas de ingrediente activo, por ejemplo, por interacción iónica e/o hidrófoba, y que estabilizan las partículas en la fase líquida. Los agentes humectantes son agentes tensioactivos que reducen principalmente la tensión interfacial entre la fase líquida y la superficie de las partículas sólidas del ingrediente activo (aquí, el compuesto pesticida) que se dispersan o emulsionan en la fase acuosa, ayudando de este modo a estabilizar las partículas en la fase acuosa. Los agentes humectantes se pueden elegir por medición física del ángulo de contacto. Los agentes humectantes adecuados particulares tendrán un ángulo de contacto de menos de 90°, en particular menos de 60° (determinado a 50 24°C/1013 mbar para una solución acuosa 1 M del agente humectante de acuerdo con DIN 53914 por el método de Wilhelmy o de acuerdo con el método de Washburn extendido utilizando un polvo del compuesto pesticida).

55 Preferentemente, el agente tensioactivo que está contenido en la composición acuosa del paso a) comprende al menos un agente tensioactivo aniónico que tiene al menos un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. Los agentes tensioactivos de este tipo incluyen, pero no se limitan a las sales, en particular, las sales de sodio, potasio, calcio o amonio de

60 - emulsionantes que tienen un grupo  $\text{SO}_3^-$  o  $\text{PO}_3^{2-}$ , por ejemplo

S.1 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilsulfonatos tal como laurilsulfonato, isotridecilsulfonato;

S.2 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilsulfatos tal como laurilsulfato, isotridecilsulfato, cetilsulfato, estearilsulfato;

65 S.3 aril- y C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alquilarilsulfonatos tal como naftilsulfonato, mono-,di- y tri-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alquilnaftilsulfonatos tal como

- dibutilnaftilsulfonato, sulfonato de dodecildifeniléter, mono-, di- y tri-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenilsulfonatos tal como cumilsulfonato, octilbencenosulfanato, nonilbencenosulfonato, dodecilbencenosulfonato y tridecilbencenosulfonato;
- 5 S.4 sulfatos y sulfonatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos grasos y ésteres de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos grasos;
- S.5 sulfatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> alcanoles etoxilados tal como sulfatos de alcohol laurílico (poli)etoxilado;
- 10 S.6 sulfatos de alquilfenol éter, por ejemplo, los sulfatos de C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenoles (poli)etoxilados y los sulfatos de C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenoles (poli)etoxilados-co-propoxilados;
- S.7 sulfatos de poliaril éter, por ejemplo, los sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados y los sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados-co-propoxilados;
- 15 S.8 di C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> alquilésteres de ácido sulfosuccínico tal como dioctilsulfosuccinato;
- S.9 fosfatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub> alcanoles etoxilados tal como fosfatos de alcohol laurílico (poli)etoxilado;
- S.10 fosfatos de alquilfenol éter, por ejemplo, los ésteres de fosfato de C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenoles (poli)etoxilados y los ésteres de fosfato de C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenoles (poli)etoxilados-co-propoxilados;
- 20 S.11 fosfatos de poliaril éter, por ejemplo, los ésteres de fosfato de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados y los ésteres de fosfato de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados-co-propoxilados;
- agentes tensioactivos aniónicos poliméricos que tienen un grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, por ejemplo
- 25 S.12 condensados de ácido arilsulfónico, tal como ácido naftalenosulfónico o ácido fenolsulfónico, con formaldehído y opcionalmente con urea;
- 30 Preferentemente, los agentes tensioactivos aniónicos comprenden al menos un agente tensioactivo aniónico seleccionado de los grupos de agentes tensioactivos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 y S.12, en particular de los grupos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 y S.12 y especialmente del grupo S.7, S.11 y S.12. En particular, los agentes tensioactivos aniónicos contenidos en la composición del paso a) se seleccionan de los grupos de agentes tensioactivos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 y S.12, en particular de los grupos S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 y S.12 y especialmente del grupo S.3, S.7, S.11 y S.12.
- 35 En el grupo de agentes tensioactivos S.3 se da preferencia a ácido mono- o di-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-alquil-naftaleno sulfónico y ácido mono- o di-C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-alquilbencencesulfónico y las sales de amonio, las sales de metales alcalinos, tal como la sal de sodio o potasio, y las sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de calcio de los mismos. Los ejemplos particularmente adecuados son Morwet<sup>MR</sup> EFW (Akzo Nobel) y similares.
- 40 En el grupo de agentes tensioactivos S.6 se da preferencia a los sulfatos de mono-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-alquilfenol polietoxilados, en particular de aquellos que tienen de 5 a 50, en particular 10 a 40 unidades de repetición de óxido de etileno, tal como sulfatos de octilfenol etoxilados, sulfatos de nonilfenol etoxilados y sulfatos de dodecilfenol etoxilados, y las sales de amonio, las sales de metales alcalinos, tal como la sal de sodio o potasio, y las sales de metales alcalinotérreos, en particular las sales de amonio y sodio de los mismos.
- 45 En el grupo de agentes tensioactivos S.7 se da preferencia a las sales de amonio, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados, en particular de aquellos que tienen de 5 a 50, en particular de 10 a 50 o de 15 a 50 unidades de repetición de óxido de etileno. Los ejemplos particularmente adecuados de sulfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados son Soprophor<sup>MR</sup> 4D384 de Rhodia y similares.
- 50 En el grupo de agentes tensioactivos S.8 se da preferencia a las sales de amonio y las sales de metales alcalinos de di(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> alquil) sulfosuccinatos, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> alquilo que es un grupo alquilo ramificado o de cadena recta de 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-hexilo, 2-heptilo, 2-octilo, 2-nonilo y 2-etil hexilo. Preferentemente, se emplea un dioctil sulfosuccinato de metal alcalino, en donde la porción octilo puede ser lineal o ramificada y en donde el metal alcalino se selecciona de sodio y potasio. Un ejemplo particularmente adecuado es Aerosol<sup>MR</sup> OTB (Cytec) y similares.
- 55 En el grupo de agentes tensioactivos S.11 se da preferencia a las sales de amonio y sales de metales alcalinos de fosfatos de di- o triestirilfenoles (poli)etoxilados, en particular de aquellos que tienen de 5 a 50, en particular de 10 a 50 o de 15 a 50 unidades de repetición de óxido de etileno.
- 60 En el grupo de agentes tensioactivos S.12, el ácido aril sulfónico puede ser, por ejemplo, ácido fenol sulfónico o ácido naftaleno sulfónico que no se sustituye o se sustituye por uno o más, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4, grupos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo. En una realización preferida, el agente tensioactivo S.12 es una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido naftaleno sulfónico y formaldehído; un ejemplo particularmente adecuado es

Morwet<sup>MR</sup> D425 (Akzo Nobel). En otra realización preferida, el agente tensioactivo S.12 es una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo de un producto de reacción (condensado) de ácido fenol sulfónico, formaldehído y urea; un ejemplo particularmente adecuado es Wetto<sup>MR</sup> D1 o Vultamol<sup>MR</sup> DN (BASF SE).

- 5 En una realización muy preferida de la presente invención, el agente tensioactivo contenido en la composición acuosa del paso a) comprende al menos un agente tensioactivo aniónico que tiene al menos un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato, en particular al menos un agente tensioactivo aniónico de los grupos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 y S.12, especialmente de los grupos S.3, S.7, S.11 y S.12, y al menos un agente tensioactivo diferente de los mismos, en particular un emulsionante no iónico o agente tensioactivo polimérico no iónico. Si la composición acuosa del paso a) contiene una combinación de al menos un agente tensioactivo aniónico y al menos un agente tensioactivo adicional, la relación en peso del agente tensioactivo aniónico y el agente tensioactivo adicional es preferentemente de 1:10 a 10:1, en particular de 1:5 a 5:1.
- 10 15 Otros agentes tensioactivos también son agentes tensioactivos poliméricos no iónicos, grupo carboxilato que contiene agentes tensioactivos poliméricos y emulsionantes no iónicos, tal como

S. 13 copolímeros de injerto o tipo peine que contienen porciones de óxido de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquíleno, en particular porciones de óxido de polietileno PEO, injertadas en una estructura polimérica;

20 S. 14 copolímeros que contienen, en forma polymerizada, (i) C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, y (ii) monómeros hidrófobos que tienen una solubilidad en agua de no más de 60 g/l a 20°C y 1013 mbar.

S. 15 copolímeros de bloque no iónicos que comprenden al menos una porción de poli(óxido de etileno) PEO y al menos una porción de poliéter PAO derivada de óxidos de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-alquíleno y/u óxido de estireno, en particular, polioxietilenpolioxipropileno-polímeros de bloque;

S. 16 polietilenglicol-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alquiléteres, polietilenglicol/polipropilenglicol-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-alquiléteres, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-copropoxilatos de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> alcanoles lineales o ramificados, más preferentemente C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-alcoholes grasos polietoxilados y C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-oxoalcoholes polietoxilados, tal como alcohol laurílico polietoxilado, isotriedecanol polietoxilado, alcohol cetílico polietoxilado, alcohol estearílico polietoxilado, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol laurílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol cetílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol isotridecílico, poli-etoxilatos-co-propoxilatos de alcohol estearílico y ésteres de los mismos, tal como acetatos;

S. 17 ariléteres de polietilenglicol y ariléteres de polietilenglicol/polipropilenglicol, en particular polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono- o di-C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alquilfenoles, tal como polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de nonilfenol, decilfenol, isodecilfenol, dodecilfenol o isotriedecilfenol, y ésteres de los mismos, tal como acetatos;

S. 18 C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilglucósidos y C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilpoliglucósidos;

40 S. 19 ésteres parciales de polioles con C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos alcanoicos, en particular mono- y diésteres de glicerina y mono-, di- y triésteres de sorbitán, tal como monoestearato de glicerina, monooleato de sorbitán, triestearato de sorbitán;

S. 20 polietoxilatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilglucósidos y polietoxilatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-alquilpoliglucósidos;

45 S. 21 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-aminas grasas;

S. 22 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos grasos y polietoxilatos y polietoxilatos-copropoxilatos de hidroxil C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos grasos;

50 S. 23 polietoxilatos de ésteres parciales de polioles con C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-ácidos alcanoicos, en particular polietoxilatos de mono y diésteres de glicerina y polietoxilatos de mono-, di- y triésteres de sorbitán, tal como polietoxilatos de monoestearato de glicerina, polietoxilatos de monooleato de sorbitán, polietoxilatos de monoestearato de sorbitán y polietoxilatos de triestearato de sorbitán;

55 S. 24 polietoxilatos de aceites vegetales o grasas animales tal como etoxilato de aceite de maíz, etoxilato de aceite de ricino, etoxilato de aceite de sebo;

S. 25 polietoxilatos de aminas grasas, amidas grasas o de dietanolamidas de ácidos grasos.

60 S. 26 polietoxilatos y poli-etoxilatos-co-propoxilatos de mono-, di- und triestirilfenoles; y los ésteres de los mismos, por ejemplo, los acetatos; y

Los términos polietilenglicol, polietoxilatos y polietoxilados se refieren a radicales de poliéter derivados de óxido de etileno. Del mismo modo, el término poli-etoxilato-co-propoxilato se refiere a un radical de poliéter derivado de una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Por lo tanto, los polietoxilatos tienen unidades de repetición de la fórmula [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O], en tanto que el polietoxilato-copropoxilato tiene unidades de repetición de las fórmulas [CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O] y [CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O]. Los

agentes tensioactivos no iónicos S.16, S.17 y S.20 a S.26 pueden pertenecer al grupo de agentes tensioactivos no poliméricos (emulsionantes) o al grupo de agentes tensioactivos poliméricos, dependiendo del número de unidades de repetición de óxido de alquíleno. En los agentes tensioactivos de estos grupos, el número de estas unidades de repetición en general variará de 2 a 200, en particular de 3 a 100, especialmente de 3 a 50. Los agentes tensioactivos de los grupos 5 S.18 y S.19 pertenecen a emulsionantes no iónicos.

Entre otros agentes tensioactivos se prefieren aquellos de los grupos S.13, S.15 y S.26 y mezclas de los mismos.

Los copolímeros de injerto o tipo peine preferidos del grupo S.13 contienen preferentemente, en forma polimerizada,

(i) al menos un monómero que tiene un grupo óxido de oligo- o poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquíleno, en particular un grupo óxido de oligo- o polietíleno que se une ya sea mediante enlaces de éster o enlaces de éter a un doble enlace polimerizable etilénicamente insaturado, en particular un éster de un óxido de oligo- o poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquíleno, especialmente un éster de un óxido de oligo 10 o polietíleno con un C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico o metacrílico, o un éster de un mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiléter de óxido de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquíleno, especialmente un éster de un mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiléter de óxido de oligo- o polietíleno con un C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómero de ácido carboxílico insaturado, tal como ácido acrílico o metacrílico,

(ii) al menos un monómero no iónico que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/l a 20°C y 1013 mbar, por ejemplo, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquil ésteres o hidroxi-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquil ésteres de C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2- o 3-hidroxipropilo.

(iii) opcionalmente un C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido maleico.

De acuerdo con otra realización preferida, los copolímeros de injerto o tipo peine del grupo S.13 contienen preferentemente un grupo óxido de poli-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquíleno, en particular un grupo óxido de polietíleno como una estructura polimérica y cadenas laterales poliméricas de monómeros polimerizados seleccionados de ésteres de vinilo del ácido C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alcanoico, en particular de ésteres de vinilo del ácido C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alcanoico tal como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo o hexanoato de vinilo.

El peso molecular promedio en peso de los copolímeros de injerto o tipo peine del grupo S.13 está preferentemente en el intervalo de 5000 a 800000 g/mol, en particular de 7500 a 600000 g/mol, especialmente de 10000 a 400000 g/mol. Los copolímeros de injerto o tipo peine del grupo S.13 preferentemente no están reticulados. En una realización particular de los agentes tensioactivos S.13, el polímero de injerto o tipo peine contiene o consiste de, en forma polimerizada, metacrilato de metilo y un éster de monometiléter de óxido de polietíleno con ácido metacrílico, y opcionalmente ácido metacrílico, tal como en el copolímero que tiene CAS-No. 1000934-04-1 que está comercialmente disponible como Tersperse<sup>MR</sup> 2500 o en el copolímero que tiene CAS-No. 119724-54-8 que está comercialmente disponible como Atlox<sup>MR</sup> 4913. En otra realización particular de los agentes tensioactivos S.13, el polímero de injerto o tipo peine contiene una estructura principal de óxido de polietíleno, a la cual se unen cadenas laterales poliméricas de unidades polimerizadas de uno o más ácidos C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alcanoicos, en particular unidades polimerizadas de acetato de vinilo. Estos polímeros se han descrito en WO 2007/138053, en particular en la página 5, renglón 14 a página 10, renglón 25, y en WO 2011/110481 40 como aditivos poliméricos. Se hace referencia completa tanto a WO 2007/138053 como a WO 2011/110481.

Los agentes tensioactivos poliméricos preferidos del grupo S.14 son aquellos que contienen, en forma polimerizada (i) al menos un C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, y (ii) al menos un monómero hidrófobo, que tiene preferentemente una solubilidad en agua de como máximo 30 g/l. Los C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómeros de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado adecuados son, en particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. Los agentes hidrófobos preferidos se seleccionan de monómeros vinilaromáticos tal como monómeros de estireno y C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-monolefinas. Preferentemente, los agentes tensioactivos poliméricos S.14 contienen, en forma polimerizada, (i) al menos un C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> monómero de ácido carboxílico monoetilénicamente insaturado, en particular ácido acrílico o ácido metacrílico, y (ii) al menos un monómero hidrófobo seleccionado de monómeros de estireno y C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-monolefinas. La relación en peso de monómero ácido a monómero hidrófobo está preferentemente en el intervalo de 55 10:1 a 1:3; preferentemente de 5:1 a 1:2. Un ejemplo particularmente adecuado para los agentes tensioactivos S.14 es Atlox<sup>MR</sup> Metasperse 500L (Uniqema) y similares.

Los copolímeros de bloque no iónicos de la clase de agente tensioactivo S.15 comprenden al menos una porción de polí(óxido de etíleno) PEO y al menos una porción de poliéter hidrófobo PAO, que en general se deriva de uno o más óxidos de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alquíleno. La porción de PAO usualmente comprende al menos 3, preferentemente al menos 5, en particular 10 a 100 unidades de repetición (promedio numérico) que se derivan de uno o más óxidos de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> alquíleno, tal como óxido de propileno, óxido de 1,2-butíleno, óxido de cis o trans-2,3-butíleno u óxido de isobutíleno, óxido de 1,2-penteno, óxido de 1,2-hexeno, óxido de 1,2-deceno y óxido de estireno, entre los cuales se prefieren óxidos de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alquíleno. Preferentemente, las porciones de PAO comprenden al menos 50% en peso, y más preferentemente al menos 80% en peso de unidades de repetición derivadas de óxido de propileno. Las porciones de PEO usualmente comprenden al menos 3, preferentemente al menos 5 y más preferentemente al menos 10 unidades de repetición derivadas de óxido

- de etileno (promedio numérico). La relación en peso de las porciones de PEO y las porciones de PAO (PEO:PAO) usualmente varía de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:10 a 2:1, más preferentemente de 2:8 a 7:3 y en particular de 3:7 a 6:4. Se prefieren aquellos agentes tensioactivos c25) que tienen un peso molecular promedio en número  $M_N$  que varía de más de 1200 a 100000 Dalton, preferentemente de 2000 a 60000 Dalton, más preferentemente de 2500 a 50000 5 Dalton y en particular de 3000 a 20000 Dalton. En general, las porciones de PEO y las porciones de PAO conforman al menos 80% en peso, y preferentemente al menos 90% en peso, por ejemplo, 90 a 99.5% en peso, de los agentes tensioactivos de copolímero en bloque no iónicos S.15. Los agentes tensioactivos adecuados S.15 se describen, por ejemplo, en WO2006/002984, en particular aquellos que tienen las fórmulas P1 a P5 dadas en la presente.
- 10 Los agentes tensioactivos de copolímero de bloque no iónicos del grupo S.15 descritos en la presente están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Pluronic<sup>MR</sup>, tal como Pluronic<sup>MR</sup> P 65, P84, P 103, P 105, P 123, Pluronic PE 3500, PE 4300, PE 4400, PE 6200, PE 6400, PE 6800, PE 9200, PE 9400, PE 10300, PE 15 10400, PE 10500 y Pluronic<sup>MR</sup> L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 y L 121 (BASF SE); Pluraflo<sup>MR</sup> tal como Pluraflo<sup>MR</sup> L 860, L 1030 y L 1060 (BASF SE); Tetronic<sup>MR</sup>, tal como Tetronic<sup>MR</sup> 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 20 1101, 1301 (BASF SE); Agilan<sup>MR</sup> AEC 167 y Agilan<sup>MR</sup> AEC 178 (Akros Chemicals); Antarox<sup>MR</sup> B/848 (Rhodia); Berol<sup>MR</sup> 370 y Berol<sup>MR</sup> 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry); Dowfax<sup>MR</sup> 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 y 81 N10 (Dow Europe); Genapol<sup>MR</sup> PF (Clariant); Monolan<sup>MR</sup>, tal como Monolan<sup>MR</sup> PB, Monolan<sup>MR</sup> PC, Monolan<sup>MR</sup> PK (Akros Chemicals); Panox<sup>MR</sup> PE (Pan Asian Chemical Corporation); Symeronic<sup>MR</sup>, tal como Symeronic<sup>MR</sup> PE/L, Symeronic<sup>MR</sup> PE/F, Symeronic<sup>MR</sup> PE/P, Symeronic<sup>MR</sup> PE/T (ICI Surfactants); Tergitol<sup>MR</sup> XD, Tergitol<sup>MR</sup> XH y Tergitol<sup>MR</sup> XJ (Union Carbide); Triton<sup>MR</sup> CF-32 (Union Carbide); Teric PE Series (Huntsman); y Witconol<sup>MR</sup>, tal como Witconol<sup>MR</sup> APEB, Witconol<sup>MR</sup> NS 25 500 K (Akzo Nobel Surface Chemistry) y similares. Entre estos, se prefieren los copolímeros de bloque Pluronic<sup>MR</sup> y Pluraflo<sup>MR</sup>, ejemplos particularmente adecuados son Pluronic<sup>MR</sup> P105 y Pluraflo<sup>MR</sup> 1060 y similares. También se da una preferencia particular al mono-C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alquiléter de óxido de polietileno-óxido de polipropileno-polímeros de bloque que tiene un peso molecular promedio en número  $M_N$  de 1000 a 10000 Dalton. Los ejemplos particularmente adecuados incluyen Atlox<sup>MR</sup> G 5000 (Uniqema), Tergitol<sup>MR</sup> XD y similares.
- 30 En el grupo de agentes tensioactivos S.16 se da preferencia a polietoxilatos y poli(etoxilato-co-propoxilatos) de C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alcanoles lineales. Del mismo modo, se prefieren poli(etoxilato-co-propoxilatos) de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alcanoles, con especial preferencia por butanol. Entre los agentes tensioactivos c.14 se prefieren aquellos que tienen un peso molecular promedio en número  $M_N$  de no más de 5000 Dalton. Entre los agentes tensioactivos S.15 se prefieren aquellos que tienen un peso molecular promedio en número  $M_N$  de no más de 5000 Dalton. Se da una preferencia particular a los poli(etoxilato-co-propoxilatos) de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alcanoles, que tienen un peso molecular promedio en número  $M_N$  de 500 a 5000 Dalton. Los ejemplos particularmente adecuados incluyen Atlox<sup>MR</sup> G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol<sup>MR</sup> XD y similares.
- 35 En los agentes tensioactivos del grupo S.26, un radical fenoxi porta 1, 2 o 3 porciones de estirilo y una porción de óxido de polietileno PEO o una porción de polí(óxido de etileno-co-óxido de propileno) PEO/PPO. La porción de PEO habitualmente comprende de 5 a 50 grupos óxido de etileno. Los agentes tensioactivos preferidos S.26 se pueden representar por la fórmula (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>•C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O, en donde n es un número entero de 5 a 50 y C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O representa un grupo tri(estirilo) fenol. Un ejemplo particularmente adecuado es Soprophor<sup>MR</sup> BSU (Rhodia).
- 40 En el paso a) del proceso de la invención, se proporciona una composición acuosa de metalaxilo, en particular de metalaxilo M, en donde el metalaxilo está presente en forma esencialmente disuelta. Esta composición se proporciona al tratar una suspensión acuosa de metalaxilo que, además de agua, contiene al menos un agente tensioactivo, hasta que el metalaxilo está presente hasta al menos 95% en forma disuelta. El tratamiento puede incluir agitación o calentamiento prolongado o combinaciones de estas medidas. Preferentemente, la temperatura del tratamiento estará en el intervalo de 10 a 50°C, en particular de 15 a 40°C. El tiempo requerido para la disolución esencialmente completa de metalaxilo se puede determinar por experimentos de rutina, por ejemplo, al determinar la concentración de metalaxilo en el suero. En general, se requieren tiempos de 10 min a 5 h, en particular de 30 min a 3 h para lograr una disolución esencialmente completa.
- 45 50 Además de agua y agente tensioactivo, la suspensión acuosa usada en el paso a) puede contener uno o más alcoholes alifáticos que tienen al menos un grupo OH, en particular un poliol alifático, es decir, un alcohol alifático que tiene al menos 2 grupos OH, por ejemplo, 2, 3 o 4 grupos OH. Los alcoholes alifáticos preferidos son líquidos a 20 °C. Los alcoholes alifáticos preferidos son completamente miscibles con agua a 20°C o al menos solubles en agua en una cantidad de al menos 300 g/l. Los alcoholes alifáticos adecuados incluyen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -alcanoles, tal como metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, terc-butanol o 2-butanol, polioles alifáticos que tienen preferentemente 2, 3 o 4 grupos OH, y que tienen preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, tal como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol o hexilenglicol. En una realización preferida particular, el alcohol alifático es glicerol o propilenglicol. La concentración del alcohol alifático en la composición acuosa es en general de 1 a 30 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, con base en el peso total de la composición acuosa proporcionada en el paso a).
- 55 60 La composición acuosa del paso a) o la suspensión acuosa del paso b) puede contener un pesticida PC\* adicional, que cumple al menos uno de los siguientes requerimientos. El pesticida PC\* adicional
- 65 i) es soluble en agua, es decir, su solubilidad es suficiente para lograr la disolución completa a 20°C; y/o

- ii) tiene un punto de fusión de más de 100°C, en particular al menos 110°C.
- 5 Los puntos de fusión, como se refieren en la presente, son puntos de fusión como se determinan de acuerdo con DIN EN ISO  
11357-1:2009, por calorimetría diferencial de barrido.
- 10 En una realización particular de la invención, el pesticida PC\* adicional es solo ligeramente soluble en agua, es decir, su solubilidad en agua es como máximo 5 g/L, en particular como máximo 1 g/L, especialmente como máximo 0.5 g/L a 20°C en agua desionizada.
- 15 Los pesticidas adecuados PC\* son, por ejemplo, triticonazol, fluxapiroxad, boscald, metconazol, dimetomorfo, procloraz, tiofanato-metilo, iprodiona, epoxiconazol, fenpropimorfo, clorotalonil, fludioxonil, proticonazol, tebuconazol, propiconazol, tiram, metiram, dithianon, mancozeb, dimoxistrobina, ametoctradina, fipronil, rinaxipir, tiameksam, clotianidina, tiacloprid, imidacloprid y dinotefuran.
- 20 En una realización particular de la invención, el pesticida PC\* adicional es triticonazol.
- En otra realización particular de la invención, el pesticida PC\* adicional es boscaldado.
- 25 En una realización particular adicional de la invención, el pesticida PC\* adicional es fluxapiroxad.
- En una realización particular adicional de la invención, el pesticida PC\* adicional es dimetomorfo.
- 30 Preferentemente, la concentración de pesticida PC\* adicional en la composición acuosa, si está presente, es de 0.2 a 30% en peso, en particular de 0.5 a 20% en peso y especialmente de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la composición usada en el paso a). En particular, la relación en peso de metalaxilo al compuesto pesticida orgánico PC\* adicional es de 0.1 a 25:1, más particularmente de 0.2:1 a 5:1 y especialmente de 0.3:1. a 1:2.
- 35 Si el compuesto pesticida PC\* es ligeramente soluble en agua, está presente en la composición acuosa y también en la formulación final en la forma de partículas suspendidas. Entonces, el diámetro de partícula promedio en peso del compuesto pesticida PC\*, como se determina por dispersión de luz, está preferentemente en el intervalo de 0.5 a 10 µm, en particular de 1 a 5 µm. Preferentemente, el valor D<sub>90</sub> de la distribución de tamaño de partícula es por debajo de 10 µm, es decir, al menos 90% en peso de las partículas del compuesto pesticida PC\* tienen un tamaño de partícula por debajo de 10 µm. La distribución de tamaño de partícula del pesticida PC\* en la composición acuosa se puede determinar por dispersión de luz casi elástica de una composición de dilución acuosa a 20°C. La dispersión de luz casi elástica de las composiciones altamente diluidas se puede realizar de acuerdo con los métodos descritos en CIPAC MT 187 o ISO 13320-1:1999. La dilución depende de los valores de oscurecimiento de luz alcanzados en cierto nivel de concentración de partículas para producir una relación de señal a ruido aceptable y la velocidad de dilución requerida se puede valorar por experimentos de rutina.
- 40 La composición acuosa del paso a) se puede preparar por procedimientos estándar, por ejemplo, al mezclar una solución acuosa del uno o más agentes tensioactivos, que puede contener uno o más alcoholes alifáticos, con una suspensión acuosa que contiene metalaxilo. Esta suspensión acuosa puede contener además uno o más pesticidas PC\* como se definió anteriormente.
- 45 Antes de, durante o después del paso b), se pueden incluir uno o más ingredientes adicionales en la formulación final, incluidos aditivos que afectan el comportamiento de flujo, antiespumantes, colorantes y biocidas, que impiden el deterioro por infestación de la formulación con microorganismos tal como bacterias u hongos.
- 50 Los aditivos que afectan el comportamiento de flujo de la formulación también se denominan espesantes. Los espesantes también pueden ayudar a estabilizar la formulación final contra la aglomeración. Se puede hacer mención, con respecto a esto, por ejemplo, de espesantes comerciales con base en polisacáridos, tal como metilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa (grados Klucel<sup>MR</sup>), goma xantana (comercialmente disponible, por ejemplo, como grados Kelzan<sup>MR</sup> de Kelco o grados Rhodopol<sup>MR</sup> de Rhodia), polímeros sintéticos tal como polímeros de ácido acrílico (grados Carbopol<sup>MR</sup>), alcohol polivinílico (por ejemplo, grados Mowiol<sup>MR</sup> y Poval<sup>MR</sup> de Kuraray) o pirrolidonas polivinílicas, ácido silícico o filosilicatos tal como montmorilonitas, atapulgitas y bentonitas, que pueden estar hidrofobizadas, (comercialmente disponible como grados Attaclay<sup>MR</sup> y grados Attaflow<sup>MR</sup> de BASF SE; o como grados Veegum<sup>MR</sup> y grados Van Gel<sup>MR</sup> de R.T. Vanderbilt). Los espesantes a base de polisacáridos y especialmente goma xantana son espesantes preferidos. La concentración de espesantes en la formulación final en general no excederá 2% en peso, con base en el peso total de la formulación final, y está preferentemente en el intervalo de 0.01 a 5% en peso, en particular de 0.02 a 3% en peso y especialmente de 0.05 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación final. Preferentemente, se incluye un espesante y especialmente un espesante a base de polisacárido en la composición proporcionada en el paso a), es decir, antes del paso b) del proceso de la presente invención. Sin embargo, el espesante también se puede incluir después.
- 60 65 Los agentes antiespumantes, también llamados antiespumantes, se pueden incluir en la composición del paso a) o

5 adicionar a la formulación final. Los ejemplos de agentes antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, emulsiones de silicona (tal como, por ejemplo, grados Silikon<sup>MR</sup> SRE, Wacker o Rhodorsil<sup>MR</sup> de Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos organofluorados y mezclas de los mismos. En general, los antiespumantes se usan en cantidades de modo que una concentración en el intervalo de 0.01 a 1% en peso, en particular de 0.02 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la formulación final, resultará.

10 Se pueden adicionar biocidas para estabilizar la formulación contra el ataque por microorganismos. Los biocidas adecuados se basan, por ejemplo, en isotiazolonas tal como los compuestos comercializados bajo las marcas registradas Mergal<sup>MR</sup> K10, grados Proxel<sup>MR</sup> de Avecia (o Arch) o grados Acticide<sup>MR</sup> tal como Acticide<sup>MR</sup> MBS o Acticide<sup>MR</sup> RS de Thor Chemie y grados Kathon<sup>MR</sup> tal como Kathon<sup>MR</sup> MK de Rohm & Haas. En general, los biocidas se pueden incluir en la composición del paso a) o adicionar a la formulación final. En general, los biocidas se usan en cantidades de modo que una concentración en el intervalo de 0.01 a 1% en peso, en particular de 0.02 a 0.5% en peso, con base en el peso total de la formulación final, resultará.

15 15 La formulación de la invención puede comprender opcionalmente también agentes colorantes tal como pigmentos o tintes, en particular, si la composición se propone para propósitos de tratamiento de semillas. Los pigmentos o tintes adecuados para las formulaciones de tratamiento de semillas son 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 ácido 23, rojo básico 10, rojo básico 108. En general, los colorantes se pueden incluir en la composición del paso a) o adicionar a la formulación final. En general, los colorantes se usan en estas cantidades de modo que una concentración en el intervalo de 1 a 15% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación final, resultará.

20 25 La composición del paso a) entonces se mezcla con una suspensión del compuesto pesticida orgánico PC. Los compuestos pesticidas PC adecuados son aquellos, que tienen una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C, en particular como máximo 0.5 g/l a 20°C, y un punto de fusión en el intervalo de 40 a 100°C, en particular en el intervalo de 50 a 95°C.

30 30 Los ejemplos de compuestos pesticidas PC adecuados incluyen, pero no se limitan a, piraclostrobina, imazalil, acetato de dodemorfo, pirimetanil, difenoconazol, ipconazol, trifloxistrobina, fenoxyanil, carboxina, metrafenona y acetamiprid.

35 35 En una realización preferida particular de la invención, el compuesto pesticida PC es piraclostrobina.

40 40 En una realización especialmente preferida de la invención, el compuesto pesticida PC es piraclostrobina y el compuesto pesticida PC\* se selecciona de boscalid, fluxapiroxad, dimetomorfo y triticonazol.

45 45 En la suspensión del pesticida orgánico PC, la concentración del pesticida orgánico PC es usualmente de 1 a 50% en peso, en particular de 2 a 40% en peso, especialmente de 5 a 20% en peso, con base en el peso de la suspensión. La suspensión del pesticida orgánico PC puede contener adicionalmente uno o más compuestos pesticidas PC\* como se definió anteriormente. Entonces, la concentración del pesticida orgánico PC es usualmente de 1 a 40% en peso, en particular de 2 a 35% en peso, especialmente de 5 a 15% en peso, con base en el peso de la suspensión, en tanto que la concentración del pesticida orgánico PC\* es usualmente de 1 a 40% en peso, en particular de 2 a 35% en peso, especialmente de 5 a 15% en peso, con base en el peso de la suspensión. La concentración total de los compuestos pesticidas PC y PC\* es entonces usualmente de 1 a 50% en peso, en particular de 2 a 40% en peso, especialmente de 5 a 20% en peso, con base en el peso de la suspensión.

50 55 Principalmente, se puede usar cualquier suspensión acuosa del compuesto pesticida PC. Esta suspensión puede contener opcionalmente uno o más agentes tensioactivos como se mencionó anteriormente, en particular del grupo de agentes tensioactivos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11, S.12, S.13, S.15 y S.26, en particular al menos un agente tensioactivo aniónico que tiene al menos un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato, por ejemplo, un agente tensioactivo aniónico de los agentes tensioactivos de los grupos S.3, S.6, S.7, S.8, S.9, S.10, S.11 o S.12, en particular de los grupos S.3, S.7 o S.12, opcionalmente en combinación con al menos un agente tensioactivo adicional como se definió anteriormente y que se selecciona en particular de los grupos S.13 a S.26, en particular de los grupos S.13, S.15 y S.26.

60 65 La concentración de agentes tensioactivos en la suspensión de los compuestos pesticida PC es, por ejemplo, de 1 a 50% en peso, en particular de 2 a 30% en peso, con base en el peso del pesticida PC contenido en la suspensión, o de 0.2 a 20% en peso, en particular de 0.5 a 10% en peso con base en la suspensión del compuesto pesticida PC. Si la suspensión de los compuestos pesticidas PC también contiene el compuesto pesticida PC\*, la concentración de los agentes tensioactivos en la suspensión de los compuestos pesticidas PC y PC\*, es, por ejemplo, de 1 a 50% en peso, en particular de 2 a 30% en peso, con base en el peso total de los compuestos pesticidas PC contenidos en la suspensión, o de 0.3 a 30% en peso, en particular de 0.7 a 15% en peso con base en la suspensión del compuesto pesticida PC.

65 Como el compuesto pesticida PC es ligeramente soluble en agua, está presente en la suspensión acuosa y en la formulación final en la forma de partículas suspendidas. El diámetro de partícula promedio en peso del compuesto

- pesticida PC, como se determina por dispersión de luz, está preferentemente en el intervalo de 0.5 a 10 µm, en particular de 1 a 5 µm. Preferentemente, el valor  $D_{90}$  de la distribución de tamaño de partícula de la suspensión del compuesto pesticida PC es por debajo de 10 µm. La distribución de tamaño de partícula del pesticida PC en la composición acuosa se puede determinar por dispersión de luz casi elástica de una composición de dilución acuosa a 20°C. La dispersión de 5 luz casi elástica de las composiciones altamente diluidas se puede realizar de acuerdo con los métodos descritos en CIPAC MT 187 o ISO 13320-1:1999. La dilución depende de los valores de oscurecimiento de luz alcanzados en cierto nivel de concentración de partículas para producir una relación de señal a ruido aceptable y la velocidad de dilución requerida se puede valorar por experimentos de rutina.
- 10 Las suspensiones adecuadas de estos pesticidas están comercialmente disponibles y se han descrito en la técnica anterior, por ejemplo, en WO2011/006896, o se pueden preparar por el proceso descrito en WO2011/006896, al cual se hace referencia completa.
- 15 La mezcla de la suspensión acuosa del compuesto pesticida PC orgánico con la composición acuosa de metalaxilo se puede lograr por métodos convencionales de mezcla de suspensiones acuosas o soluciones acuosas. En general, la mezcla se realiza en un dispositivo de mezcla adecuado, por ejemplo, una mezcladora de tanque agitado o al usar un disolvente. La mezcla se realiza en general a una temperatura en el intervalo de 5 a 40°C, en particular de 10 a 30°C. Preferentemente, la mezcla de la suspensión y la composición acuosa del paso a) se realiza a una temperatura por debajo 20 del punto de fusión del compuesto pesticida PC, en particular a una temperatura, que es de al menos 15 K, especialmente al menos 20 K por debajo del punto de fusión del compuesto pesticida PC.
- 25 Las cantidades relativas de la suspensión y la composición de metalaxilo preparada en el paso a) se eligen en general de modo que se logre la relación deseada de metalaxilo a compuesto pesticida PC. Preferentemente, la suspensión acuosa del compuesto pesticida orgánico PC se usa en una cantidad de modo que la relación en peso de metalaxilo al compuesto pesticida orgánico PC adicional es de 0.1 a 25, en particular de 0.2:1 a 5:1, especialmente de 0.3:1 a 2:1.
- 30 La formulación obtenida de este modo contiene metalaxilo, en particular metalaxilo M, al menos un compuesto pesticida PC como se definió anteriormente, en particular piraclostrobina, y opcionalmente uno o más compuestos pesticidas PC\* adicionales, que son como se definió anteriormente y en particular se seleccionan del grupo que consiste de triticonazol, fluxapiroxad, boscalid, metconazol, dimetomorfo, procloraz, tiofanato-metilo, iprodiona, epoxiconazol, fenpropimorfo, clorotalonil, fludioxonil, proticonazol, tebuconazol, propiconazol, tiram, metiram, dithianon, mancozeb, dimoxistrobina, ametoctradina, fipronil, rinaxipir, tiameksam, clotianidina, tiacloprid, imidacloprid y dinotefuran, y especialmente del grupo que consiste de triticonazol, fluxapiroxad y boscalid.
- 35 En la formulación final, la concentración de metalaxilo es en general al menos 0.2% en peso, preferentemente al menos 0.3% en peso y en particular al menos 0.5% en peso, con base en el peso total de la formulación. La concentración en general no excederá 5% en peso y es preferentemente de 0.2 a 5% en peso, en particular de 0.3 a 3% en peso, especialmente de 0.5 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación.
- 40 En la formulación final, la concentración del compuesto pesticida PC de baja fusión es preferentemente de 0.2 a 15% en peso, en particular de 5 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación final. La relación en peso del compuesto pesticida PC adicional a metalaxilo es preferentemente de 0.1:1 a 25:1, en particular de 0.2:1 a 5:1, y especialmente de 0.3:1 a 2:1.
- 45 En la formulación final, la concentración del al menos un agente tensioactivo es preferentemente de 0.5 a 20% en peso, en particular de 1 a 15% en peso, con base en el peso total de la formulación final.
- 50 En la formulación final, la concentración del compuesto pesticida PC\* adicional, si está presente, es preferentemente de 0.1 a 25% en peso, en particular de 0.2 a 15% en peso, especialmente de 1 a 10% en peso, con base en el peso total de la formulación final. La relación en peso del compuesto pesticida PC\* adicional a metalaxilo es preferentemente de 0.1:1 a 25:1, en particular de 0.2:1 a 5:1, y especialmente de 0.3:1 a 2:1.
- 55 En la formulación final, la concentración del alcohol alifático, si está presente, es en general de 1 a 30% en peso, en particular de 2 a 20% en peso, con base en el peso total de la formulación final.
- 60 En la formulación final, la concentración del espesante, si está presente, es en general en el intervalo de 0.01 a 5% en peso, en particular de 0.02 a 3% en peso y especialmente de 0.05 a 2% en peso, con base en el peso total de la formulación final.
- 65 En la formulación final, la cantidad de agua es en general al menos 50% en peso, en particular al menos 70% en peso, con base en el peso total de la formulación. Está claro para un experto que la cantidad de agua dependerá de la cantidad de otros ingredientes contenidos en la formulación y que las cantidades relativas de todos los ingredientes sumarán un total de 100% en peso.
- Aparte de eso, la formulación final puede contener uno o más aditivos, tal como uno o más biocidas, uno o más colorantes y/o uno o más antiespumantes, preferentemente en las cantidades dadas anteriormente.

Las formulaciones de la invención son particularmente útiles para combatir hongos dañinos. Dependiendo del pesticida PC adicional y del pesticida PC\* adicional opcionalmente presente, se puede controlar un gran número de hongos dañinos. Las formulaciones obtenidas por el proceso de la presente invención se pueden usar como tal o se pueden diluir con agua a la velocidad de aplicación deseada, que depende del propósito deseado y el pesticida PC adicional y el pesticida PC\* adicional opcionalmente presente. Las formulaciones de la presente invención son particularmente útiles para aplicaciones de tratamiento de semillas.

Los siguientes ejemplos deben ilustrar adicionalmente la presente invención.

10 Analítica:

El tamaño de partícula de las suspensiones acuosas y las formulaciones finales se determinaron en diluciones acuosas apropiadas por dispersión de luz láser de diluciones acuosas de acuerdo con el método de ISO 13320-1:1999(E) a 22°C (temperatura ambiente) usando un Malvern Mastersizer 2000 o 3000. Las distribuciones de tamaño de partícula se calculan por una interpretación del patrón de dispersión de la muestra usando el modelo de Fraunhofer.

20 Los residuos de tamiz húmedo se determinaron de acuerdo con el procedimiento CIPAC 59.3 usando tamices con 150 µm y mallas de 45 µm.

25 Se usó un microscopio de polarización convencional para observar cristalinidad y tamaños de partículas del material compuesto pesticida.

30 Materiales

25 Agente tensioactivo S1: polímero tipo peine de metacrilato de metilo, ácido metacrílico y (metoxipolietenglicol)metacrilato, solución al 33% en mezcla 1:1 de propilenglicol/agua (comercialmente disponible, por ejemplo, como Atlox<sup>MR</sup> 4913 de Croda o Tersperse 2500 de Huntsman).

30 Agente tensioactivo S2: Sal de amonio del semisulfato de un triestirilfenol etoxilado (Soprophor 4D384 de Solvay o Tersperse 2218 de Huntsman)

35 Agente tensioactivo S3: sal de sodio de un condensado de formaldehído de naftaleno (Morwet<sup>MR</sup> D425, Akzo Nobel o Tersperse 2200 de Huntsman)

35 Agente tensioactivo S4: sal de sodio de un condensado de formaldehído de urea fenolsulfónica (Wettol D1 o Vultamol DN BASF SE)

40 Agente tensioactivo S5: poli(etilenglicol-bloque-propilenglicol-bloque-polietilenglicol) (Pluronic PE 10500)

40 Agente tensioactivo S6: polímero de injerto de acetato de vinilo en polietilenglicol (comercialmente disponible, por ejemplo, como Sokalan PG 101 de BASF SE).

45 Agente tensioactivo S7: Sal de potasio del fosfato de un triestirilfenol etoxilado (Soprophor FLK de Solvay)

45 Espesante 1: Goma xantana, Kelzan<sup>MR</sup> S (Kelco).

Solución de espesante: Solución acuosa al 2% p.b. de goma xantana en agua que contiene 0.7% p.b. de biocida.

50 Antiespumante: Antiespumante a base de silicio, Silicon SRE-PFL de Wacker

Biocida: Biocida a base de isotiazolinona: Acticide<sup>MR</sup> mbs de Thor

55 Ejemplo de preparación 1:

55 Premezcla 1: Suspensión de 19.2% en peso de Triticonazol y 12.6% en peso de metalaxilo M en agua.

A 34 kg de agua se adicionaron 9.3 kg de glicerol, 2.8 kg de agente tensioactivo 1, 1.9 kg de agente tensioactivo 2, 15.9 kg de triticonazol, 9.4 kg de metalaxilo y 1.9 kg de antiespumante. La mezcla obtenida de este modo se molvió en un molino mecánico y posteriormente en un molino de perlas hasta que la distribución de tamaño de partícula, como se mide por difracción láser mostró que el valor D90 estuvo por debajo de 4 µm.

Ejemplo de preparación 2:

65 Premezcla 2: Suspensión acuosa de piraclostrobina con los siguientes componentes:

Piraclostrobina (100%): 18.4% en peso  
5 Agua: 65.2% en peso  
Glicerina: 10.9% en peso  
Agente tensioactivo S1: 3.2% en peso  
10 Agente tensioactivo S2: 1.1% en peso  
Antiespumante: 0.48% en peso  
Biocida: 0.19% en peso  
15 Goma xantana: 0.28% en peso

En un primer paso, se preparó una base de molino concentrada de piraclostrobina con 28% en peso de agua relacionada con la cantidad total de agua en la premezcla, todos los agentes tensioactivos, glicerina y 35% de piraclostrobina relacionada con el peso base total de molino. La mezcla se molió en dos pasos; primero en un molino mecánico hasta que la retención en un tamiz húmedo de 150 µm fue < 5% y posteriormente en un molino de perlas hasta que la distribución de tamaño de partícula como se mide por difracción láser (por ejemplo, en Malvern Mastersizer) muestra un  $D_{90} < 4 \mu\text{m}$  de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. En el siguiente paso, se adicionó goma xantana como una solución acuosa al 2% junto con biocida y agua restante.

25 Ejemplo de preparación 3:

Premezcla 3: Suspensión de 22.6% en peso de Triticonazol y 12.3% en peso de metalaxilo M en agua.  
30 La premezcla 3 se preparó por analogía con el protocolo dado en el ejemplo de preparación 1 para la premezcla 1. La composición total de la premezcla fue como sigue:

Agua: 45.9 % en peso  
35 Glicerina: 12.5% en peso  
Agente tensioactivo S7: 2.5% en peso  
Agente tensioactivo S1: 3.8% en peso  
40 Triticonazol: 22.6% en peso  
Metalaxilo: 12.3% en peso  
45 Antiespumante: 0.4% en peso

Ejemplo de preparación 4:

Premezcla 4: Suspensión acuosa de piraclostrobina:  
50 La premezcla 4 se preparó por analogía con el protocolo dado en el ejemplo de preparación 2 para la premezcla 2. La composición total de la premezcla fue como sigue:

Piraclostrobina (100%): 36.0% en peso  
55 Agua: 34.3 % en peso  
Glicerina: 21.0 % en peso  
60 Agente tensioactivo S1: 6.2% en peso  
Agente tensioactivo S7: 2.2% en peso  
65 Antiespumante: 0.3% en peso  
Ejemplo de preparación 5:

Premezcla 5: Suspensión de 22.6% en peso de Triticonazol y 12.3% en peso de metalaxilo M en agua.

La premezcla 5 se preparó por analogía con el protocolo dado en el ejemplo de preparación 1 para la premezcla 1. La composición total de la premezcla fue como sigue:

Agua: 45.9 % en peso

Glicerina: 12.5% en peso

Agente tensioactivo S4: 2.5% en peso

Agente tensioactivo S5: 3.8% en peso

Triticonazol: 22.6% en peso

Metalaxilo: 12.3% en peso

Antiespumante: 0.4% en peso

Ejemplo de preparación 6:

Premezcla 6: Suspensión acuosa de piraclostrobina:

La premezcla 6 se preparó por analogía con el protocolo dado en el ejemplo de preparación 2 para la premezcla 2. La composición total de la premezcla fue como sigue:

Piraclostrobina (100%): 36.0% en peso

Agua: 34.3 % en peso

Glicerina: 21.0 % en peso

Agente tensioactivo S5: 6.2% en peso

Agente tensioactivo S4: 2.2% en peso

Antiespumante: 0.3% en peso

#### 40 Ejemplo 1:

Se cargaron 300 g de agua a un recipiente seguido por la adición de 22 g de agente tensioactivo 1, 6 g de agente tensioactivo 2, 98.9 g de glicerol, 1.9 g de antiespumante, 1.4 g de biocida, 80 g de premezcla 1, 200 g de suspensión espesa colorante y 190 g de la solución de espesante acuosa. La mezcla se homogeneizó al agitar con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 600 rpm durante al menos 1 h a 25°C hasta que el metalaxilo se disolvió completamente (determinado por medición de turbidez de la fase líquida o visualmente).

Entonces se adicionaron 92.7 g de premezcla 2 seguido por la adición de agua ad 1 L. La mezcla se calentó a 35°C y se agitó con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 600 rpm durante 1 h adicional.

La formulación obtenida de este modo se dividió en 2 muestras, que se almacenaron a 20 +/-2°C durante 2 h y 72 h, respectivamente. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto a la distribución de tamaño de partícula y residuo de tamiz húmedo. Los resultados se resumen en la tabla 1:

55 Tabla 1:

	2 h	72 h
D <sub>50</sub> [μm]	1.3	1.3
D <sub>90</sub> [μm]	3.6	3.3
Tamiz húmedo 150 μm [% p.b.]	< 0.01	< 0.01
Tamiz húmedo 45 μm [% p.b.]	< 0.01	< 0.01

Ejemplo comparativo 1:

60 Se mezclaron 80 g de premezcla 1 y 92.7 g de premezcla 2, se calentaron a 35°C y se agitaron a 600 rpm durante 1 h. entonces se adicionaron 200 g de suspensión espesa colorante, 190 g de la solución de espesante acuosa, 22 g de

agente tensioactivo 1, 98.9 g de glicerol, 6 g de agente tensioactivo 2, 1.9 g de antiespumante, 0.1 g de biocida y agua a un volumen total de 1 L. La mezcla se agitó a 500 con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) rpm durante 1 h a 25°C.

La formulación obtenida de este modo se analizó con respecto a la distribución de tamaño de partícula. Los resultados se resumen en la tabla 2:

Tabla 2

D <sub>50</sub> [μm]	53
D <sub>90</sub> [μm]	102

#### 10 Ejemplo 2:

Se cargaron 300 g de agua a un recipiente seguido por la adición de 22 g de agente tensioactivo 1, 6 g de agente tensioactivo 2, 98.9 g de glicerol, 1.9 g de antiespumante, 1.4 g de biocida, 80 g de premezcla 1, 200 g de suspensión espesa colorante y 170 g de la solución de espesante acuosa. La mezcla se homogeneizó con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 1000 rpm durante 1 h a 25°C hasta que el metalaxilo se disolvió completamente.

Entonces se adicionaron 92.7 g de premezcla 2 y agua a un volumen total de 1 L y la mezcla se homogeneizó con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 1000 rpm durante 10 min a 25°C.

20 La formulación obtenida de este modo se dividió en 3 muestras, que se agitaron durante 1 h a 500 rpm a 20°C, 30°C y 40°C, respectivamente. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto a la distribución de tamaño de partícula, residuo de tamiz húmedo y por microscopía. Las formulaciones se almacenaron durante 6 días a 20°C, 30°C y 40°C, respectivamente y se analizaron nuevamente. Los resultados se resumen en la tabla 3:

Tabla 3:

	20°C	30°C	40°C
<b>Después de 1 h</b>			
D <sub>90</sub> [μm]	2.9	3.2	3.0
Tamiz húmedo 150 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	0	0	0
Microscopia	Sin cristales	Sin cristales	Pocos cristales < 10 μm
<b>Después de 6 días</b>			
D <sub>90</sub> [μm]	2.9	3.2	3.0
Tamiz húmedo 150 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	0	0	0
Tamiz húmedo 45 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	< 0.01	< 0.01	< 0.02
Microscopia	Sin cristales	Pocos aglomerados	Pocos cristales < 15 μm

1)con base en el ingrediente activo contenido en la formulación

#### Ejemplo comparativo 2:

30 Se mezclaron 80 g de premezcla 1 y 92.7 g de premezcla 2 y la mezcla se homogeneizó con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 800 rpm durante 10 min a 25°C.

La formulación obtenida de este modo se dividió en 3 muestras, que se agitaron durante 1 h a 500 rpm a 20°C, 30°C y 40°C, respectivamente. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto a la distribución de tamaño de partícula, residuo de tamiz húmedo y por microscopía. Las formulaciones se almacenaron durante 6 días a 20°C, 30°C y 40°C, respectivamente y se analizaron nuevamente. Los resultados se resumen en la tabla 4:

Tabla 4:

	20°C	30°C	40°C
<b>Después de 1 h</b>			
D <sub>90</sub> [μm]	3.0	2.9	2.8
Tamiz húmedo 150 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	< 0.01	< 0.01	< 0.05
Microscopia	Sin cristales	Aglomerados	Pocos cristales grandes
<b>Después de 6 días</b>			
D <sub>90</sub> [μm]	3.3	7.7	169.4
Tamiz húmedo 150 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	< 0.01	1.48	3.49
Tamiz húmedo 45 μm [% p.b.] <sup>1)</sup>	< 0.01	2.04	3.74
Microscopia	Sin cristales	Aglomerados y cristales	Cristales grandes de aproximadamente 500 μm

1)con base en el ingrediente activo contenido en la formulación

**Ejemplos 3 a 8**

## Procedimiento general

En un primer paso, se prepara una base de molino de fluxapiroxad/piraclostrobina que contiene 20% en peso de cada ingrediente activo relacionado con el peso base total de molino, 17% en peso del respectivo agente tensioactivo relacionado con la cantidad total de este respectivo agente tensioactivo en el producto final, 0.5% en peso de antiespumante, relacionado con la cantidad base total de molino y 80% en peso de agua relacionada con la cantidad total de agua en la base de molino. Después de la molienda de perlas, se adicionan biocida (0.4% en peso, relacionado con el peso base total de molino) y espesante (0.15% en peso, relacionado con el peso base total de molino) y agua restante.

Los productos finales se prepararon como sigue:

Agua (64% en peso, relacionada con la cantidad total de agua en el producto final), agentes tensioactivos (cantidad restante), propilenglicol (19% en peso relacionado con el peso total de producto final), antiespumante (92% en peso de la cantidad total de silicona) y biocida (92.5% en peso relacionado con la cantidad total de biocida) se combinan y se adiciona metalaxilo (13.3 g/L) a la suspensión espesa con agitación. La mezcla obtenida se agita durante 2 h a 20°C y 1h a 40°C para lograr la disolución completa de metalaxilo. Entonces se adiciona la solución de espesante en una cantidad de 96% en peso de la cantidad total de espesante en la formulación final y la mezcla se agita durante 2 h adicionales a 500 rpm.

Entonces, se adiciona la base de molino de fluxapiroxad/piraclostrobina en la cantidad apropiada para obtener 16.7 g/L de cada activo en la formulación final. El 30% restante del agua relacionada con el contenido total de agua en la formulación se adiciona al final.

La composición total se da en la siguiente tabla 5.

Tabla 5: Composición total de la formulación

Ingredientes <sup>1)</sup>	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
1,2-PG <sup>2)</sup>	200	200	200	200	200	200
Biocida	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Fluxapiroxad	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
Metalaxilo	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
Piraclostrobina	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
S1	30	-	-	-	-	-
S2	10	-	-	20	-	-
S3	-	30	20	30	-	-
S4	-	10	10	-	10	10
S5	-	-	10	-	-	-
S6	-	-	-	-	30	100
Antiespumante	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Agua	751	751	751	751	751	682
Espesante	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1	2.5

1)Todas las cantidades dadas en g/L

2)1,2-PG: 1,2-propilenglicol

Las formulaciones obtenidas de este modo se almacenaron durante 8 semanas a temperaturas de -10°C a +10°C con una velocidad de ciclo de 12 h. Entonces se determinó el residuo de tamiz húmedo usando una malla de 150 µm. Los resultados se resumen en la tabla 6.

35

Tabla 6:

	C2	7	8	9	10	11
Residuo de tamiz húmedo [%] <sup>1)</sup>	0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
D <sub>50</sub> [µm]	1.7	1.4	1.6	1.4	1.7	1.9
D <sub>90</sub> [µm]	4.3	3.4	4.1	3.3	4.6	4.9

**Ejemplo 9:**

Se cargaron 37.8 partes en peso de agua a un recipiente seguido por la adición de 2.1 partes en peso de agente tensioactivo 1, 0.55 partes en peso de agente tensioactivo 7, 9.2 partes en peso de glicerol, 0.36 partes en peso de antiespumante, 0.03 partes en peso de biocida, 7.6 partes en peso de premezcla 3, 18.7 partes en peso de suspensión espesa colorante y 19.2 partes en peso de la solución de espesante acuosa. La mezcla se homogeneizó al agitar con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 600 rpm durante al menos 1 h a 35°C hasta que el metalaxilo se disolvió completamente

(determinado por medición de turbidez de la fase líquida o visualmente). Entonces se adicionaron 4.4 partes en peso de premezcla 4 seguido por la neutralización de la mezcla con NaOH acuoso. La mezcla se calentó a 35°C y se agitó con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) a 600 rpm durante 1 h adicional.

- 5 La formulación obtenida de este modo se dividió en 2 muestras, que se almacenaron durante 7 días a 20°C. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto al residuo de tamiz húmedo. Los resultados se resumen en la tabla 7:

Ejemplo comparativo 3:

- 10 Se mezclaron 7.6 partes en peso de premezcla 3 y 4.4 partes en peso de premezcla 4, se calentaron a 35°C y se agitaron a 600 rpm durante 1 h. Entonces se adicionaron 18.7 partes en peso de suspensión espesa colorante, 19.2 partes en peso de la solución de espesante acuosa, 2.1 partes en peso de agente tensioactivo 1, 9.2 partes en peso de glicerol, 0.55 partes en peso de agente tensioactivo 7, 0.36 partes en peso de antiespumante, 0.03 partes en peso de biocida 37.8 partes en peso de agua. La mezcla se agitó a 500 con un disco de disolvente ( $\phi = 60$  mm) rpm durante 1 h a 35°C.

- 15 La formulación obtenida de este modo se dividió en 2 muestras, que se almacenaron durante 7 días a 20°C. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto al residuo de tamiz húmedo. Los resultados se resumen en la tabla 7:

Tabla 7:

20

Ejemplo 9	Directamente	7 d
Tamiz húmedo 150 µm [% p.b.]	< 0.01	< 0.01
Tamiz húmedo 45 µm [% p.b.]	n.d.	< 0.01
Ejemplo comparativo 3		
Tamiz húmedo 150 µm [% p.b.]	0.02	0.01
Tamiz húmedo 45 µm [% p.b.]	n.d.	0.22

Ejemplo 10:

- 25 La formulación del ejemplo 10 se preparó como se describe para la formulación del ejemplo 9 usando las premezclas 5 y 6 en lugar de las premezclas 3 y 4 respectivamente. La formulación obtenida de este modo se dividió en 2 muestras, que se almacenaron durante 7 días a 20°C. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto al residuo de tamiz húmedo. Los resultados se resumen en la tabla 8:

Ejemplo comparativo 4:

- 30 La formulación del ejemplo comparativo 4 se preparó como se describe para la formulación del ejemplo comparativo 3 usando las premezclas 5 y 6 en lugar de las premezclas 3 y 4 respectivamente. La formulación obtenida de este modo se dividió en 2 muestras, que se almacenaron durante 7 días a 20°C. Entonces se analizaron las formulaciones con respecto al residuo de tamiz húmedo. Los resultados se resumen en la tabla 8:

Tabla 8:

Ejemplo 10	Directamente	7 d
Tamiz húmedo 150 µm [% p.b.]	< 0.01	< 0.01
Tamiz húmedo 45 µm [% p.b.]	n.d.	< 0.01
Ejemplo comparativo 4		
Tamiz húmedo 150 µm [% p.b.]	< 0.01	< 0.01
Tamiz húmedo 45 µm [% p.b.]	n.d.	0.07

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una coformulación acuosa de metalaxilo con al menos un compuesto pesticida PC ligeramente orgánico adicional que tiene una solubilidad en agua de como máximo 1 g/l a 20°C y un punto de fusión en el intervalo de 5 40 a 100°C, método que comprende los siguientes pasos:
- a) proporcionar una composición acuosa de metalaxilo, en donde al menos el 95 % del metalaxilo contenido en la composición acuosa está presente disuelto en una fase acuosa que contiene agua y al menos un agente tensioactivo y en donde la concentración de metalaxilo en la fase acuosa es de 0.3 a 10% en peso, con base en el peso de la composición acuosa;
- 10 b) mezclar la suspensión acuosa del compuesto pesticida PC orgánico con la composición acuosa de metalaxilo, donde la concentración del pesticida orgánico PC es de 1 a 50% en peso, con base en el peso de la suspensión del pesticida orgánico PC.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, donde el paso a) comprende proporcionar una suspensión acuosa de metalaxilo que contiene agua y al menos un agente tensioactivo y tratar la suspensión acuosa, hasta que el metalaxilo esté presente a al menos 95% en forma disuelta.
- 20 3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente tensioactivo comprende al menos un agente tensioactivo aniónico que tiene al menos un grupo sulfato, sulfonato, fosfonato o fosfato.
- 25 4. El método de la reivindicación 3, donde el agente tensioactivo aniónico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste de las sales de sulfatos de alquilfenol éter, las sales de sulfatos de poliarilfenol éter, las sales de fosfatos de alquilfenol éter, las sales de fosfatos de poliarilfenol éter y las sales de oligómeros que tienen una pluralidad de grupos ácido arilsulfónico.
- 30 5. El método de la reivindicación 4, donde el agente tensioactivo aniónico comprende al menos un oligómero, seleccionado del grupo que consiste de las sales de los sulfatos de di- o triestirilfenol etoxilado y las sales de los fosfatos de di- o triestirilfenol etoxilado.
- 35 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente tensioactivo comprende además al menos un agente tensioactivo adicional seleccionado del grupo que consiste de emulsionantes no iónicos y polímeros de injerto o tipo peine que tienen una pluralidad de grupos poli-(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-óxido de alquileno).
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la cantidad total de agente tensioactivo en la 40 composición acuosa es de 0.5 a 20% en peso, con base en el peso total de la composición acuosa del paso a).
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición acuosa de metalaxilo contiene además al menos un alcohol alifático que tiene al menos un grupo OH, donde la cantidad del alcohol alifático es de 1 a 30% en peso, con base en el peso total de la composición acuosa del paso a).
- 45 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la suspensión acuosa del compuesto pesticida orgánico PC se usa en una cantidad de modo que la relación en peso de metalaxilo al compuesto pesticida orgánico PC adicional es de 0.2:1 a 5:1.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición acuosa de metalaxilo comprende al 50 menos un espesante, en particular al menos un espesante a base de polisacárido, antes de la mezcla del paso b).
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto pesticida orgánico PC se selecciona del grupo que consiste de piraclostrobina, imazalil, acetato de dodemorfo, pirimetanil, difenoconazol, ipconazol, trifloxistrobina, fenoxyanil, carboxina, metrafenona y acetamiprid.
12. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto pesticida orgánico PC es piraclostrobina.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición acuosa de metalaxilo contiene al 55 menos un compuesto pesticida orgánico adicional PC\* que tiene un punto de fusión por arriba de 100°C y que tiene una solubilidad en agua de como máximo 5 g/l a 20°C.
14. El método de la reivindicación 13, donde el compuesto pesticida PC\* adicional se selecciona del grupo que consiste de triticonazol, fluxapiroxad, boscalid, metconazol, dimetomorfo, procloraz, tiofanato-metilo, iprodiona, epoxiconazol, fenpropimorfo, clorotalonil, fludioxonil, proticonazol, tebuconazol, propiconazol, tiram, metiram, dithianon, mancozeb, dimoxistrobina, ametoctradina, fipronil, rinaxipir, tiametoxam, clotianidina, tiacloprid, imidacloprid y dinotefuran.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la coformulación acuosa  
a) la concentración de metalaxilo es de 0.2 a 5% en peso con base en el peso total de la coformulación,  
65 b) la concentración del compuesto pesticida PC de baja fusión es de 0.2 a 15% en peso con base en el peso total de la coformulación,

## ES 2 893 355 T3

c) la concentración del al menos un agente tensioactivo es de 0.5 a 20 % en peso con base en el peso total de la coformulación.