



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 451**

51 Int. Cl.:

A01N 25/10 (2006.01)

A01N 25/12 (2006.01)

A01N 37/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02800095 .8**

86 Fecha de presentación : **19.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1432308**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

54 Título: **Preparación sólida biodegradable de un plaguicida con liberación retardada de principios activos.**

30 Prioridad: **28.09.2001 DE 101 48 052**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

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

72 Inventor/es: **Dieing, Reinhold;**
Dietsche, Frank;
Gomez, Marcos;
Kessler, Thomas;
Schillo, Simone;
Schneider, Karl-Heinrich y
Heilmann, Karl-Otto

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

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

Preparación sólida biodegradable de un plaguicida con liberación retardada de principios activos.

5 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la elaboración de una preparación sólida de un plaguicida con liberación retardada de principios activos, caracterizado porque se efectúa una extrusión de fusión con posterior conformado de una composición conteniendo

- (a) 0,1-80% en peso de al menos un principio activo fungicida;
- 10 (b) 0-80% en peso de al menos un principio activo herbicida, acaricida, insecticida o regulador del crecimiento;
- (c) 3-80% en peso de un polímero termoplástico insoluble en agua del grupo de las polilactidas;
- 15 (d) 0-80% en peso de al menos un polímero termoplástico;
- (e) 10-80% en peso de al menos un material mineral de relleno; y
- (f) 0-20% en peso de aditivos inorgánicos u orgánicos;
- 20 (f) del 0 al 20% en peso de aditivos inorgánicos u orgánicos;

alcanzando la suma de los componentes (a) a (f) el 100%. Las formulaciones obtenibles por el procedimiento conforme a la invención son asimismo objeto de la presente invención.

25 Las formulaciones producibles mediante el procedimiento conforme a la invención se caracterizan por liberar el o los principios activos (a) y (b) contenidos de manera controlada y lenta (liberación completa en de varios días hasta algunos meses) al ambiente (suelo, medio acuoso, plantas). Las formulaciones, que liberan los principios activos contenidos principios activos de manera controlada y lenta, se designan generalmente como formulaciones "slow-release" (formulaciones de liberación lenta).

Mediante la liberación controlada se obtiene una biodisponibilidad deseada acorde al respectivo propósito de aplicación a lo largo de un mayor período de tiempo. Esto es necesario, por ejemplo, para los principios activos insuficientemente persistentes en el suelo y/o en las plantas, para los principios activos fitotóxicos para las plantas de cultivo o también para aplicaciones en las que sea precisa una disponibilidad y/o liberación de principio activo a lo largo de un mayor período de tiempo.

Otro objeto de la invención es, por consiguiente, un procedimiento para la lucha contra los hongos fitopatógenos, en el que se deja actuar una formulación elaborada conforme a la invención en forma sólida sobre las plantas, su hábitat o sobre las semillas. Dependiendo de si se emplea uno o varios principios activos del grupo (b), el procedimiento citado anteriormente resulta también apropiado para la lucha contra el crecimiento no deseado de las plantas, la infección no deseada de insectos o ácaros y/o para la regulación del crecimiento de las plantas.

Es conocida (WO 99/56540) la elaboración de formulaciones slow release, conteniendo uno o varios principios activos pesticidas, al menos un material mineral de relleno, aditivos inorgánicos u orgánicos, así como de al menos un polímero termoplástico insoluble en agua por medio de extrusión de fusión.

Los granulados elaborados por el procedimiento descrito en la WO 99/56540 no siempre pueden satisfacer en la práctica la procesabilidad termoplástica y la homogeneidad. Por otro lado, la velocidad de liberación del principio activo de esta formulación no puede regularse.

El objetivo de la presente invención consiste en desarrollar un procedimiento para la elaboración de formulaciones biodegradables slow release de principios activos fitoprotectores, pudiendo

- ser la formulación elaborada granulable, sólida, estable al almacenamiento y sedimentable en agua;
- regularse la velocidad de liberación del principio activo pesticida y/o de los principios activos pesticidas de las formulaciones slow release elaboradas.

60 Sorprendentemente se ha descubierto que mediante la adición de polilactida se pueden evitar los inconvenientes descritos anteriormente. Por consiguiente, el objetivo conforme a la invención se resolvió mediante la extrusión de fusión de una mezcla conteniendo

- (a) 0,1-80% en peso de al menos un principio activo fungicida;
- 65 (b) 0-80% en peso de al menos un principio activo herbicida, acaricida o insecticida;

ES 2 295 451 T3

(c) 3-80% en peso de un polímero termoplástico insoluble en agua del grupo de las polilactidas;

(d) 0-80% en peso de al menos un polímero termoplástico;

5 (e) 10-80% en peso de al menos un material mineral de relleno; y

(f) 0-20% en peso de aditivos inorgánicos u orgánicos.

10 La velocidad de liberación de la formulación elaborada puede regularse intencionadamente mediante la proporción de la polilactida (c) añadida.

Por “insoluble en agua” ha de entenderse, que los aglomerantes poliméricos (c) presentan una hidrosolubilidad de menos de 100 mg por litro de agua a 20°C.

15 Los polímeros termoplásticos insolubles en agua del grupo de las polilactidas (c) basados en productos de poli-condensación del ácido láctico se describen en la WO 97/41836, WO 96/18591, WO 94/05484, US 5,310,865, US 5,428,126, US 5,440,008, US 5,142,023, US 5,247,058, US 5,247,059 y US 5,484,881. También han de citarse en este contexto copolímeros de polilactida, descritos en la WO 98/09613, US 4,045,418, US 4,057,537, Adv. Mater. 2000, 12, 1841-1846. Resultan apropiados para las formulaciones conformes a la invención.

20 Las polilactidas de la compañía Cargill Dow LLC (por ejemplo, polímero PLA 404ID, polímero PLA 4040D, polímero PLA 4031D, polímero PLA 2000D o polímero PLA 1100) o de la compañía Consui Chemicals (Lactea) se encuentran disponibles comercialmente.

25 Estos productos son polímeros a base de ácido láctico-lactona (A), que se transforman mediante polimerización de apertura del anillo en polímeros de ácido poliláctico (B):

30 El grado de polimerización n de la Fórmula (B) se encuentra en el rango de 1000 a 4000, preferentemente de 1500 a 3500 y de manera especialmente preferente de 1500 a 2000. Estos polímeros resultan especialmente preferentes como componente (c) en las formulaciones conformes a la invención. Las masas molares medias de estos productos se encuentran acordes al grado de polimerización de 71.000 a 284.000 g/mol. Los polímeros especialmente preferentes de la Fórmula (B) tienen masas molares medias de 118.000 g/mol (Lactea), 212.000 g/mol (polímero PLA 4041D), y/o 223.000 g/mol (polímero PLA 2000D).

35 La proporción del polímero termoplástico insoluble en agua del grupo de las polilactidas (c) en la preparación completa puede variar dependiendo de la efectividad, velocidad de liberación y procesabilidad. La proporción se encuentra generalmente en el rango del 3-80%, preferentemente en el rango del 3-50% y de manera especialmente preferente en el rango del 5-30% en peso relativo a toda la preparación. En esta ocasión existe la condición de que la preparación puede procesarse aún termoplásticamente.

40 El principio activo (a) es al menos un principio activo seleccionado de la clase de los fungicidas. Por consiguiente, también las combinaciones de varios principios activos de la clase de los fungicidas son conformes a la invención. En esta ocasión entran en consideración los siguientes fungicidas:

45 Azufre, ditiocarbamatos y sus derivados, como dimetilditiocarbamato férrico, dimetilditiocarbamato de zinc, etilenbisditiocarbamato de zinc, etilenbisditiocarbamato de manganeso, etilendiamin-bis-ditiocarbamato de manganeso-zinc, tetrametiluramdisulfuros, complejo amoniacal de zinc-(N,N-etilen-bis-ditiocarbamato), complejo amoniacal de zinc-(N,N'-propilen-bis-ditiocarbamato), zinc-(N,N'-propilenbis-ditiocarbamato), N,N'-polipropilen-bis-(tiocarbamoil) disulfuro;

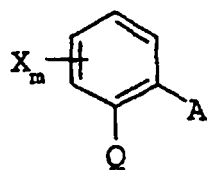
50 Nitroderivados, como dinitro-(1-metilheptil)-fenilcrotonato, 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-3,3-dimetilacrilato, 2-sec-butil-4,6-dinitrofenil-isopropilcarbonato, di-isopropiléster del ácido 5-nitro-isoftálico;

55 Sustancias heterocíclicas, como 2-heptadecil-2-imidazolin-acetato, 2,4-dicloro-6-(o-cloranilino)-s-triazina, O,O-dietil-ftalimidofosfonotioato, 5-amino-1-[bis-(dimetilamino)-fosfinil]-3-fenil-1,2,4-triazol, 2,3-diciano-1,4-ditioantraquinona, metiléster del ácido 2-tio-1,3-ditiolo[4,5-b]quinoxalina 1-(butilcarbamoil)-2-benzimidazol-carbámico, 2-metoxycarbonilamino-benzimidazol, 2-(furyl-(2))-benzimidazol, 2-(tiazolil-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-tetracloretiltio)-tetrahidroftalimida, N-triclorometiltio-tetrahidroftalimida, N-triclorometiltioftalimida, diamida del ácido N-diclorofluorometiltio-N',N'-dimetil-N-fenilsulfúrico, 5-etoxi-3-triclorometil-1,2,3-tiadiazol, 2-rodanmetiltiobenzotiazol, 1,4-dicloro-2,5-dimetoxibenzol, 4-(2-clorofenilhidrazono)-3-metil-5-isoxazolona, piridin-2-tio-1-óxido, 8-hidroxiquinolina y/o su sal de cobre, 2,3-dihidro-5-carboxanilidao-6-metil-1,4-oxatiina, 2,3-dihidro-5-carboxanilidao-6-metil-1,4-oxatiin-4,4-dióxido, anilida del ácido 2-metil-5,6-dihidro-4H-pirano-3-carboxílico-, anilida del ácido 2-metil-furano-3-carboxílico, anilida del ácido 2,5-dimetil-furan-3-carboxílico, anilida del ácido 2,4,5-trimetil-furan-3-carboxílico, ciclohexilamida del ácido 2,5-dimetil-furan-3-carboxílico, amida del ácido N-ciclohexil-N-metoxi-2,5-dimetil-furan-3-carboxílico, anilida del ácido 2-metil-benzoico, anilida del ácido 2-yodobenzoico, N-formil-N-morfolino-2,2,2-tricloretilacetato, piperazin-1,4-diilbis-1-(2,2,2-tricloretil)-formamida, 1-(3,4-dicloroanilino)-1-formilamino-2,2,2-tricloretilacetato, 2,6-dimetil-N-tridecil-morfolino y/o sus sales, 2,6-dimetil-N-ciclododecil-morfolino y/o sus sales, N-[3-(p-

ES 2 295 451 T3

tert.-butilfenil)-2-metilpropil]-cis-2,6-dimetil-morfolino, N-[3-(ptert.-butilfenil)-2-metilpropil]-piperidina, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-etil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-4-n-propil-1,3-dioxolan-2-il-etil]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-propil)-N-(2,4,6-triclorofenoxietil)-N'-imidazol-il-urea, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanona, 1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-clorofenil)-2-(4-fluorofenil)-oxiran-2-il-metil]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-clorofenil)- α -(4-clorofenil)-5-pirimidin-metanol, 5-butil-2-dimetilamino-4-hidroxi-6-metilpirimidin, bis-(p-clorfenil)-3-piridinmetanol, 1,2-bis-(3-etoxicarbonil-2-tioureido)-benzol, 1,2-bis-(3-metoxicarbonil-2-tioureido)-benzol, Anilino pirimidinas como N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il)-anilina, N-[4-metil-6-(1-propinil)-pirimidin-2-il]-anilina, N-[4-metil-6-ciclopropil-pirimidin-2-il]-anilina, Fenil-pirroles como 4-(2,2-difluor-1,3-benzodioxol-4-il)-pirrol-3-carbonitrilo, Amidas del ácido cinámico como morfolida del ácido 3-(4-clorofenil)-3-(3,4-dimetoxifenil)-acrílico, así como diversos fungicidas, como dodecilguanidinacetato, 3-[3-(3,5-dimetil-2-oxociclohexil)-2-hidroxietil]-glutarimida, hexaclorbenzol, DL-metil-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-furoil(2)-alaninato, DL-N-(2,6-dimetil-fenil)-N-(2'-metoxiacetil)-alanin-metil-éster, N-(2,6-dimetilfenil)-N-cloroacetil-D,L-2-aminobutirolactona, DL-N-(2,6-dimetilfenil)-N-(fenilacetil)-alaninmetiléster, 5-metil-5-vinil-3-(3,5-diclorfenil)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidina, 3-(3,5-diclorofenil)-5-metil-5-metoximetil-1,3-oxazolidin-2,4-diona, 3-(3,5-diclorofenil)-1-isopropilcarbamoilhidantoina, imida del ácido N-(3,5-diclorofenil)-1,2-dimetilciclopropano-1,2-dicarboxílico, 2-ciano-[N-(etilaminocarbonil)-2-metoximino]-acetamida, 1-[2-(2,4-diclorofenil)-pentil]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-difluor- α -(1H-1,2,4-triazolil-1-metil)-benzohidrilalcohol, N-(3-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil-fenil)-5-trifluorometil-3-cloro-2-aminopiridina, 1-((bis-(4-fluorofenil)-metilsilil)-metil)-1H-1,2,4-triazol, 5-cloro-2-ciano-4-p-tolil-imidazol-1-dimetilamida del ácido sulfónico, 3,5-dicloro-N-(3-cloro-1-etil-1-metil-2-oxo-propil)-4-metilbenzamida, carpropamida, 3-(2-propiloxi)-1,2-benzisotiazole-1,1-dióxidos (probenazol), furametpir, diclomet, iprobenfos, iprodione, piroquilona triclozaxol, isoprotiolane, edifenfos, ferimzona, fludioxinil, pencicuron, flutolanil, mepronil, tifluzamida, iprodione, furametpir,

Estrobilurinas de la Fórmula I:



I

donde

- 40 X halógeno, C₁-C₄-alquil o trifluormetil;
m 0 ó 1;
Q C (=CH-CH₃)-COOCH₃, C (=CH-OCH₃)-COOCH₃, C (=N-OCH₃)-CONHCH₃, C (=N-OCH₃)-COOCH₃ ó
45 N(-OCH₃)-COOCH₃;
A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B ó -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³,

donde

- 50 B fenil, naftil, hetaril de 5 ó 6 miembros o heterociclil de 5 ó 6 miembros, conteniendo de uno tres átomos de N y/o un átomo de O- o S- o uno o dos átomos de O- y/o S-, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a:
55 R^a ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilcarbonil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alquiloxicarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alqueni-
60 loxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, CR^a)=NOR^β ó OC(R^a)₂-C(R^β)=NOR^β,

estando los radicales cíclicos a su vez sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^b:

- 65 R^b ciano, nitro, halógeno, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquila-

ES 2 295 451 T3

minotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquenilo, C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquenil, fenil, fenilo, feniltio, benzil, benzilo, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilo de 5 ó 6 miembros o C(R^a)=NOR^β;

R^α, R^β hidrógeno o C₁-C₆-alquil;

R¹ hidrógeno, ciano, C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-haloalquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₄-alcoxi;

R² fenil, fenilcarbonil, fenilsulfonil, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilcarbonil de 5 ó 6 miembros o hetarilsulfonil de 5 ó 6 miembros, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a;

C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₂-C₁₀-alquenil, C₂-C₁₀-alquinil, C₁-C₁₀-alquilcaxbonil, C₂-C₁₀-alquenilcarbonil, C₃-C₁₀-alquinilcarbonil, C₁-C₁₀-alquilsulfonil, o C(R^a)=NOR^β, estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^c;

R^c ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil. C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquenilo.

C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquilo, heterociclil de 5 ó 6 miembros, heterocicilo de 5 ó 6 miembros, benzil, benzilo, fenil, fenilo, feniltio, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilo y hetariltio de 5 ó 6 miembros, pudiendo estar los grupos cíclicos a su vez parcial o totalmente halogenados o pudiendo portar de uno a tres radicales R^a; y

R³ hidrógeno,

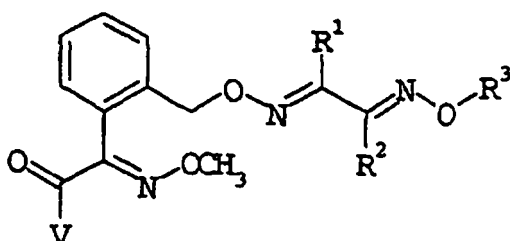
C₁-C₆-alquil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquinil,

estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres grupos R^c, que pueden estar sustituidos, si fuera necesario, por de uno a tres radicales R^a.

Se prefiere el empleo de estrobilurinas.

Teniendo en cuenta su empleo, se prefieren especialmente los compuestos citados a continuación:

Metil-E-metoxiimino-[α-(o-tolilo)-o-tolil]acetato (cresoximetil), metil-E-2-{2-[6-(2-cianofenilo)-pirimidin-4-il]-fenil}-3-metoxiacrilato (azoxistrobina), metil-E-metoxiimino-[α-(2-fenoxifenil)]-acetamida (metominostrobina), metil-E-metoxiimino-[α-(2,5-dimetilfenilo)-o-tolil]-acetamida (dimoxistrobina), metil-E-2-{2-[2-trifluorometilpiridil-6-il]oximetil}-fenil}-3-metoxiacrilato (picoxistrobina), metiléster del ácido (E,E)-metoxiimino-{2-[1-(3-trifluorometilfenil)-etilidenaminoximetil]-fenil}-acético (trifloxistrobina), metil-N-(2-{[1-(4-clorfenil)-1H-pirazol-3-il]oximetil}fenil)N-metoxicarbamato (piraclostrobina), compuestos de la Fórmula I,



Ia

donde

V representa C₁-C₄-alquilamino ó C₁-C₄-alcoxi,

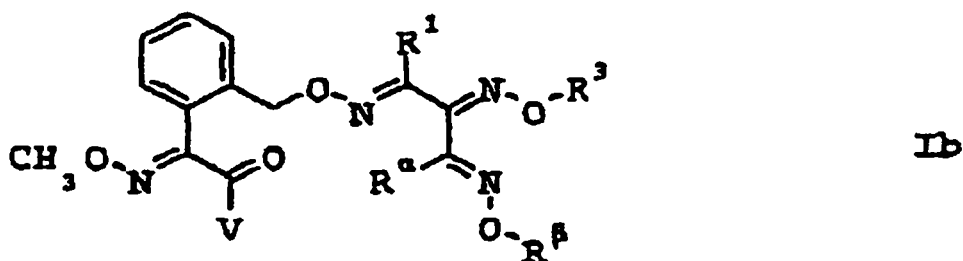
R¹ es hidrógeno, halógeno, ciano, C₁-haloalquil ó C₁-C₄-alquil,

ES 2 295 451 T3

R^2 representa halógeno, C_1 - C_4 -alquil, C_1 - C_6 -alcoxi, C_1 - C_6 -alquenil ó C_1 - C_4 -haloalquil, fenil, halofenil,

R^3 es hidrógeno, C_1 -haloalquil, C_1 - C_4 -alquil, ciclopropil. C_3 - C_4 -alquenil o C_3 - C_4 -alquinil.

Se prefieren especialmente también las estrobilurinas de la Fórmula Ib



Ib

donde

V $NHCH_3$ o OCH_3 ;

R^1 hidrógeno, halógeno, ciano, C_1 -haloalquil o C_1 - C_4 -alquil;

R^3 hidrógeno, C_1 -haloalquil, ciclopropil, C_1 - C_4 -alquil, C_3 - C_4 -alquenil, C_3 - C_4 -alquinil.

R^a hidrógeno, C_1 -haloalquil ó C_1 - C_4 -alquil;

R^b hidrógeno, C_1 -haloalquil, ciclopropil, C_1 - C_4 -alquil, C_3 - C_4 -alquenil ó C_3 - C_4 -alquinil.

Se prefieren especialmente los principios activos citados en las siguientes Tablas:

TABLA I

nº	V	R^1	R^2	R^3	Impresos
I-1	OCH_3	CH_3	CH_3	CH_3	WO-A 95/18789
I-2	OCH_3	CH_3	$CH(CH_3)_2$	CH_3	WO-A 95/18789
I-3	OCH_3	CH_3	CH_2CH_3	CH_3	WO-A 95/18789
I-4	$NHCH_3$	CH_3	CH_3	CH_3	WO-A 95/18789
I-5	$NHCH_3$	CH_3	4-F- C_6H_4	CH_3	WO-A 95/18789

10

15

30

35

45

TABLA II (continuación)

n°	R ¹	R ³	R ^a	R ^b	V
II-11	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	CF ₃	CH(CH ₃) ₂	NHCH ₃
II-12	CN	H	CH ₃	H	NHCH ₃
II-13	CN	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NHCH ₃
II-14	H	H	H	H	OCH ₃
II-15	H	CH ₃	H	CH ₃	OCH ₃
II-16	CH ₃	H	CH ₃	H	OCH ₃
II-17	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃
II-18	CH ₃	ciclo- C ₃ H ₅	CH ₃	ciclo- C ₃ H ₅	OCH ₃
II-19	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₃	OCH ₃
II-20	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH ₃
II-21	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	OCH ₃
II-22	CF ₃	H	CF ₃	H	OCH ₃
II-23	CF ₃	CH ₃	CF ₃	CH ₃	OCH ₃
II-24	CN	H	CH ₃	H	OCH ₃
II-25	CN	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃

Otros principios activos (a) especialmente preferentes son, además de las estrobilurinas citadas como preferentes y/o especialmente preferentes, los siguientes compuestos: piroquilona, triciclazol, isoprotilane, edifenfos, ferimzona, fludioxinil, pencicuron, flutolanil, mepronil, tipluzamida, iprodione y furametpir.

El principio activo (b) es al menos un principio activo seleccionado de la clase de los herbicidas, insecticidas y/o reguladores del crecimiento. Por consiguiente, también las combinaciones de los principios activos (a) y (b) son conformes a la invención.

La siguiente lista de insecticidas presenta posibles principios activos, aunque no debería limitarse a estos:

Compuestos de neonicotinoide/cloronicotinil, como imidacloprida, acetamiprida, nitenpiram, tiacloprida, tiametoxam, MIT-446 (terafuranitidine);

Pirroles, como clorfenapir, fludioxonil;

Organofosfatos, como acefatos, azinfos-metilo, clorpirifos, dimetoatos, disulfotón fostiazatos, metamidofos, metidation, metil-paration, metil oxidemeton, foratos, fosalone, fosmet, profenofos, triclofon, malation, fosfamidon, monocrotofos, fenitrothion, diazinon, EPN;

Carbamatos, como alanicarb, aldicarb, benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, furatiocarb, metomil, oxamil, pirimicarb, tiodicarb, fenobucarb;

Piretroides, como bifentrin, ciflutrin, cipermetrina, deltametrina, etofenprox, esfenvalerato, fenpropatrin, flucitrinato, fluvalinato, lambda-cihalotrina, permetrina, piretrina i, piretrina ii, silafluofen, tau-fluvalinate, tralometrin, alfa-cipermetrina, zeta-cipermetrina;

Derivados de la urea, como diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, triflumuron;

Juvenoides, como buprofezin, diofenolan, fenoxicarb, piriproxifen, metoxifenozone, tebufenozone;

ES 2 295 451 T3

Diferentes pesticidas, como abamectin, spinosad, amitraz, cartap, clorfenapir, diafenthiuron, fipronil, imidacloprida, piridaben, tebufenpirad, nidinotefuran (MTI-446), fenazaquin, fenpiroximate, tiociclam, silafluofen, nidinotefuran (MTI-446) y clotionidin ((E)-1-(2-clorotiazol-5ilmetil)-3-metil-2-nitroguanidinas (TI-435).

5 En esta ocasión han de citarse preferentemente los siguientes insecticidas:

Imidacloprida, acetamiprida, nitenpiram, fipronil, carbofuran, carbosulfan, benfuracarb, tiacloprida, fludioxonil, nidinotefuran (MTI-446), tiametoxam, clotionidin, terfuranitidine.

10 Los insecticidas especialmente preferentes son nidinotefuran (MTI-446), fipronil, tiacloprida, imidacloprida y clotionidina.

La siguiente lista de herbicidas presenta los posibles principios activos, aunque no debería estar limitada a estos:

15 1,3,4-tiadiazoles, como butidazoles, ciprazoles;

Amidas, como allidoclor (CDAA), benzoilprop-etil, bromobutide, clortiamida, dimepiperate, dimetenamida, s-dimetenamida, difenamida, etobenzanida (benzclomet), flamprop-metil, flutiamida, fosamin, isoxaben, monalide, naptalame, pronamida (propizamida), propanoil;

20 Ácidos aminofosfóricos, como bilanafos, (bialafos), buminafos, glufosinate-amonio, glifosate, sulfosate;

25 Aminotriazoles, como amitrol) anilidas (como anilofos, mefenacet), ácidos ariloxialcanoicos (como 2,4-D, 2,4-DB, clomeprop, diclorprop, diclorprop-p, diclorprop-p (2,4-DP-P), fenoprop (2,4,5-TP), fluoroxipir, MCPA, MCPB, mecoprop, mecoprop-P, napropamida, napropanoilida, triclopir, N-(1-ciano-1,2-dimetilpropil)-2-(2,4-diclorfenoxi)propionamidas;

Ácidos benzoicos, como cloramben, dicamba; benzotiadiazinonas, como bentazona;

30 Blanqueante, como clomazona (dimetazona), diflufenican, fluorocloruroone, flupoxam, fluridone, pirazolato, sulcotrione (clormesulone), isoxaflutole, isoxaclortole, mesotrione) carbamatos (como asulam, barban, butilate, carbetamida, clorbufam, clorprofam, cicloato, desmedifam, diallato, EPTC, esprocarb, molinato, orbencarb, pebulato, fenisofam, fenmedifam, profam, prosulfocarb, piributicarb, sulfalato (CDEC), terbucarb, tiobencarb (bentiocarb), tiocarbamil, trialato, vernolato;

35 Ácidos quinolincarboxílicos, como quinclorac, quinmerac;

40 Cloracetanilidas, como acetocloro, alacloro, butacloro, butenacloro, dietatil-etilo, dimetacloro, metazacloro, metolaclo, pretilaclo, propacloro, prinacloro, terbucloro, tenilcloro, xilacloro, s-metolaclo;

Ciclohexenonas, como aloxidim, tepraloxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, setoxidim, tralcoxidim, 2-{1-[2-(4-clorofenoxi)propiloxiimino]butil}-3-hidroxi-5-(2H-tetrahidrotiopiran-3-il)-2-ciclohexen-1-ona, butroxidim, clefoxidim;

45 Ácidos dicloropropiónicos, como dalapon;

Dihidrobenzofuranos, como etofumesato;

50 Dihidrofuran-3-onas, como flurtamone;

Dinitroanilinas, como benefina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucloralina, isopropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiaminas, profluralina, trifluralina;

55 Dinitrofenoles, como bromofenoxim, dinoseb, dinoseb-acetato, dinoterb, DNOC;

Difeniléteres, como acifluorfen-sodio, aclonifen, bifenox, clornitrofen (CNP), difenoxuron, etoxifen, fluorodifen, fluoroglicofen-etilo, fomesafen, furiloxifen, lactofen, nitrofen, nitrofluorfen, oxifluorfen;

60 Dipiridilenos, como ciperquat, difenzoquat-metilsulfato, diquat, paraquat dicloruro;

Ureas, como benztiazuron, buturon, clorbromuron, cloroxuron, clortoluron, cumiluron, dibenziluron, cicluron, dimetfuron, diuron, dimron, etidimuron, fenuron, fluormeturon, isoproturon, isouron, carbutilato, linuron, metabenztiazuron, metobenzuron, metoxuron, monolinuron, monuron, neburon, siduron, tebutiuron, trimeturon;

65 Imidazoles, como isocarbamida;

ES 2 295 451 T3

Imidazolinonas, como imazametapir, imazapir, imazaquin, imazetabenz-metilo (imazame), imazetapir, imazapic;

Oxadiazoles, como metazoles, oxadiargil, oxadiazona;

5 Oxiranes, como tridifanes;

Fenoles, como bromoxinil, ioxinil;

10 Ésteres del ácido fenoxifenoxipropiónico, como clodinafop, cloquintocet, cihalofop-butilo, diclofop-metilo, fenoxapropetilo, fenoxaprop-p-etilo, fentiaapropetilo, fluazifop-butilo, fluazifop-p-butilo, haloxifop-etoxietilo, haloxifop-metilo, haloxifop-p-metilo, isoxapirifop, propaquizafop, quizalofop-etilo, quizalofop-p-etilo, quizalofop-tefuril;

Ácidos fenilacéticos, como clorfenac (fenac);

15 Ácidos fenilpropiónicos, como clorofenprop-metilo;

Inhibidores de la protoporfirinogen-IX-oxidasa, como benzofenap, cinidonetilo, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flumipropin, flupropacil, flutiacet-metilo, pirazoxifen, sulfentrazona, tidiazimina, carfentrazona;

20 Pirazoles, como nipiraclofeno, ET 751;

Piridazinas, como cloridazona, hidracidas maleicas, norflurazona, piridate;

25 Ácidos piridincarboxílicos, como clopiralid, ditiopir, picloram, tiazopir, diflufenzopir;

Pirimidil éteres, como piritiobac-ácido, piritiobac-sodio, KIH-2023, KIH-6127, piribenzoxim;

30 Sulfonamidas, como flumetsulam, metosulam;

Sulfonilureas, como amidosulfuron, azimsulfuron, bensulfuronmetilo, clorimuron-etilo, clorsulfuron, cinosulfuron, ciclosulfamuron, etametsulfuron metilo, etoxisulfuron, flazasulfuron, halosulfuron-metilo, imazosulfuron, met-sulfuron-metilo, nicosulfuron, primisulfuron, prosulfuron, pirazosulfuron-etilo, rimsulfuron, sulfometuron-metilo, ti-fensulfuron-metilo, triasulfuron, tribenuron-metilo, triflusulfuron-metilo, N-[[[4-metoxi-6-(trifluorometil)-1,3,5-tria-zin-2-il]amino]carbonil]-2-(trifluorometil)-benzenesulfonamidas, sulfosulfuron, idosulfuron;

35 Triazinas, como ametrina, atrazina, aziprotrina, cianazinas, ciprazinas, desmetrina, dimetametrina, dipropetrina, eglinazinetilo, hexazinona, prociazinas, prometona, prometrina, propazina, secbumetona, simazina, simetrina, terbu-metona, terbutrina, terbutilazina, trietazina;

40 Triazinonas, como etiozina, metamitrona, metribuzina;

Triazol-carboxamidas, como triazofenamida;

45 Uracilos, como bromacil, lenacil, terbacil;

Diversos herbicidas, como benazolin, benfuresate, bensulide, benzofluor, butamifos, cafenstrole, clortal-dimetilo (DCPA), cinmetilin, diclobenil, endotall, fluorbentrail, mefluidide, perfluidone, piperofos, flucabazona, oxaciclome-fone (MY 100);

50 La siguiente lista de compuestos con efecto regulador del crecimiento presenta posibles principios activos, aunque no debería estar limitada a estos:

1-naftilacetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftiloxiacético, 3-CPA, 4-CPA, ancimidol, antraquinona, BAP, 55 butifos; tribufos, butralin, clorflurenol, clormequat, clofencet, ciclanilidas, daminozide, dicamba, dikegulac sodio, dimetipin, clorfenetol, etacelasil, etefon, eticlozato, fenoprop, 2,4,5-tp, fluoridamida, flurprimidol, flutriafol, ácido giberélico, giberelina, guazatina, imazalil, ácido indolilbutírico, ácido indolilacético, karectazan, quinetina, lactidi-cloretilo, hidrazida maleica, mefluidide, mepiquat-cloruro, naptalam, paclobutrazole, prohexadiona calcio, quinme-rac, sintofen, tetciclacis, tidiazuron, ácido triyodobenzoico, triapentenol, triazetan, tribufos, trinexapacetil, unicon-a-zole. 60

Ejemplos de aglomerantes poliméricos (d) apropiados son:

65 poliolefinas, como polietileno, polipropileno, polibutileno y poliisobutirilileno; polímeros vinílicos como cloruro de polivinilo, polivinilpirrolidona, polivinililcaprolactamcropolactourano, polivinilacetato, poliestirol, poliacriloni-trilo, poliacrilato, polimetacrilatos; poliactales como polioximetileno; poliéster con grupos éster al menos parcialmen-te alifáticos como ácido polihidroxibutírico, ácido polihidroxivaleriano, polibutilensuccinatos, polialquilentereftala-

tos como tereftalatos de polialquilenadipato como tereftalatos de polibutilenadipato; amidas de poliéster; amidas de poliéter; poliamidas; amidas de poliéster; poliimidas de la policaprolactama; poliéteres; cetonas de poliéter; poliuretanos y policarbonatos; copolímeros de etileno/vinilacetato, etileno/(met)acrilatos, estírol/acrilonitrilo, estírol/butadieno, estírol/butadieno/acrilonitrilo, olefina/anhidrido del ácido maleico; colágeno, gelatina, celulosa y derivados de la celulosa, almidón y sus derivados.

Son polímeros preferentes, por ejemplo, poliolefinas, como polietileno, polipropileno y poliéster biodegradable, como polibutylensuccinatos; ácido polihidroxibutírico, ácido polihidroxivaleriano, polialquilentereftalatos como tereftalatos de polialquilenadipatos como tereftalatos de polibutilenadipato; poliamidas, amidas de poliéster, policaprolactama, así como colágeno, gelatina, celulosa y derivados de la celulosa, almidón y sus derivados.

Se prefieren especialmente los tereftalatos biodegradables de polibutilenadipato, tal y como se describen, por ejemplo, en la DE A 44 40 858, cuya revelación se incluye por la presente. Un tereftalato de polibutilenadipato especialmente preferente está disponible comercialmente bajo el nombre comercial Ecoflex® (BASF).

La proporción del polímero termoplástico insoluble en agua (d) en la preparación completa puede variar dependiendo de la efectividad, velocidad de liberación y procesabilidad. La proporción se encuentra generalmente en el rango del 0-80%, preferentemente del 5-60% y de manera especialmente preferente del 15-50% en peso relativo a toda la preparación. En esta ocasión es una condición, que la preparación pueda procesarse aún termoplásticamente.

Como materiales minerales de relleno (e) entran en consideración sustancias, que, debido a su densidad, potencian la sedimentación de los granulados en el medio acuoso y/o posibilitan que se puedan introducir en altos porcentajes en los polímeros termoplásticos, no son demasiado duros, es decir, pueden procesarse bien en la extrusora, son químicamente indiferentes, elevan la estabilidad de forma frente a la temperatura de la formulación, son térmicamente estables por sí mismos, mejoran la granulabilidad de la fusión y favorecen la liberación del principio activo, son ecológicamente inofensivos y, además, lo más económicos posible.

Se mejora además la incorporabilidad de componentes de baja viscosidad, como por ejemplo, del principio activo. El tipo y proporción del material de relleno afecta adicionalmente a la liberación del o de los principios activos de la matriz polimérica.

Mediante la adición de los materiales de relleno se logra una mejor sedimentación (alta densidad del mineral), granulabilidad y un aumento de la estabilidad de forma frente a la temperatura.

Son ejemplos de materiales minerales de relleno (e) apropiados: óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos de calcio, magnesio, aluminio y titanio; en cada caso, por ejemplo, tiza, yeso, bentonita, caolín, wolastonita, talco, flogopita, minerales arcillosos en general y mezclas de diversos materiales minerales de relleno.

Son materiales minerales de relleno (e) preferentes, por ejemplo, cal (carbonato cálcico), yeso (sulfato cálcico) y talco (silicato magnésico), que se pueden emplear especialmente bien debido a su baja dureza y a sus propiedades lubricantes.

La proporción de material mineral de relleno (e) en la preparación completa puede variar en amplios rangos dependiendo de la granulabilidad y procesabilidad. Así, el contenido en material de relleno puede encontrarse en el rango del 10-80%, preferentemente del 20-70% y de manera especialmente preferente del 30-60% en peso, relativo a toda la preparación. La única condición es que la preparación pueda procesarse aún termoplásticamente.

Se emplean además, opcionalmente, aditivos inorgánicos u orgánicos (f) para mejorar la procesabilidad de la mezcla y modular la liberación del o de los principios activos. La proporción de aditivos (f), relativo a toda la preparación, debería encontrarse en el rango del 0-20%, preferentemente del 0-10% y de manera especialmente preferente del 0-5% en peso. La única condición es que la preparación pueda procesarse aún termoplásticamente.

El grupo de aditivos (f) se puede clasificar del siguiente modo:

- 1) sustancias auxiliares habituales de la técnica de extrusión, como agentes lubricantes, agentes liberadores, auxiliares de flujo, plastificantes y estabilizadores, tal y como se describen, por ejemplo, en la DE-A 195 04 832, cuya revelación se incluye en la presente;
- 2) aditivos, que influyan sobre la liberación del o de los principios activos:
 - sustancias inorgánicas hidrosolubles, como por ejemplo, cloruro sódico, sulfato sódico o sulfato cálcico
 - sustancias orgánicas hidrosolubles, como por ejemplo, neopentilglicol, polietilenglicol o urea
 - tensoactivos no-iónicos o iónicos, como por ejemplo, etoxilatos de alcohol graso, alquilbenzolsulfonatos o alquilnaftalinsulfonatos

ES 2 295 451 T3

- ceras, alcoholes y ácidos grasos, grasas y aceites, como por ejemplo, cera de carnauba, ácido esteárico, estearilalcohol o aceite de ricino

Para elaborar las preparaciones por el procedimiento conforme a la invención, se pueden o bien fundir todos los componentes juntos directamente en forma de mezcla física o mezclarlos con la ya existente fusión polimérica. Generalmente resulta habitual incorporar una mezcla física de principio activo (a), principio activo (b), polímero (c), polímero (d), material de relleno (e) y aditivo (f) conjuntamente en la alimentación libre, por ejemplo, a través de una balanza de dosificación diferencial, en la extrusora, y amalgamarla allí.

Los pasos procedimentales de mezcla y fusión se pueden efectuar de manera conocida, tal y como se describen, por ejemplo, en la EP-A 240 904, EP-A 337 256 y EP-A 358 195.

La premezcla de los componentes en la fusión se lleva a cabo generalmente de manera conocida en amasadoras o extrusoras, preferentemente en extrusoras de una o dos hélices en un rango de temperaturas entre 50 y 200°C, preferentemente entre 50 y 150°C, y de manera especialmente preferente en un rango de temperaturas entre 50 y 140°C.

La extrusora puede contener, dependiendo de la necesidad, elementos de mezcla, de amasado y de retroalimentación. Si fuera necesario, el disolvente y la humedad residual existentes se pueden extraer por medio de aberturas de desgasificación o bombas de vacío durante la extrusión. Además, se pueden introducir componentes tanto en forma líquida como también en forma sólida mediante bombas y/o agregados de transporte laterales. La forma de la herramienta de extrusión se ajusta a la forma deseada.

El conformado de la fusión emergente puede efectuarse mediante granulación por extrusión de todos los cordones total o parcialmente enfriados, mediante granulado de placa caliente frontal de la fusión en la cabeza de la extrusora con un granulador de rodillos portacuchillas, mediante granulación bajo agua directamente a la salida de la fusión desde el difusor o mediante otros métodos habituales en la tecnología de los plásticos, descritos, entre otras, en la EP-A 240 906 y DE-A 3 830 355. Las formas sólidas así obtenidas se pueden procesar ulteriormente, por ejemplo, mediante moldeo por inyección en artículos moldeados.

En un modo de ejecución preferente, el conformado de la fusión surgida se lleva a cabo mediante granulación por extrusión.

Además, mediante co-extrusión o posterior recubrimiento, por ejemplo, en el lecho fluidificado, con ayuda, si fuera necesario, de disoluciones o dispersiones conteniendo principios activos y polímeros, puede efectuarse una estructura en capas, que module la liberación del artículo moldeado conforme a la invención. Adicionalmente puede aplicarse principio activo (b) u otro principio activo de la misma clase que el principio activo (b) de este modo sobre el granulado elaborado.

Las formulaciones elaboradas a través de uno de los procedimientos conformes a la invención son asimismo objeto de la presente invención.

Las formulaciones elaboradas por el procedimiento conforme a la invención resultan apropiados para la lucha contra los hongos fitopatógenos, el crecimiento no deseado de plantas, la infección no deseada de insectos y/o para la regulación del crecimiento de las plantas. Es, por consiguiente, objeto de la presente invención un procedimiento para la lucha contra los hongos fitopatógenos, el crecimiento no deseado de plantas, el ataque no deseado de insectos o ácaros y/o para la regulación del crecimiento de las plantas, caracterizado porque se deja actuar una preparación de un plaguicida conforme a la invención en forma sólida sobre las plantas, su hábitat o sobre sus semillas.

Por hongos fitopatógenos combatibles por medio de las formulaciones conformes a la invención han de entenderse, por ejemplo, las siguientes especies:

Género *Alternaria*, género *Podosphaera*, género *Sclerotinia*, *Physalospora canker* en verdura y fruta, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) en fresas, verdura, plantas ornamentales y vides, *Coxynespore melonis* en pepinos, fresas; género *Colletotrichum* en pepinos; *Diplocarpon rosae* en rosas; *Elsinoe fawcetti* y *Diaporthe citri* en limones; género *Sphaerotheca* en pepinos, cucurbitáceas, fresas y rosas; género *Cercospora* en cacahuets, remolacha azucarera, berenjenas y caquis; *Erysiphe cichoracearum* y *Sphaeroteca fuliginea* en cucurbitáceas, *Leveillina taurica* en pimiento; género *Mycosphaerella* en manzanas y albaricoques japoneses; *Phyllactinia kakicola*, *Gloesporium kaki*, en albaricoques japoneses; *Gymnosporangium yamadai*, *Leptothrydium pomi*, *Podosphaera leucotricha* y *Gloeodes pomigena* en manzanas; *Cladosporium carpophilum* en peras y albaricoques japoneses; género *Phomopsis* en peras; género *Phytophora* en cítricos, papas, cebollas; *Phytophthora infestans* en papas y tomates, *Erysiphe graminis* (oídio) en cereales, géneros *Fusarium* y *Verticillium* en diversas plantas, *Glomerella cingulata* en el té; género *Helminthosporium* en cereales, género *Mycosphaerella* en plátanos y cacahuets, *Plasmopara viticola* en vides y pomelos, género *Personospora* en cebollas, espinacas y crisantemos; *Phaeoisariopsis vitis* y *Spaceloma ampelina* en pomelos; *Pseudocercospora herpotrichoides* en trigo y cebada, género *Pseudoperonospora* en lúpulo y pepinos, género *Puccinia* y género *Typhula* en cereales, *Pyricularia oryzae* en el arroz, género *Rhizoctonia* en algodón, arroz y césped, *Septoria nodorum* en el trigo, *Uncinula necator* en vides, género *Ustilago* en cereales y caña de azúcar, así como género *Venturia* (costra) en manzanas y peras.

Se entiende por insectos combatibles mediante las formulaciones conformes a la invención, por ejemplo, los siguientes parásitos animales:

del orden *Lepidoptera* (mariposas y polillas) por ejemplo, *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*,
 5 *Anticarsia gemmatilis*, *Argyrestia conjugella*, *Autografa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirfis unipuncta*, *Cydia pomodernolla*, *Dendrolimus pini*, *Diafania nitidalis*, *Diatraea gbordeiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*,
Eupoecilia ambiguella, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grafolita funebrana*, *Grafolita molesta*, *Heliotis armigera*, *Heliotis virescens*, *Heliotis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyfantria cunea*, *Hyp-*
 10 *nomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Lafygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Litotis blaucardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyone-*
tia clerkella, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*,
Pectinofora gossypiella, *Peridroma saucia*, *Phalera bucefala*, *Photorimaea operculella*, *Philocnistis citrella*, *Pieris*
 15 *brassicae*, *Platytena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpus ab-*
soluta, *Sitotroga cerealella*, *Sparganotis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*,
Thaumtopoea pityocampa, *Tortrix viridana*, *trichoplusia ni* y *Zeirafra canadensis*,

del orden *Coleoptera* (escarabajos), por ejemplo, *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus*, *Am-*
fimallus solstitialis, *Anisandrus dispar*, *Antonomus gbordeis*, *Antonomus pomorum*, *Atomaria linearis*, *Blastofa-*
 20 *gus piniperda*, *Blitofaga undata*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassi-*
da nebulosa, *Ceratomya trifurcata*, *Ceutorrhynchus assimilis*, *Ceutorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conode-*
rus vespertinus, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica 12-punctata*, *Diabrotica virgifera*, *Epilach-*
na varivestis, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobotrus brasiliensis*, *Hilobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera pos-*
 25 *tica*, *Ips typografus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*, *Lissor-*
hoptrus oryzae, *Melanotus communis*, *Meligetes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema*
oryzae, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllofaga*
 30 *sp.*, *Phyllotreta horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia japonica*, *Sitona lineatus* y *Sitophilus*
granaria,

del orden *Diptera* (moscas), por ejemplo, *Aedes aegypti*, *Aedes vexans*, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*,
 30 *Ceratitis capitata*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominiantes deax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghico-*
la, *Cordilobia antropofaga*, *Culex pipiens*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Fannia canicularis*,
Gasterophilus intestinalis, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hilemyia platyura*, *Hypo-*
ma lineata, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*,
 35 *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phor-*
bia antiqua, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomodernolla*, *Tabanus bovinus*,
Tipula oleracea y *Tipula paludosa*,

del orden *Thysanoptera*, por ejemplo, *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici*, *Scirto-*
 40 *trips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* y *Thrips tabaci*,

del orden *Hymenoptera*, por ejemplo, *Atalia rosae*, *Atta cefalotes*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*,
Hoplocampa testudinea, *Monomorium faraonis*, *Solenopsis geminata* y *Solenopsis invicta*,

del orden *heteroptera*, por ejemplo, *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cin-*
 45 *gulatus*, *Dysclercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus fillopus*, *Lygus lineo-*
laris, *Lygus pratensis*, *Nezara viridula*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* y *Thyanta perditor*,

del orden *Homoptera*, por ejemplo, *Acyrtosifon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Afidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*,
 50 *Aphis sambuci*, *Brachycaudus cardui*, *Brevicoryne brassicae*, *Cerosifa gossypii*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia pi-*
ceae, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Empoasca fabae*, *Macrosifum avenae*, *Macrosifum euforbiae*,
Macrosifum rosae, *Megoura viciae*, *metopolofium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus cerasi*, *Nilaparvata lugens*,
Pemfigus bursarius, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psilla mali*, *Psilla piri*, *Rhopalomyzus ascalonicus*,
 55 *Rhopalosiphum maidis*, *Sappaphis mali*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *trialeurodes vapo-*
rriorum y *Viteus vitifolii*,

del orden *isoptera*, por ejemplo, *Calotermes flavicollis*, *Leucotermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus* y *Termes*
natalensis,

del orden *Orthoptera*, por ejemplo, *Acheta domestica*, *Hojaa orientalis*, *Hojaa germanica*, *Forficula auricularia*,
 60 *Grillotalpa grillotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexica-*
nus, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca*
americana, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* y *Tachycines asynamorus*,

del orden *Acari*, por ejemplo, *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annu-*
 65 *latus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Brevipalpus fovealis*, *Bryobia praetiosa*, *Dermacentor silvarum*, *Eote-*
tranychus carpi, *Eriofyes sheldoni*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*,
Otobius megnini, *Paratetranychus pilosus*, *Dermanyssus gallinae*, *Phillocoptiruta oleiantes dea*, *polifagotarsonemus*

latus, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei*, *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* y *Tetranychus urticae*,

del orden de los nemátodos como los nemátodos noduladores de las raíces, por ejemplo, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, *Zysten formaarde Nematoden*, por ejemplo, *Globoea rostochiensis*, *Heteroia avenae*, *Heteroia glicinae*, *Heteroia schochoii*, *Heteroia trifolii*, nemátodos del tallo y de la hoja, por ejemplo, *Belonolaimus longicaudatus*, *Ditilenchus destructor*, *Ditilenchus dipsaci*, *Heliocotilenchus multicinctus*, *Longidorus elongatus*, *Radofolus similis*, *Rotilenchus robustus*, *trichodorus priconivus*, *Tilenchorhynchus claytoni*, *Tilenchorhynchus dubius*, *Pratilenchus neglectus*, *Pratilenchus penetrans*, *Pratilenchus curvatus* y *Pratilenchus goodeyi*.

Bajo la lucha contra el crecimiento de plantas no deseadas se entiende el exterminio de las malas hierbas. Por mala hierba, en el más amplio sentido, han de entenderse todas las plantas que crezcan en lugares en las que no se las desea, por ejemplo:

Malas hierbas dicotiledóneas de los tipos: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Antemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amarantus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *poligonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Malas hierbas monocotiledóneas de los tipos: *Equinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Compactauca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropiron*, *Cynodon*, *Moaunoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sfenoclea*, *Dactiloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Además, las formulaciones conformes a la invención se pueden emplear en un número adicional de plantas de cultivo para la eliminación de plantas no deseadas. Entran en consideración, por ejemplo, los siguientes cultivos:

Allium cepa, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Beta vulgaris spec. rapa*, *Brassica napus var. napus*, *Brassica napus var. napobrassica*, *Brassica rapa var. silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canefora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glicinae max*, *Gossypium hirsutum*, (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Heliantus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus spec.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spec.*, *Nicotiana tabacum* (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spec.*, *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pirus communis*, *Ribes silestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor (s. vulgare)*, *Theobroma cacao*, *trifolium pratense*, *triticum aestivum*, *triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera*, *Zea mays*.

La regulación del crecimiento de plantas puede realizarse mediante los reguladores del crecimiento citados ya anteriormente o mediante el empleo de fertilizante.

En un modo de ejecución preferente del procedimiento citado anteriormente, las formulaciones elaboradas por el procedimiento conforme a la invención se emplean para la lucha contra los hongos fitopatógenos, así como contra las plagas de insectos no deseadas.

La aplicación de las composiciones acordes a la invención puede realizarse en el procedimiento de presembrado o de postsembrado. Si los principios activos herbicidas son menos compatibles para ciertas plantas de cultivo, se pueden aplicar técnicas de reparto, en las que los caldos de inyección elaborados a partir de las formulaciones conformes a la invención se inyectan con ayuda del equipo de inyección, de forma que las hojas de las sensibles plantas de cultivo no se alcancen en lo posible, alcanzando los principios activos las hojas de las plantas no deseadas que crecen debajo o la extensión de suelo no recubierto (post-directed, lay-by).

Las dosis de aplicación de principio activo alcanzan, dependiendo del propósito de lucha, temporada, plantas de destino y estadio de crecimiento, de 0,001 a 3,0, preferentemente de 0,01 a 1,0 kg/ha.

Un modo de ejecución especialmente preferente del procedimiento citado anteriormente se caracteriza porque se aplica una preparación sólida de un plaguicida como granulado dispersable elaborada por el procedimiento conforme a la invención sobre suelos, recubiertos siempre o temporalmente de agua. En esta ocasión, el granulado puede introducirse también directamente en las cajas, en las que se encuentran las semillas de las plantas a sembrar, de forma que durante la introducción de las cajas en el agua puedan evitarse ya preventivamente las plagas de hongos, el crecimiento de plantas no deseadas, las plagas no deseadas de insectos o ácaros y/o pueda regularse el crecimiento de las plantas.

En un modo de ejecución preferente del procedimiento citado anteriormente se hace uso a través de las formulaciones elaboradas por el procedimiento conforme a la invención de hongos fitopatógenos, así como de plagas no deseadas de insectos.

A continuación se explica el procedimiento conforme a la invención mediante ejemplos:

ES 2 295 451 T3

Ejemplo 1

A) Ejecución General

Se mezclaron las concentraciones de principio activo (a), principio activo (b), polímero (c), polímero (d), material de relleno (e) y aditivo (f) indicadas en los ejemplos y se introdujeron a través de una balanza de dosificación en la zona de alimentación (zona 1) de una extrusora de dos hélices en contracorriente de entremezclado íntimo (amasadora de tornillo de dos husillos del Fab. Werner & Pfleiderer) y se plastificaron con un caudal de 3 a 4 kg/h a una velocidad angular del tornillo de 150 rpm y/o se homogeneizaron con cuidado. La fusión se repartió en el cabezal de la boquilla a través de un difusor de 5 orificios, cada uno con un diámetro de 2 mm, y posteriormente se aplicó directamente sobre la cinta transportadora. Los 5 cordones se enrollaron con ayuda de esta cinta transportadora metálica, adicionalmente incluso a través de un canal de circulación refrigerado por aire, dependiendo del grado de enfriamiento o bien sobre una retracción del cilindro (Fab. Haake) y se postgranularon manualmente o se introdujeron directamente “en línea” en el granulador por extrusión (tipo SGS 100/E, C.F. Scheer & CIE) y se cortaron para dar un granulado cilíndrico con una longitud de 1,1 mm y una sección transversal media de 1,0 - 1,2 mm. Los cordones procesados “en línea” se acondicionaron directamente en el granulador con aire comprimido frío (refrigerador especial de hielo seco).

En la Tabla 1 se especifican las descripciones de la evolución de la temperatura en la extrusora (zona 1-10) y en el granulador de los siguientes ejemplos:

TABLA 1

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	granulador
T en [°C]	80	120	150	150	150	151	140	130	130	150	-30

Ejemplo 2

Elaboración de las Formulaciones

Se emplearon los siguientes materiales empleados:

Principio activo (a)

2-(metoxiimino)-2-{2-[(3E,6E)-5-(metoxiimino)-4,6-dimetil-2,8-dioxa-3,7-diazanona-3,6-dien-1-il]fenil}-N-metilacetamida [II-4]; hidrosolubilidad = 0,08 g/l, punto de fusión = 100°C

Principio activo (b)

I: Clotianidina; hidrosolubilidad = 0,27 g/L, punto de fusión = 176-178°C; (TI-435, Takeda, Japón)
II: 1-metil-2-nitro-3-[tetrahidrofuril]metil]-guanidina; hidrosolubilidad = 54 g/l, punto de fusión = 94,5-101,5°C; (MTI-446, Consui Chemicals, Japón)

Polímero (c)

Polilactida (Lactea [M = 118000 g/mol], Consui Chemicals, Japón)

Polímero (d)

Tereftalato de polibutilenadipato (Ecoflex, BASF AG, DE)

Material de relleno (e)

Carbonato cálcico (Merck, DE)

En la Tabla 2 se representan las razones porcentuales de las formulaciones elaboradas del modo descrito anteriormente. La indicación se lleva a cabo en porcentajes en peso.

ES 2 295 451 T3

Las formulaciones 1, 2 y 7 no pueden granularse del modo descrito anteriormente, porque los cordones aún elásticos se estiran durante el corte. De este modo se origina un granulado muy inhomogéneo, ascendiendo la velocidad de flujo a aproximadamente 0,3 kg/h por orificio.

Las formulaciones 3-6 y 8 se pueden granular sin problemas del modo descrito anteriormente. Se obtiene un granulado homogéneo, con una velocidad de flujo de 4 kg/h por orificio.

Se destaca particularmente la formulación 8, ya que en ella el principio activo b(II) posee una alta hidrosolubilidad:

Aquí no serían apropiadas las formulaciones, en las que el principio activo entre precipitadamente en contacto con el agua.

TABLA 2

nºcomponente	a	b (I)	b (II)	c	d	e
1	7	-	-	-	43	50
2	7	1,5	-	-	41,5	50
3	7	-	-	10	33	50
4	7	-	-	15	28	50
5	7	-	-	20	23	50
6	7	1,5	-	20	22,5	50
7	7	-	2	-	41	50
8	7	-	2	20	21	50

Ejemplo 3

Se estudió la sedimentabilidad de los granulados obtenidos. Para ello se aplicó 1 g de granulado en 1 l de agua potable a 20°C y se almacenó durante 48 h sin sacudidas. Todas las formulaciones sedimentaron en agua.

Se estudió, además, la resistencia al almacenamiento de los granulados obtenidos. Se almacenaron 50 g de granulado durante 14 días en recipientes cerrados de 100 ml en el armario de secado a 54°C. Los granulados permanecieron estables de forma y fluidos tras el almacenamiento térmico, es decir, no se observó ninguna adhesión.

Ejemplo 4

Para las determinaciones de los principios activos se empleó un espectrómetro UV/VIS (dispositivo HP 8452, Diode Array Spectrophotometer), así como una cubeta de cuarzo de 1 cm. Dependiendo del máximo de absorción del correspondiente principio activo, las mediciones se efectuaron en la longitud de onda de $\lambda = 250$ nm.

Al comienzo del experimento se elaboraron curvas de calibración de todos los principios activos (absorción vs concentración).

Para la determinación de la liberación de principios activos, en cada caso, se recubrió 1 g de granulado de las formulaciones 1-8 en un matraz volumétrico de 1 l con 1 l de agua potable. Los matraces volumétricos se incubaron durante al menos 4 semanas a 25°C sin sacudidas. Para la determinación de la liberación de principios activos se extrajeron muestras a intervalos diarios. Antes de la toma de la muestra se giró el matraz volumétrico unos 180° y se removió, para garantizar una distribución homogénea del principio activo. A continuación se midieron las disoluciones acuosas en el espectrómetro UV/VIS y se retroalimentaron a los matraces.

La velocidad de liberación del y/o de los respectivos principios activos se representan en la Figura 1. En esta ocasión se proporcionó la liberación porcentual (el 100% corresponde a la liberación total de 50 ppm de principio activo de 1 g de una formulación al 5% en 1 l de agua) frente al tiempo en días (ver Figuras 1-3).

ES 2 295 451 T3

La liberación acumulada de los principios activos muestra una evolución dependiente de la función raíz, tal y como es de esperar para un proceso de difusión (ley $(t)^{-1/2}$):

$$c = K \times (t)^{-1/2}$$

5

t: tiempo, c: concentración de principio activo

10 Tal y como puede verse en las Figuras 1-3, la velocidad de liberación depende de la composición de la matriz polimérica: con proporción creciente de polímero (c) se puede ralentizar intencionadamente la velocidad de liberación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

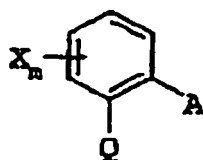
1. Procedimiento para la elaboración de una preparación sólida de un plaguicida con liberación retardada de principios activos, **caracterizado** porque se efectúa una extrusión de fusión con posterior conformado de una composición

- (a) del 0,1 al 80% en peso de al menos un principio activo fungicida;
- (b) del 0 al 80% en peso de al menos un principio activo herbicida, acaricida, insecticida o regulador del crecimiento;
- (c) del 3 al 80% en peso de un polímero termoplástico insoluble en agua del grupo de las polilactidas;
- (d) del 5 al 80% en peso de al menos un polibutilenadipaterrefalato;
- (e) del 10 al 80% en peso de al menos un material mineral de relleno; y
- (f) del 0 al 20% en peso de aditivos inorgánicos u orgánicos: alcanzando la suma de los componentes (a) a (f) el 100%.

2. Procedimiento acorde a la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la composición contiene el componente (d) en un 5-60% en peso.

3. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque como componente (a) se emplea un principio activo fungicida seleccionado del grupo compuesto por piroquilona, triclozazol, isoprotilane, edifenfos, ferimzona, fludioxinil, pencicuron, flutolanil, mepronil, tifulzamida, iprodione, furametpir y/o de la clase de las estrobilurinas.

4. Procedimiento acorde a la Reivindicación 3, **caracterizado** porque como componente (a) se emplea una estrobilurina de la Fórmula I



I

donde

X halógeno, C₁-C₄-alquil o trifluormetil;

m 0 ó 1;

Q C (=CH-CH₃)-COOCH₃, C (=CH-OCH₃)-COOCH₃, C (=N-OCH₃)-CONHCH₃, C (=N-OCH₃)-COOCH₃ ó N(-OCH₃)-COOCH₃;

A -O-B, -CH₂O-B, -OCH₂-B, -CH=CH-B, -C≡C-B, -CH₂O-N=C(R¹)-B ó -CH₂O-N=C(R¹)-C(R²)=N-OR³,

donde

B fenil, naftil, hetaril de 5 ó 6 miembros o heterociclil de 5 ó 6 miembros, conteniendo de uno tres átomos de N y/o un átomo de O- o S- o uno o dos átomos de O- y/o S-, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a:

R^a ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilcarbonil, C₁-C₆-alquilsulfonyl, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alquiloxicarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, fenil, fenoxi, benzil, benziloxi, heterociclil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros, CR^α)=NOR^β ó OC(R^α)₂-C(R^β)=NOR^β,

estando los radicales cíclicos a su vez sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^b:

R^b ciano, nitro, halógeno, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi, C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquenil, fenil, fenoxi, feniltio, benzil, benziloxi, heterocicilil de 5 ó 6 miembros, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi de 5 ó 6 miembros o C(R^α)=NOR^β;

R^α, R^β hidrógeno o C₁-C₆-alquil;

R¹ hidrógeno, ciano, C₁-C₄-alquil, C₁-C₄-haloalquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₁-C₄-alcoxi;

R² fenil, fenilcarbonil, fenilsulfonil, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetarilcarbonil de 5 ó 6 miembros o hetarilsulfonil de 5 ó 6 miembros, estando los sistemas anulares sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^a;

C₁-C₁₀-alquil, C₃-C₆-cicloalquil, C₂-C₁₀-alquenil, C₂-C₁₀-alquinil, C₁-C₁₀-alquilcaxbonil, C₂-C₁₀-alquenilcarbonil, C₃-C₁₀-alquinilcarbonil, C₁-C₁₀-alquilsulfonil, o C(R^α)=NOR^β, estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres radicales R^c:

R^c ciano, nitro, amino, aminocarbonil, aminotiocarbonil, halógeno, C₁-C₆-alquil, C₁-C₆-haloalquil, C₁-C₆-alquilsulfonil, C₁-C₆-alquilsulfoxil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-haloalcoxi, C₁-C₆-alcoxycarbonil, C₁-C₆-alquiltio, C₁-C₆-alquilamino, di-C₁-C₆-alquilamino, C₁-C₆-alquilaminocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminocarbonil, C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, di-C₁-C₆-alquilaminotiocarbonil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alqueniloxi.

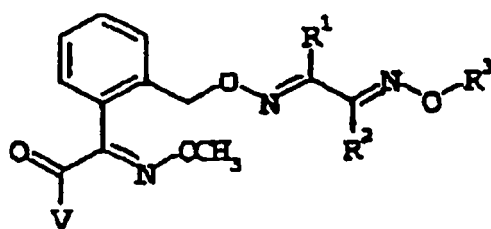
C₃-C₆-cicloalquil, C₃-C₆-cicloalquiloxi, heterocicilil de 5 ó 6 miembros, heterocicililoxi de 5 ó 6 miembros, benzil, benziloxi, fenil, fenoxi, feniltio, hetaril de 5 ó 6 miembros, hetariloxi y hetariltio de 5 ó 6 miembros, pudiendo estar los grupos cíclicos a su vez parcial o totalmente halogenados o pudiendo portar de uno a tres radicales R^a; y

R³ hidrógeno,

C₁-C₆-alquil, C₂-C₆-alquenil, C₂-C₆-alquinil,

estando los radicales hidrocarburo de estos grupos sin sustituir o sustituidos por de uno a tres grupos R^c, que pueden estar sustituidos, si fuera necesario, por de uno a tres radicales R^a.

5. Procedimiento acorde a la Reivindicación 4, correspondiendo la estrobilurina a la Fórmula Ia



Ia

donde

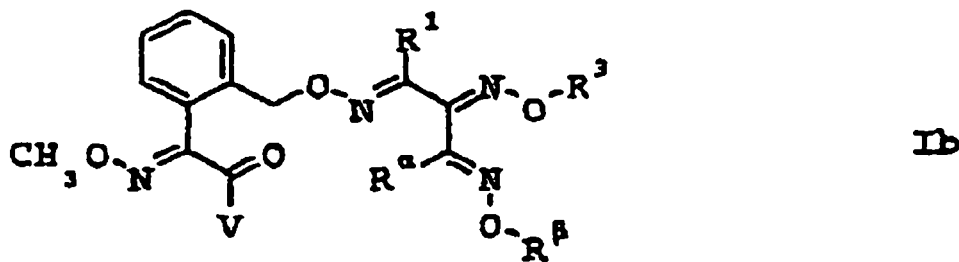
V representa C₁-C₄-alquilamino ó C₁-C₄-alcoxi,

R¹ es hidrógeno, halógeno, ciano, C₁-haloalquil ó C₁-C₄-alquil,

R² representa halógeno, C₁-C₄-alquil, C₁-C₆-alcoxi, C₁-C₆-alquenil ó C₁-C₄-haloalquil, fenil, halofenil,

R³ es hidrógeno, C₁-haloalquil, C₁-C₄-alquil, ciclopropil. C₃-C₄-alquenil o C₃-C₄-alquinil.

6. Procedimiento acorde a la Reivindicación 4, correspondiendo la estrobilurina a la Fórmula Ib



15 donde

V NHCH₃ o OCH₃;

R¹ hidrógeno, halógeno, ciano, C₁-haloalquil o C₁-C₄-alquil;

R³ hidrógeno, C₁-haloalquil, ciclopropil, C₁-C₄-alquil, C₃-C₄-alquenil, C₃-C₄-alquinil.

R^a hidrógeno, C₁-haloalquil ó C₁-C₄-alquil;

R^B hidrógeno, C₁-haloalquil, ciclopropil, C₁-C₄-alquil, C₃-C₄-alquenil ó C₃-C₄-alquinil.

7. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque como componente (b) se emplea un principio activo pesticida seleccionado del grupo formado por imidacloprid, acetamiprid, nitenpiram, fipronil, carbofuran, carbosulfan, benfuracarb, thiacloprid, fludioxonil, tefuranitde, tiametoxam, (E)-1-(2-clorotiazol-5-ilmetil)-3-metil-2-nitroguanidina y terafuranitdina.

8. Procedimiento acorde a las Reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque como componente (e) se emplea carbonato cálcico, silicato magnésico o sulfato cálcico.

9. Procedimiento para la elaboración de una preparación sólida de un plaguicida según al menos una de las Reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) se funden en una extrusora para dar una mezcla plástica y la fusión se tritura, a continuación, por medio de granulación por extrusión.

10. Preparación sólida de un plaguicida producida conforme a una de las Reivindicaciones 1-9.

11. Procedimiento para la lucha contra los hongos fitopatógenos, el crecimiento no deseado de plantas, el ataque no deseado de insectos o ácaros y/o para la regulación del crecimiento de las plantas, **caracterizado** porque se deja actuar una preparación de un plaguicida conforme a la Reivindicación 10 en forma sólida sobre las plantas, su hábitat o sobre sus semillas.

12. Procedimiento acorde a la Reivindicación 11, **caracterizado** porque se aplica una preparación sólida de un plaguicida acorde a la Reivindicación 10 como granulado dispersable sobre suelos, recubiertos permanente o temporalmente de agua.

FIG.1

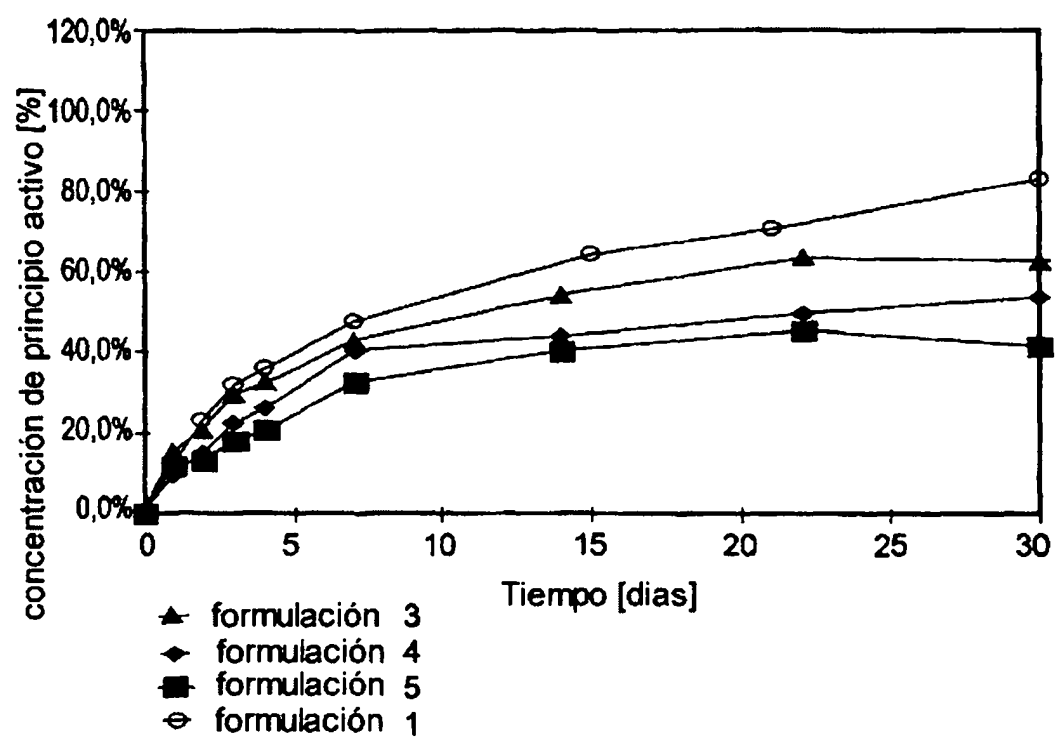


FIG.2

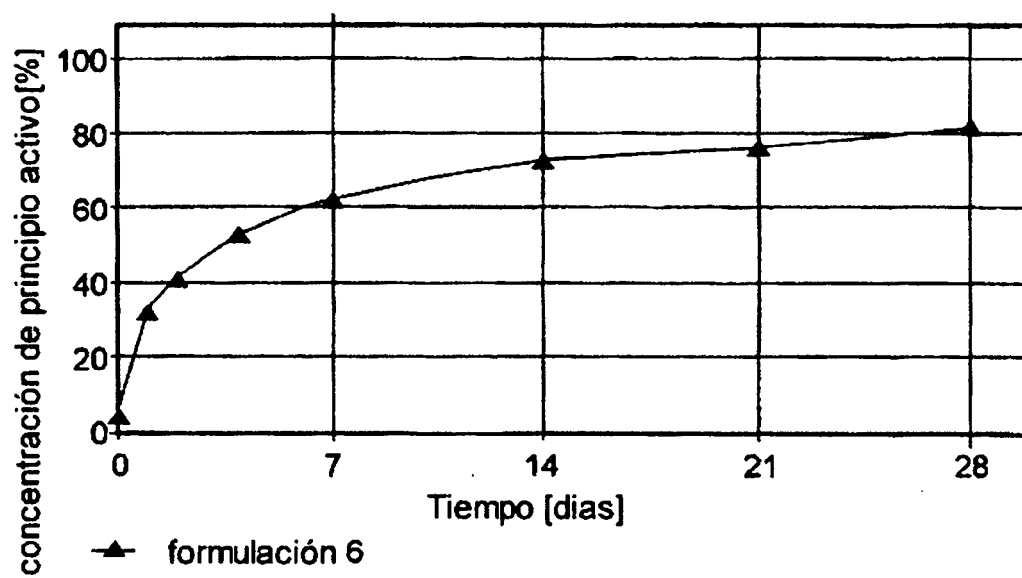


FIG.3

