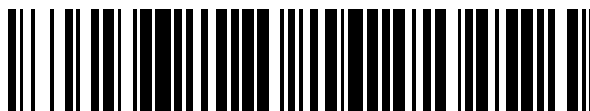


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 356 145**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 31/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.02.2004** **PCT/EP2004/001906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.09.2004** **WO04077945**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2004** **E 04714772 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.08.2020** **EP 1608220**

54 Título: **Formulaciones pesticidas**

30 Prioridad:

06.03.2003 IT MI20030411

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

04.08.2021

73 Titular/es:

SIPCAM OXON S.P.A. (100.0%)
Via Carroccio 8
20123 Milano, IT

72 Inventor/es:

BERNARDINI, MARCO;
BORGIO, FRANCESCA;
CAPUZZI, LUIGI;
DOMENICHINI, PIETRO y
FRESCHI, GIORGIO

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

DESCRIPCIÓN

Formulaciones pesticidas

5 La presente invención se refiere a formulaciones pesticidas con impacto ambiental reducido, baja toxicidad así como a su empleo.

10 Es perfectamente conocido que los pesticidas se distribuyen en el mercado en forma de soluciones concentradas emulsionables en agua, comprendiendo el principio activo, los tensioactivos y los disolventes aromáticos en base aceite, con especial preferencia para los disolventes nafta. También es bien sabido que la presencia de disolventes aromáticos implican riesgos toxicológicos que obligan al productor, teniendo en cuenta la ley, a clasificar la formulación como nociva para el usuario (Símbolo X_n, y con la frase de riesgo R 65: "Nociva: Puede causar daños en los pulmones si es ingerida") y para el medio ambiente. En consecuencia, incluso los principios activos no tóxicos se penalizarán cuando se empleen en las mencionadas soluciones concentradas. La clasificación X_n de una formulación, que requiera para su uso una autorización específica, es una gran limitación para el desarrollo del producto.

20 Las formulaciones concentradas estables de los productos agro-químicos, preferidas desde un punto de vista toxicológico y medioambiental, acusan ciertamente una demanda. Estas formulaciones alternativas son desde luego un objeto de primera importancia tanto desde el punto de vista técnico como comercial.

25 Las formulaciones concentradas estables de principios activos sin disolventes son también conocidas. Son conocidas las formulaciones en forma de suspensiones acuosas cuando el principio activo presenta un punto de fusión superior a 60°C. Son conocidas las formulaciones en forma de micro y macroemulsiones acuosas cuando el principio activo presenta un punto de fusión inferior a 10°C.

La solicitud de patente japonesa publicada con No. JP 1 197403 revela una microemulsión acuosa estable para aplicación agrícola, conteniendo:

30 - 1 parte en peso de loxynil o trifluralin;

- 0, 7 a 4 partes en peso de un tensioactivo no iónico (a) con un tensioactivo aniónico (b) en relaciones a/b de 4:1-4:6;

35 - 0, 5 a 6 partes en peso de cellosolve o bien éter alquílico de dietilenglicol,

preferentemente conteniendo cellosolve en una relación de 1, 5 a 3 con respecto al principio activo.

40 El documento EP 729 700 da a conocer una micro emulsión conteniendo un fungicida y un sistema adyuvante, formado por agua, una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos obtenidos de aceites vegetales tales como el biodiesel, un tensioactivo aniónico y una mezcla de tensioactivos no iónicos, en donde la relación entre los ésteres metílicos (disolventes) del sistema adyuvante y el fungicida es 2.

45 El documento WO 02/45507 da a conocer un concentrado microemulsionable que no contiene agua, que comprende:

(a) por lo menos un producto agroquímico hidrofóbico

(b) un sistema solvente comprendiendo:

50 (i) un alcanato de alquilo, tal como Exxate®

(ii) alcohol polihídrico, un alcohol polihídrico condensado o mezcla de ellos

55 (c) por lo menos un tensioactivo.

que forma microemulsiones espontáneamente estables de aceite en agua al diluirse con agua, a modo de una mezcla para spray lista para usar, en concentraciones de principio activo idóneas para tratar plantas vivas, generalmente, aproximadamente de 0, 001 a 1% en peso.

60 Cuando el principio activo presenta un punto de fusión en la gama de 10°C a 60°C la obtención de las formulaciones estables en suspensión acuosa concentrada es muy difícil. De hecho la micronización del principio activo es necesaria causando su sobrecalentamiento, lo que origina la transición de fases y fenómenos de recristalización que pueden comprometer la estabilidad a largo plazo de la suspensión.

65

La obtención de formulaciones bajo la forma de emulsiones acuosas estables o micro-emulsiones de agroquímicos que tengan un punto de fusión en la gama de 10°C a 60°C es particularmente difícil dado que el riesgo de recristalización con relación a las formulaciones inestables es muy frecuente.

5 Las emulsiones agroquímicas con puntos de fusión entre 10°C y 60°C preparadas por el Solicitante resultaron inestables incluso para variaciones pequeñas de temperatura. En realidad el fenómeno de recristalización ha sido observado.

10 La necesidad por consiguiente se acusó en cuanto la disposición de formulaciones concentradas de pesticidas presentando un punto de fusión en la gama de 10°C - a 60°C con un reducido impacto ambiental y baja toxicidad, con estabilidad de almacenamiento sin darse el fenómeno de la recristalización, manteniendo básicamente la misma actividad biológica de las formulaciones comerciales conteniendo disolventes aromáticos.

15 El Solicitante ha descubierto sorprendentemente e inesperadamente composiciones concentradas de productos para protección de cosechas que presentan un punto de fusión dentro de la gama de 10°C a 60°C, solucionando el problema técnico arriba mencionado.

Un objeto de la presente invención se concentra en las microemulsiones estables a largo plazo, comprendiendo:

20 1) de 10 a 25 partes en peso, preferentemente de 12 a 20 partes en peso de un pesticida estable en agua presentando una solubilidad en agua a 20°C, inferior al 1% en peso, con un punto de fusión de 10°C a 60°C;

25 2) de 8 a 25 partes en peso de uno o más disolventes conteniendo átomos de oxígeno, presentando un punto de inflamación >60°C, solubilidad en agua a 20°C inferior al 5% en peso, con el parámetro de solubilidad Hildebrand en la gama 16-21 MPa^{1/2};

3) a 20 partes en peso, preferiblemente de 12 a 18 partes en peso de un poliol soluble en agua a 20°C;

30 4) 10-25 partes en peso, preferiblemente de 12-20 partes en peso de uno o más tensioactivos no iónicos presentando un valor HLB (equilibrio hidrofílico/lipofílico) de 9 a 15, si bien, preferiblemente de 10 a 13;

5) 2-10 partes en peso, preferentemente 4-8 de uno o más tensioactivos aniónicos;

35 6) 20-40 partes en peso, preferentemente 25-35 de agua;

en donde

- la suma de las cantidades de los compuestos 1) , 2) , 3) , 4) , 5) , 6) es de 100 partes en peso;

40 - la relación en peso entre la cantidad de disolvente 2) y de principio activo 1) comprende desde 0.8:1 a 1.5:1;

- la relación en peso entre la suma de las cantidades de tensioactivos 4) y 5) y la cantidad de los pesticidas 1) se sitúa en la gama entre 0.5:1-3:1, preferentemente desde 1:1 a 2:1;

45 - la relación en peso entre 4) y 5) comprende desde 1:1 a 4:1.

Las mencionadas micro emulsiones concentradas son estables a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo muy largo, incluso durante más de dos años.

50 El componente 1) del producto empleado para la protección de las cosechas, se selecciona entre herbicidas, fungicidas e insecticidas. Concretamente como herbicidas puede mencionarse:

- herbicidas de la clase de las cloroacetamidas o de las cloroacetanilidas, como por ejemplo:

	Punto de fusión	Solubilidad
Alaclor	40.5 – 41.5°C	170.3 mg/l
Propisoclor	21.6°C	184 mg/l
Acetoclor	10.6°C	223 mg/l

55 - herbicidas de la clase dinitroanilina, como por ejemplo:

Pendimetalina	54 – 58°C	0.3 mg/l
Trifuralina	43 – 47.5°C	0.4 mg/l

- herbicidas de la clase isoxazolidinona, como por ejemplo:

Clomazona 25°C 1.1 g/l

5 - herbicidas de la clase hidroxibezonitrilo, por ejemplo:

Octanoato de bromoxinil 45 – 46°C 3 mg/l

10 - herbicidas de la clase del ácido ariloxialcanóico, por ejemplo:

MCPA-tioetil 41 – 42°C 2.3 mg/l

Como fungicidas pueden mencionarse:

15

- fungicidas de la clase triazol, como por ejemplo:

Tetraconazol 30 – 35°C 156 mg/l
Penconazol 57.6 – 60.3°C 73 mg/l

20 Como insecticidas pueden mencionarse:

- insecticidas de la clase del piretroide no esterificado, como por ejemplo:

Etofenprox 36.4 – 38°C <1 microg/l

25

- insecticidas de la clase fosfoorgánica, como por ejemplo:

Clorpirifós 42 – 43.5°C 1.4 mg/l
Metidatió 239 – 40°C 200 mg/l

30 Los herbicidas preferentes se seleccionan entre, Pendimetalin (N- (1-etilopropilo) -2, 6-dinitro-3, 4xilidina C.N. 40487-42-1) e Trifluralin (α, α, α, trifluoro-2, 6-dinitro-N, N-dipropilo-p-toluidina C.N. 1582-09.8).

Los insecticidas preferentes son, Etofenprox (2- (4-etoxifenilo) eter-2-metilpropilo 3 fenoxibencilo C.N.80844-07-1).

Como componentes disolventes 2), pueden mencionarse:

35

- acetales, como por ejemplo, dibutoximetano (butilal);

- ésteres alquilo de ácidos carboxílicos con el alquilo presentando C4- C10;

40 - ésteres alquilo de ácidos bicarboxílicos, como por ejemplo, glutarato de dimetilo, succinato de dimetilo, adipato de dimetilo, o bien mezclas de ellos.

- alcoholes, como por ejemplo, el isooctanol.

45 Preferentemente el disolvente se selecciona entre el acetato de heptilo, el dibutoximetano y mezclas de los ésteres de dimetilo del ácido glutámico, succínico, y adípico.

Con el componente 3) polioles se citan compuestos que presenten por lo menos 2 grupos hidroxilo. Como poliol pueden usarse, el etilenglicol, propilenglicol, glicerol, prefiriéndose el propilenglicol.

50

Como componentes 4) los tensioactivos no iónicos se preferirán aquellos que presenten un punto de turbidez superior a los 50°C. Pueden mencionarse los alcoholes grasos polietoxilados, el aceite de ricino polietoxilado, distirilfenol polietoxilado, tristirilfenol polietoxilado, ésteres de sorbitán polietoxilados, alquil poliglucósidos, alcoholes alifáticos polietoxilados-polipropoxilados. Tiene preferencia el aceite de ricino polietoxilado con un grado de etoxilación dentro de la gama 15-40, preferentemente 25-35; distirilfenoles polietoxilados con un grado de etoxilación dentro de la gama 12-25, preferentemente 15-20; tristirilfenoles polietoxilados con un grado de etoxilación dentro de la gama de 15-40, preferentemente 16-25. Generalmente los mencionados productos se presentan en forma de mezclas con un grado diferente de etoxilación o propoxilación.

55

Como componente 5) los tensioactivos, sulfonatos de alquil benceno, los sulfatos de alquilo, los fenoles de tristirilo fosforilados polietoxilados, los fenoles de tristirilo sulfatado polietoxilado, preferentemente el sulfonato de calcio dodecilbenzeno.

5 Las microemulsiones a las que se refiere la presente invención pueden contener opcionalmente aditivos como por ejemplo, agentes antioxidantes, estabilizantes UV, correctores de pH, agentes desmoldeantes y agentes antiespumantes. La cantidad total de los aditivos mencionados es por lo general inferior al 2% en peso. Tales aditivos son bien conocidos en el estado de la técnica anterior.

10 El procedimiento de preparación de las microemulsiones a las que se refiere la presente invención comprende:

- la disolución del producto, componente 1) se calienta opcionalmente a una temperatura de 40°C-50°C para licuarlo en el disolvente, componente 2) bajo agitación suave.

15 - adición bajo agitación del tensioactivo, componente 4) y 5) y del poliol, componente 3) y a continuación del agua manteniendo todo bajo agitación hasta obtener la microemulsión, es decir, una dispersión macroscópicamente clara y perfectamente homogénea.

20 La mencionada micro emulsión consiste de partículas de tamaño inferior a 200 nanómetros dispersas en una fase acuosa, presentando un aspecto transparente y siendo estables a -5°C y a 54°C durante como mínimo 14 días.

25 Las formulaciones a las que se refiere la presente invención presentan varias ventajas desde el punto de vista de la seguridad del usuario y con respecto a lo concerniente con el medio ambiente. Debido a la naturaleza de los disolventes empleados las formulaciones no serán inflamables y, siendo igual los productos agroquímicos empleados, estos serán menos irritantes y menos tóxicos que las formulaciones comerciales análogas conteniendo un disolvente aromático.

30 Otro objeto de la presente invención es un método de control de las plagas importantes comprendiendo la dilución de la micro emulsión en agua en cantidades del orden entre 0.05 y 2.5% en peso. Las mezclas obtenidas se aplican directamente por proyección sobre las cosechas permitiendo un control de la plaga por lo menos igual y algunas veces significativamente mejorado si se compara con tratamientos análogos llevados a cabo con igual dosificación del principio activo, con formulaciones comerciales conteniendo disolventes aromáticos.

35 Con respecto al producto comercial conteniendo el insecticida Etofenprox y el disolvente aromático (Trebon), se ha comprobado que las microemulsiones a las que se refiere la presente invención, muestran sorprendentemente, siendo igual la dosis de Etofenprox, una actividad inicial superior.

40 Las micro emulsiones concentradas a las que se refiere la presente invención mantienen su estabilidad durante más de dos años siempre que se almacenen a temperatura ambiental, no son tóxicas ni irritantes, por lo cual pueden ser manejadas sin inconvenientes, concretamente pueden diluirse con agua y usarse para las cosechas sin temer daños ni para el medio ambiente ni para los animales.

45 A continuación se muestran algunos ejemplos ilustrativos, que en ningún caso suponen limitación alguna para la presente invención.

Ejemplos

Caracterización

50 Parámetro de solubilidad Hildebrand ($\text{MPa}^{1/2}$)

Se determina por cálculo según Allan F.M. Barton, en Chemical Review 1975, vol. 76 no 6, páginas 731-753.

55 Equilibrio hidrofílico/lipofílico (HBL)

Se mide o calcula según Journal Society Cosmetics 1, 311, (1949) por Griffin, W.C.

Ejemplos 1-9

60 Preparación de las composiciones acuosas

Una cantidad pesada de pesticida 1), previamente calentada a 40-50°C, se agrega al disolvente 2) contenido en un recipiente provisto de un dispositivo agitador, en donde se mantiene bajo agitación hasta su completa disolución.

A continuación, todavía bajo agitación, a temperatura ambiente se agregan uno tras otro, el tensioactivo (s), el propilenglicol y finalmente agua.

Como principio activo se emplea ETOFENPROX presentando una pureza del 98% en peso.

Como disolventes 2) se han empleado: EXXATE 700 (acetato de heptilo) distribuido por Esso con un parámetro de solubilidad de Hildebrand del 16.5, BUTYLAL (dibutoximetano) distribuido por LAMBIOTT con un parámetro Hildebrand de 16.2, DBE (mezcla conteniendo 55-65% de glutarato de dimetilo, 15-25% de succinato de dimetilo y 10-25% de adipato de dimetilo) distribuido por Du Pont, con un parámetro Hildebrand de 20.2 y isooctanol con un parámetro Hildebrand de 21.

Como poliol 3) se empleó el monopropilenglicol.

Como tensioactivo 4) se empleó una mezcla de fenoles de distirilo y tristirilo polietoxilados con 17 moles de etoxilación (EMULSION AG 17^a, distribuida por Cesalpinia Chemicals) , aceite de ricino polietoxilado con 29 moles de etoxilación (ETOCAS 29, distribuido por Croda), fenol de tristirilo polietoxilado con 16 moles de etoxilación (SOPROPHOR BSU, distribuido por Rhodia).

Como tensioactivos aniónicos 5) se empleó el sulfonato cálcico de dodecibenceno.

Las cantidades en peso de los distintos componentes 1), 2), 3), 4), 5), se relacionan en la tabla 1.

Todas las composiciones correspondientes a los ejemplos desde el 1 al 9 son micro emulsiones que presentan las características relacionadas en la tabla 2. En la que se hace referencia al aspecto de la microemulsión, el título del principio activo, el valor pH determinado en una dilución al 1% en agua.

Por otra parte en la tabla 2 se hace referencia al aspecto de la emulsión obtenida por dilución de la micro emulsión al 5% en agua, y luego manteniéndola a 30°C durante 2 horas.

La estabilidad de la microemulsión de la tabla 1 se ha evaluado bajo las siguientes condiciones:

a) en frío, si bien, modificando de forma más restrictiva el ensayo normalizado CIPAC MT 39.3 (almacenamiento durante 7 días a 0°C) efectuando la evaluación del producto después de 14 días a -5°C.

b) A elevada temperatura, según el ensayo normalizado CIPAC MT 46, que requiere un almacenamiento de la formulación durante 14 días a 54°C.

En ambos casos las micro emulsiones objeto de la presente invención han mantenido inalterables las características iniciales relacionadas en la tabla 2.

Los ensayos arriba mencionados son una demostración de que las micro emulsiones preparadas de este modo son estables bajo las condiciones normales de almacenamiento durante largos periodos de tiempo, resistiendo incluso condiciones atmosféricas tropicales. La microemulsión del ejemplo 1, por ejemplo, ha mantenido su estabilidad incluso después de 24 meses.

TABLA 1

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1) ETOFENPROX (98%)	15.3	15.3	15.3	15.3	10.2	15.3	20.4	15.3	15.3
2) EXXATE 700	-	-	-	-	-	15	20	-	-
BUTYLAL	15	15	15	15	10	-	-	-	-
DBE	-	-	-	-	-	-	-	15	15
ISOOCTANOL	7.3	7.3	6.1	-	-	7.3	5.9	-	6.1
3) MONOPROPILENGLICOL	15	15	15	15	15	15	13	15	15
4) EMULSIÓN AG 17A	15	-	-	20	20	15	10	17	12.5
ETOCAS 29	-	15	12.5	-	-	-	-	-	-
SOPROFOR BSU	2.2	2.2	1.9	-	-	2.2	1.8	-	1.9
5) DDBS-Ca	5.4	5.4	4.5	7	7	5.4	4.3	5.5	4.5
6) AGUA	24.8	24.8	29.7	27.7	37.8	24.8	24.6	32.2	29.7

TABLA 2

Ejemplo N°	1	2	3	7	4	6	7	8	9
------------	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Apariencia de la microemulsión	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida
Título (%)	14.8	15.2	15.1	15.0	9.9	15.1	20.2	14.9	1.5
pH (1% en agua)	5.7	8.2	8.1	6.2	6.3	5.9	6.1	5.6	5.9
Apariencia tras la dilución en 5% de agua	Límpida	Lechosa	Lechosa	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida
Apariencia tras la dilución en 5% de agua después de 2h a 30°C	Límpida	Ssp	Ssp	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida
Ssp = Sin separación de fase									

Ejemplos 10-11 (Comparativos)

5 El ejemplo 8 se repitió, exceptuando que, en lugar del disolvente DBE se utilizaron respectivamente, mezclas de ésteres de metilo, principalmente de los ácidos grasos oléico y linoléico) con un parámetro Hildebrand igual a 14, y pirrolidona de N-metilo con un parámetro de solubilidad Hildebrand de 23.

10 No se consiguió obtener una microemulsión y pudo observarse la formación de mezclas con una tendencia rápida a la separación de fases.

Ensayos de las aplicaciones

Ensayos de campo

15 Ejemplo 12

20 El ejemplo hace referencia a un ensayo de campo efectuado empleando la formulación del ejemplo 1 diluido en agua al 0, 093% en peso para evaluar la eficacia agronómica de la formulación a base de Leaf Hopper Green (Empoasca Decipiens) sobre vid, en comparación con vid sin tratar.

El ensayo de campo se efectuó en Omelle (TV) Italia sobre plantas de vid, variedad Pinot Grigio, de 7 años infectada por green leaf hopper, agrupada en 8 parcelas cada una de 15 m², distribuidas de forma aleatoria por la viña, evitando zonas marginales o de características irreproducibles.

25 El tratamiento se realizó sobre cuatro parcelas con una dosificación de principio activo Etofenprox de 140 g/ha, correspondiendo a la relación de aplicación asignada para las formulaciones comerciales del Etofenprox.

30 La eficacia agronómica fue evaluada contando el número de insectos vivos sobre 50 hojas, tras 15 días después del tratamiento y comparando este resultado con el número de insectos en las parcelas sin tratar.

La eficacia se expresa como la reducción del porcentaje del número de insectos con respecto al número de insectos de las parcelas sin tratar.

	Nº de insectos tras 15 días de tratamiento	% de eficacia tras 15 días de tratamiento	Fitotoxicidad
Composición 1	0	100	0
Sin tratar	16	0	0

35 El producto objeto de la presente invención ha resultado no ser fitotóxico así como perfectamente eficaz.

Ejemplo 13

40 El ejemplo que se relaciona debajo se refiere a un ensayo de campo llevado a cabo utilizando la formulación del ejemplo 1 diluyendo en agua a 0, 112% en peso para evaluar la actividad inicial de la formulación contra aphid gossipi sobre el melón, en comparación con melones tratados con la formulación comercial Trebon®, conteniendo el mismo insecticida Etofenprox y disolventes, la proporción aplicada de insecticida fue la misma.

45 El ensayo de campo se llevó a cabo en Erbè (VR) Italia sobre plantas de melón baggio infectadas con aphid gossipi agrupadas en 12 parcelas cada una de 15 m², situadas de forma aleatoria por el campo, evitando zonas marginales o de características irreproducibles.

Cuatro parcelas se trataron con la formulación diluida del ejemplo 1 y otras cuatro parcelas con la formulación comercial Trebon®, empleando una dosificación de 168 g/ha de sustancia activa Etofenprox.

- 5 En la tabla de abajo se relaciona el número de insectos vivos por hoja de planta de las parcelas tratadas con la formulación correspondiente a la presente invención con respecto a aquellas tratadas con Trebon o bien sin tratar y la eficacia agronómica respectiva expresada como reducción del porcentaje del número de insectos con respecto al número de insectos de las parcelas de control sin tratar.

	Nº de insectos tras 4 días de tratamiento	% de eficacia tras 4 días de tratamiento	Nº de insectos tras 9 días de tratamiento	% de eficacia tras 9 días de tratamiento	Nº de insectos tras 16 días de tratamiento	% de eficacia tras 16 días de tratamiento
Composición 1	3.77	31	1.53	80	42.10	28
Trebon	4.52	17	1.98	74	31.35	46
Control sin tratar	5.42	-	7.58	-	58.26	-

- 10 El producto objeto de la presente invención muestra una superior actividad insecticida en comparación con la formulación comercial hasta 9 días después del tratamiento.

Ejemplo 14

- 15 El ejemplo que se relaciona debajo se refiere a un ensayo de campo llevado a cabo empleando la formulación del ejemplo 1 diluida en agua a 0.056% en peso para evaluar la actividad inicial de la formulación sobre el escarabajo de la patata, sobre patata (*leptinotera decunlineata*), variedad primura, en comparación con las patatas tratadas con la formulación comercial de Trebon conteniendo el mismo insecticida Etofenprox y disolventes, aplicándose el insecticida en la misma proporción.

- 20 El ensayo de campo se llevó a cabo en Salerano Sul Lambro (LO) Italia sobre plantas de patata primura, infectadas con escarabajo de la patata, agrupadas en 12 parcelas, cada una de 10 m², dispuestos de forma aleatoria por el campo, evitando las zonas marginales y las de características irreproducibles.

- 25 Cuatro parcelas se trataron con la formulación diluida del ejemplo 1 y otras cuatro parcelas se trataron con la formulación comercial Trebon®, empleando una dosificación de 84 g/ha de principio activo Etofenprox. El mencionado tratamiento se repitió después de transcurridos 9 días.

- 30 En la tabla se relaciona el número promedio de larvas vivas de primera edad para la parcela de las parcelas tratadas con la formulación a la que se refiere la presente invención comparadas con las parcelas tratadas con Trebon o bien sin tratar y la respectiva eficacia agronómica expresada por la reducción del porcentaje del número de larvas vivas de primera edad en comparación con el número promedio de larvas de la primera edad de las parcelas sin tratar.

	Nº de larvas tras 1 día del primer tratamiento	% de eficacia tras 1 día del primer tratamiento	Nº de larvas tras 5 días del primer tratamiento	% de eficacia tras 5 días del primer tratamiento	Nº de larvas tras 3 días del segundo tratamiento	% de eficacia tras 3 días del segundo tratamiento
Composición 1	0.62	95	16.70	52	2.79	84
Trebon	3.55	72	13.08	62	4.34	75
Control sin tratar	12.58	-	34.56	-	17.14	-

- 35 El producto objeto de la presente invención muestra una actividad inicial superior insecticida en comparación con la formulación comercial tal como resulta de los valores relacionados en la columna 2 y en la columna 6.

Ejemplo 15

- 40 El ejemplo relacionado debajo se refiere a un ensayo de campo llevado a cabo empleando la formulación del ejemplo 1 diluida en agua al 0, 1% en peso para evaluar su eficacia insecticida contra *Cydia funebrana* (primera generación de larvas) sobre ciruela en comparación con ciruelas tratadas con el producto comercial Trebon, siendo igual la proporción aplicada de producto insecticida.

- 45 El ensayo de campo se llevó a cabo en Riolo Terme (RA) Italia sobre ciruelas, variedad President, plantadas en 1991, de 2, 5 m de altura, agrupadas en doce parcelas de 84, 4 m² de superficie y conteniendo cuatro plantas por

parcela. Cuatro parcelas fueron tratadas con la formulación diluida del ejemplo 1 y otras cuatro parcelas fueron tratadas con la formulación comercial Trebon®, aplicando una dosificación de 140 g/ha de Etofenprox.

El vuelo de los adultos de la *Cydia funebrana* en el lugar de experimentación ha sido supervisado empleando trampas de feromonas, mientras que los huevos y sus pollos se han revisado periódicamente de forma directa en los frutos.

Los tratamientos de las plantas se iniciaron después de haber encontrado huevos y el registro se ha efectuado antes del inicio de la segunda generación.

Se recolectaron 100 frutos aleatoriamente de cada parcela y se registró el número de agujeros.

En la siguiente tabla, los valores porcentuales de los frutos dañados se relacionan, en lo que respecta a:

- composición 1

- producto comercial (Trebon®)

- control sin tratar

	Frutos dañados (%)	Eficacia (%)
Composición 1	1.25	80.29
Producto comercial	2.63	57.24
Control sin tratar	6.50	-

La composición 1 muestra unos mejores efectos y estadísticamente significativos comparados con el control sin tratar y un resultado ligeramente mejor comparado con el correspondiente del producto comercial.

	Nº de larvas tras 1 día del primer tratamiento	% de eficacia tras 1 día del primer tratamiento	Nº de larvas tras 5 días del primer tratamiento	% de eficacia tras 5 días del primer tratamiento	Nº de larvas tras 3 días del segundo tratamiento	% de eficacia tras 3 días del segundo tratamiento
Composición 1	0.62	95	16.70	52	2.79	84
Trebon	3.55	72	13.08	62	4.34	75
Control sin tratar	12.58	-	34.56	-	17.14	-

El producto objeto de la presente invención muestra una actividad inicial superior insecticida en comparación con la formulación comercial tal como resulta de los valores relacionados en la columna 2 y en la columna 6.

Ejemplo 15

El ejemplo relacionado debajo se refiere a un ensayo de campo llevado a cabo empleando la formulación del ejemplo 1 diluida en agua al 0, 1% en peso para evaluar su eficacia insecticida contra *Cydia funebrana* (primera generación de larvas) sobre ciruela en comparación con ciruelas tratadas con el producto comercial Trebon, siendo igual la proporción aplicada de producto insecticida.

El ensayo de campo se llevó a cabo en Riolo Terme (RA) Italia sobre ciruelas, variedad President, plantadas en 1991, de 2, 5 m de altura, agrupadas en doce parcelas de 84, 4 m² de superficie y conteniendo cuatro plantas por parcela. Cuatro parcelas fueron tratadas con la formulación diluida del ejemplo 1 y otras cuatro parcelas fueron tratadas con la formulación comercial Trebon®, aplicando una dosificación de 140 g/ha de Etofenprox.

El vuelo de los adultos de la *Cydia funebrana* en el lugar de experimentación ha sido supervisado empleando trampas de feromonas, mientras que los huevos y sus pollos se han revisado periódicamente de forma directa en los frutos.

Los tratamientos de las plantas se iniciaron después de haber encontrado huevos y el registro se ha efectuado antes del inicio de la segunda generación.

Se recolectaron 100 frutos aleatoriamente de cada parcela y se registró el número de agujeros.

En la siguiente tabla, los valores porcentuales de los frutos dañados se relacionan, en lo que respecta a:

- composición 1

- producto comercial (Trebon®)

5 - control sin tratar

	Frutos dañados (%)	Eficacia (%)
Composición 1	1.25	80.29
Producto comercial	2.63	57.24
Control sin tratar	6.50	-

10 La composición 1 muestra unos mejores efectos y estadísticamente significativos comparados con el control sin tratar y un resultado ligeramente mejor comparado con el correspondiente del producto comercial.

REIVINDICACIONES

1. Microemulsiones concentradas que comprenden:

- 5 1) de 10-25 partes en peso, preferentemente de 12-20 partes en peso, de un pesticida estable en agua, presentando una solubilidad en agua, a 20°C, inferior al 1% en peso, con un punto de fusión desde 10°C a 60°C;
- 10 2) de 8-25 partes en peso de uno o más disolventes conteniendo átomos de oxígeno, con un punto de inflamación > 60°C, solubilidad en agua a 20°C inferior a 5% en peso, parámetro de solubilidad Hildebrand en la gama de 16-21 MPa^{1/2};
- 3) de 10-20 partes en peso, preferentemente de 12-18 partes en peso, de un poliol soluble en agua a 20°C;
- 15 4) de 10-25 partes en peso, preferentemente de 12-20 partes en peso, de uno o más tensioactivos no iónicos con un valor HLB (equilibrio hidrofílico/lipofílico) desde 9 a 15, preferentemente entre 10 y 13;
- 5) de 2-10 partes en peso, preferentemente de 4-8 partes en peso, de uno o más tensioactivos aniónicos;
- 20 6) de 20-40 partes en peso, preferentemente de 25-35 partes en peso, de agua;
- en donde
- la suma de las cantidades e los componentes 1), 2), 3), 4), 5), 6), es 100 partes en peso;
- 25 - la relación en peso entre la cantidad de disolvente 2) y el principio activo 1) alcanza desde 0.8:1 hasta 1.5:1;
- la relación en peso entre la suma de las cantidades de los tensioactivos 4) y 5) y la cantidad de pesticida para la cosecha 1) está dentro de la gama de 0.5:1-3:1, preferentemente 1:1-2:1;
- 30 - la relación en peso entre 4) y 5) alcanza desde 1:1 a 4:1.

2. Microemulsiones según la reivindicación 1, en donde el producto protector de la planta se selecciona entre, herbicidas, fungicidas e insecticidas.

35 3. Microemulsiones según la reivindicación 2, en donde los herbicidas se seleccionan entre:

- herbicidas de la clase de cloroacetamidas o cloroacetanilidas;
- 40 - herbicidas de la clase dinitroanilina;
- herbicidas de la clase isoxaazolidinona;
- herbicidas de la clase hidroxibenzonitrilo
- 45 - herbicidas de la clase ácido ariloxialcanoico.

Los fungicidas se seleccionan entre:

- 50 - la clase de los triazoles;

Los insecticidas se seleccionan entre las clases:

- clase piretroide no esterificado
- 55 - clase fosfoorgánica.

4. Microemulsiones según la reivindicación 3, en donde los herbicidas de las clases cloroacetamida o cloro acetanilida se seleccionan entre, Alaclor, Propisoclor, Acetoclor; los herbicidas de la clase dinitroanilina se seleccionan entre Pendimetalina, Trifluralina; los herbicidas de la clase isoxaazolidinona se seleccionan entre las Clomazonas; los herbicidas de la clase hidroxibenzonitrilo se seleccionan entre los octanoatos de bromoxinil; los herbicidas de la clase de los ácidos ariloxialcanoico se seleccionan entre MCPA-tioetil; los fungicidas de la clase triazol se seleccionan entre Tetraconazol, Penconazol; los insecticidas de la clase piretroide no esterificado es el Etofenprox; los insecticidas de clase fosfoorgánica se seleccionan entre Clorpirifos, Metidati6n.

5. Microemulsiones según las reivindicaciones 3 - 4 en donde el producto protector de la planta 1) se selecciona entre, 2, 6-dinitro-3, 4-xilidina de N- (1-etilopropilo) , p-toluidina α , α , α , -trifluoro-2, 6-dinitro-N, N-dipropilo y éter 2-4 (4-etoxifenilo) -2-metilpropilo 3 fenoxibencilo (Etofenprox) .
- 5 6. Microemulsiones según las reivindicaciones de la 1 - 5, en donde el disolvente 2 se selecciona entre acetales, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos con el alquilo comprendido entre C4- C10; ésteres alquílicos de ácidos bicarboxílicos, o mezclas de ellos, alcoholes.
- 10 7. Microemulsiones según la reivindicación 6, en donde el disolvente 2) se selecciona entre, heptil acetato, dibutoximetano y ésteres de dimetilo o bien ácido glutárico, succínico y adípico.
8. Microemulsiones según las reivindicaciones la 1 - 7 en donde el poliol 3) se selecciona entre el etilenglicol, propilenglicol, glicerol, pero preferentemente propilenglicol.
- 15 9. Microemulsiones según las reivindicaciones desde la 1 - 8, en donde los tensioactivos 4) se seleccionan del grupo formado por, los alcoholes grasos polietoxilados, aceite de ricino polietoxilado, distirilfenoles polietoxilados, tristirilfenoles polietoxilados, ésteres de sorbitán polietoxilados, alquil poliglucósidos, alcoholes alifáticos polietoxilados-polipropoxilados.
- 20 10. Microemulsiones según la reivindicación 9, en donde los tensioactivos 4) se seleccionan entre el aceite de ricino polietoxilado teniendo un grado de etoxilación dentro de la gama 15-40, preferentemente de 25 a 35; distirilfenoles polietoxilados con un grado de etoxilación dentro de la gama de 15 a 25, preferentemente de 15 a 20; tristirilfenoles polietoxilados con un grado de etoxilación dentro de la gama de 15 a 40, preferentemente de 16 a 25, o mezclas de ellos.
- 25 11. Microemulsiones según las reivindicaciones 1 - 10 en donde los tensioactivos aniónicos5) se seleccionan entre el sulfonato de alquil benceno, los sulfatos de alquilo, tristirilfenoles fosforilados, tristirilfenoles sulfatados polietoxilados, preferentemente el sulfonato cálcico de dodecibenceno.
- 30 12. Procedimiento para la preparación de microemulsiones según las reivindicaciones 1 – 11 que comprende la dilución del pesticida 1), calentado opcionalmente a una temperatura de 40°C – 50°C para licuarlo, en un disolvente 2) bajo agitación media, la adición bajo agitación de los tensioactivos 4), 5) y el poliol 3) y finalmente del agua manteniendo todo el conjunto bajo agitación hasta obtener una dispersión perfectamente homogénea y macroscópicamente límpida.
- 35 13. Uso de las microemulsiones de las reivindicaciones 1 – 11 para el control de plagas agronómicamente remarcables, que comprende la dilución de dichas microemulsiones en agua, en cantidades en el intervalo de 0.05 - 2,5% en peso y pulverizando directamente dicha mezcla sobre las cosechas.