



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 660**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/10** (2006.01)

**A01N 25/04** (2006.01)

**A01N 25/30** (2006.01)

**A01N 47/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04790621 .9**

96 Fecha de presentación : **19.10.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1681923**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

54 Título: **Formulaciones de sustancia activa que contienen copolímeros con ácido sulfónico y acrilato de fenoxietilo.**

30 Prioridad: **30.10.2003 DE 103 51 004**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.09.2011**

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

72 Inventor/es: **Koltzenburg, Sebastian;**  
**Lehmann, Stephan;**  
**Steinmetz, Bernhard;**  
**Schrof, Wolfgang;**  
**Hadeler, Joachim;**  
**Mayer, Winfried;**  
**Bratz, Matthias y**  
**Goedel, Werner A.**

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

Formulaciones de sustancia activa que contienen copolímeros con ácido sulfónico y acrilato de fenoxietilo

Son objeto de la presente invención formulaciones de sustancia activa que contienen, además de una sustancia activa, al menos un copolímero radical aleatorio que como monómeros bloques de construcción contiene al menos un ácido sulfónico insaturado olefínicamente i o una sal del mismo o una mezcla de ácido y sal, acrilato de fenoxietilo ii y opcionalmente otros aditivos. La invención se refiere además a un proceso para preparar formulaciones de sustancia activa, dispersiones que se preparan re-dispersando estas formulaciones de sustancia activa en sistemas acuosos, así como el uso de estas formulaciones de sustancia activa.

Muchas sustancias activas se suministran de manera ideal en forma de sistemas acuosos, Esto dificulta naturalmente una aplicación efectiva de sustancias activas insolubles en agua o solo poco solubles en agua puesto que la biodisponibilidad, y con esto la actividad biológica, son bajas. Muchas sustancias activas, ante todo en el sector del agro y de farmacia, son de naturaleza hidrófuga y por eso están sujetas al problema de aplicación mencionado.

Se sabe que la solubilidad, la capacidad de dispersarse y la biodisponibilidad de partículas de sustancia activa pueden elevarse aumentando la superficie de las partículas, es decir disminuyendo el tamaño de las partículas. Por ejemplo, se simplifica la penetración de membranas biológicas en el caso de tamaños más pequeños de partícula.

Esto significa simultáneamente que frente a la aplicación de la sustancia activa en forma de partículas más grandes, las cantidades de sustancia activa, necesarias para lograr el mismo efecto, son más pequeñas al usar partículas en el rango de tamaños de un micrómetro y menos.

Para estabilizar sistemas de nanopartículas muchas veces se emplean sustancias tensioactivas que inhiben el crecimiento de cristales y la aglomeración. Estabilizantes típicos son tensioactivos de bajo peso molecular u oligómeros que conducen a la formación de micelas. Lo desventajoso es frecuentemente el bajo contenido de sustancia activa.

Pero adyuvantes de alto peso molecular, como por ejemplo coloides, polímeros anfílicos y espesantes también dan la posibilidad de estabilizar las partículas de compuesto activo en una dimensión más pequeña.

Mientras que los coloides nombrados previamente estabilizan las partículas contra la aglomeración revistiendo la superficie y llevando a una interacción electrostática y/o estérica repulsiva entre las partículas, los espesantes estabilizan cinéticamente disminuyendo la difusión y con esto la velocidad de colisión entre las partículas.

WO 97/13503 divulga un método para preparar nanopartículas en el que se ponen en contacto en solución un agente y una matriz, para después constituirse, en un paso de secado por aspersión, como polvo nanocompuesto que puede redispersarse. Las nanopartículas generadas de esta manera son menores que 5000 nm, particularmente se prefiere que sean menores que 250 nm. Como aplicaciones posibles, además de los productos terapéuticos y de diagnóstico, también se nombran pesticidas.

Como materiales de matriz se nombran carbohidratos, proteínas, sales inorgánicas, resinas o lípidos, en cuyo caso en calidad de resinas se nombran gelatinas, almidones, polivinilpirrolidona, arabinogalactano, alcohol polivinílico, poli(ácido acrílico), polietileno, polimetacrilatos, poliamida, poli(etilen-co-acetato de vinil) y goma-laca, como carbohidratos se mencionan se nombran celulosas. Para redispersar se requiere adicionar otros componentes como estabilizantes y surfactantes.

EP-A 0 275 796 divulga un método para preparar sistemas que puedan dispersarse de manera coloidal mediante la formación de nanopartículas esféricas. El método comprende disolver un primer componente A en un solvente o mezcla de solventes, en cuyo caso se adicionan opcionalmente sustancias tensioactivas, y sumiistrar un segundo solvente o mezcla de solventes, en cuyo caso el segundo solvente, o la mezcla de solventes, no disuelven el componente A. Aquí, al segundo solvente, o mezcla de solventes, se adicionan opcionalmente sustancias tensioactivas y el segundo solvente/mezcla de solventes es miscible en cada proporción con el solvente/mezcla de solventes del componente A. Al mezclar la solución de los componentes con el segundo solvente/mezcla de solventes en una cámara de mezcla con control de mezclado y tiempo de residencia (micronización) se forman nanopartículas que son más pequeñas que 500 nm. Como posibles componentes A se nombran polímeros, grasas, ésteres de ácidos grasos, sustancias activas biológicamente, pigmentos, lubricantes o colorantes.

WO 98/16105 divulga productos sólidos para la protección vegetal que se componen esencialmente de una o de varias sustancias activas protectoras de vegetales, sólidas de por sí, preponderantemente amorfas, con una solubilidad en agua de menos de 500 mg/l a 25°C y con una capa de envoltura que circunda las sustancias activas. La preparación del producto se efectúa de tal manera que se mezcla una formulación líquida de la sustancia activa para protección vegetal con una formulación líquida de un material para envoltura y se seca la sustancia activa protectora de vegetales envuelto de esta manera. Los solventes preferidos son volátiles, miscibles con agua. Las nanopartículas secas pueden redispersarse en medios acuosos, los tamaños de partículas son de 0,1 a 0,8

micrómetros. Como materiales para la capa de envoltura son adecuados coloides poliméricos tensioactivos o surfactantes o compuestos oligoméricos, anfífilicos o mezclas de los mismos. Se usan preferiblemente biopolímeros y biopolímeros modificados. También son adecuados los polímeros sintéticos aniónicos o neutrales, por ejemplo alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona y poli(ácido acrílico). WO 03/039249 se refiere a una formulación sólida para protección de vegetales a partir de un agente protector de vegetales y un copolímero radical aleatorio, el cual contiene al menos un monómero hidrofílico y uno hidrófugo como unidades polimerizadas y opcionalmente otros aditivos. En la dispersión acuosa descrita se encuentran al menos 50% de las partículas dispersadas en un estado amorfo, según rayos X. Como monómeros hidrófilos se emplean compuestos procatiónicos que contienen nitrógeno (met)acrilamidas aminoalquilo-sustituidas.

- 10 EP-A 0 875 143 divulga composiciones pesticidas con 0,01 a 40 % en peso de fracción polimérica en los que al menos uno de los componentes es un polímero que disminuye la cristalización de la sustancia activa pesticida de la composición.

Los polímeros pueden tener carácter lipofílico o carácter tanto lipofílico como también hidrofílico. El carácter hidrofílico se determina por las unidades monoméricas que se seleccionan entre ésteres alquílicos sustituidos, alquiltioésteres y mono o dialquilamidas, monómeros insaturados monoetilénicamente tales como ácido acrílico, metacrílico, fumárico, maléico e itacónico, ésteres de vinilo sustituidos o sin sustituir de carboxilatos de C1-C4, ésteres cíclicos, amidas y heterociclos y aminas vinilsustituidas.

El carácter lipofílico se confiere a los polímeros mediante monómeros etilénicamente insaturados como ésteres alquílicos de cadena larga y alquilamidas mono- o disustituidas del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido maléico o ácido itacónico, mediante  $\alpha$ -olefinas o ésteres de alcohol vinílico, vinilhaluros, vinilnitrilos y vinilcarboxilatos.

WO 02/082900 describe suspensiones acuosas de nanopartículas. Las nanopartículas se estructuran de un compuesto con al menos una unidad hidrófuga y al menos una hidrófila y al menos un 50 por ciento en peso de una sustancia orgánica, agroquímica, insoluble en agua, por 100 partes del compuesto anfífilico. Como intermediarios de fases se divulgan copolímeros dibloques anfífilicos.

DE-A 10151392 describe formulaciones pulverulentas de sustancia activa que se componen de una sustancia activa biológica, un agente de dispersión, alcohol polivinílico y opcionalmente aditivos. Aquí se suspenden la sustancia activa y el agente de dispersión en fase acuosa y se calienta hasta fundirse, se forma una emulsión. Esta emulsión se homogeniza con un dispersor de chorro y luego se enfría rápidamente hasta que la masa fundida dispersada se solidifica. La dispersión finamente dividida se mezcla luego con solución acuosa de alcohol polivinílico, mediante lo cual se forma una película de alcohol polivinílico que envuelve las partículas de dispersión.

EP-A 0875 142 divulga dispersiones de sustancias activas para la protección de vegetales en aceites agrícolas y un método para la producción de estas dispersiones. El tamaño de las partículas dispersadas se encuentra entre 0.5 y 10 micrómetros. Los polímeros que se emplean para la dispersión de las sustancias activas se componen de 2.5 a 35 % en peso de monómeros polares. Como monómeros polares se usan monómeros que tienen grupos hidroxilo, de ácido carboxílico y nitrógeno. Monómeros preferidos son (met)acrilatos de cadena larga y como monómero polar dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPA-MA).

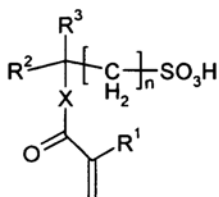
US 4,512,969 divulga una composición que contiene una fase acuosa y partículas poliméricas que se cargan con un pesticida hidrófugo que difícilmente se disuelve en agua y se distribuye en las partículas poliméricas.

- 40 El objetivo de la presente invención fue suministrar nuevas posibilidades de formulación de sustancias activas, principalmente de nano-dispersión de sustancias activas que se disuelven con dificultad en agua en medio acuoso.

La presente invención se refiere a formulaciones de sustancias activas que contienen

a) al menos una sustancia activa,

- 45 b) al menos un copolímero radical aleatorio que como monómeros contiene al menos un ácido sulfónico insaturado olefinicamente de la fórmula I



donde X significa oxígeno o NR<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> significa hidrógeno o metilo, n puede asumir un valor de 0 a 10 y

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> independientemente uno de otro significan alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, R<sub>5</sub> significa hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, en cuyo caso los residuos arilo pueden estar sustituidos, y los ácidos sulfónicos olefinicamente insaturados pueden presentarse en forma de ácido o de sal o como mezcla de la forma ácido o de sal, acrilato de fenoxietilo y opcionalmente otros monómeros insaturados olefinicamente de la fórmula IIb



donde Y significa O o NR<sub>5</sub>, R<sub>10</sub> significa hidrógeno o metilo, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, en cuyo caso los residuos arilo pueden estar sustituidos, así como

c) opcionalmente otros aditivos

que pueden prepararse mediante un método, en el cual (i) se disuelven los componentes a) y b) y opcionalmente c) así como opcionalmente otros aditivos por separado unos de otros en los mismos o diferentes solventes orgánicos y se mezclan las soluciones unas con otras y opcionalmente, a continuación, el solvente se retira de manera usual en la mayor medida posible; o

(ii) se prepara una solución común de los componentes a) y b) y opcionalmente c), así como opcionalmente otros aditivos, cargando uno de los componentes disuelto en un solvente orgánico, se adicionan los otros componentes y se disuelven y, opcionalmente a continuación, el solvente se retira de manera usual en la mayor medida posible; o

(iii) los componentes b) y opcionalmente otros aditivos se llevan a solución acuosa, los componentes a) y opcionalmente c), así como opcionalmente otros aditivos, se disuelven en uno o más solventes orgánicos miscibles con agua, las soluciones de los componentes se mezclan unos con otras, mediante suministro de energía se obtiene la formulación de sustancia activa en forma dispersa y opcionalmente el solvente se retira a continuación de manera usual en la mayor medida posible.

Salas del ácido sulfónico de la fórmula I son preferiblemente sales de álcali o de amonio.

Como residuos de alquilo o en las combinaciones nombradas se consideran alquilos de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. Principalmente pueden nombrarse alquilos de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo, ciclohexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, decilo, isodecilo, undecilo, laurilo, tridecilo, miristilo, pentadecilo, cetilo, heptadecilo, estearilo.

Por residuos de arilo se entienden residuos de hidrocarburos aromáticos, mono- o polinucleares, opcionalmente sustituidos. Por ejemplo, pueden nombrarse fenilo, naftilo o fenilo sustituido por halógeno como flúor o cloro.

Alcoxi representa un residuo alquilo que está enlazado por un átomo de oxígeno (-O-) con el esqueleto.

Ariloxi representa un arilo que está enlazado por un átomo de oxígeno (-O-) al esqueleto.

Por ejemplo, alquilarilo representa tolilo, arilalquilo representa bencilo, alcoxialquilo representa etoxietilo, ariloxialquilo representa fenoxietilo, alcoxiarilo representa metoxifenilo, hidroxialquilo representa hidroxietilo, (di)alquilaminoalquilo representa dimetilaminopropilo.

Por un polímero denominado "radical" se entiende un polímero preparado mediante polimerización por radicales libres.

Por un copolímero denominado "aleatorio" se entiende un copolímero en el que la secuencia de monómeros se determina mediante los parámetros de copolimerización de los monómeros. Lo correspondiente es válido también para copolímeros que se componen de más de dos tipos de monómeros.

Este tipo de polímeros también se denomina como copolímeros estadísticos.

Los ácidos sulfónicos de la fórmula I pueden presentarse en forma de ácido o en forma de sal, o como mezcla de las formas ácida o salina. De manera representativa para todas estas formas se usa el término "ácido sulfónico".

Las sales del ácido sulfónico son sales de metale, principalmente sales de metal alcalino como sales de litio, de sodio o de potasio o sales de amonio.

En una forma particularmente preferida de realización el copolímero radical aleatorio de la invención se estructura de al menos un ácido sulfónico insaturado olefinicamente de la fórmula I y de acrilato de fenoxietilo.

En otra forma particularmente preferida de realización, el copolímero radical aleatorio contiene como monómeros a ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico y al menos un monómero olefinicamente insaturado de la fórmula II, donde Y significa oxígeno, R<sub>4</sub> significa hidrógeno y R<sub>6</sub> significa hidrógeno o alquilo.

Según esto, el copolímero radical aleatorio en esta forma particularmente preferida de realización contiene como monómeros ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico y al menos un éster del ácido acrílico.

Tales ésteres del ácido acrílico son, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-metilpropilo, acrilato de ter-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de undecilo, acrilato de laurilo, acrilato de tridecilo, acrilato de miristilo, acrilato de pentadecilo, acrilato de cetilo, acrilato de heptadecilo, acrilato de estearilo.

En una forma muy particularmente preferida de realización el copolímero radical aleatorio contiene como monómeros a ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, acrilato de fenoxietilo y al menos un éster del ácido acrílico.

En otra forma muy particularmente preferida de realización el copolímero radical aleatorio se estructura de los monómeros ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico y acrilato de fenoxietilo.

Las masas molares M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub> así como la heterogeneidad de los polímeros se determinan mediante cromatografía por exclusión de tamaño. Como material de calibración pueden usarse sales estándares de PMMA usuales en el comercio.

Según la invención, la fracción porcentual del ácido sulfónico insaturado olefinicamente, al menos uno, en la masa total de al menos un copolímero radical aleatorio es de 10 a 90, preferible 20 a 80 y particularmente preferible de 30 a 70 por ciento en peso.

Los copolímeros radicales aleatorios según la invención se sintetizan preferiblemente de manera usual mediante polimerización por radicales libres. Pero también pueden emplearse otros métodos radicales controlados para la polimerización. La polimerización se realiza en presencia de los monómeros y uno o varios iniciadores y puede realizarse con o sin solventes, en emulsión o en suspensión.

La polimerización puede realizarse como reacción por lotes, en procedimiento semicontinuo o continuo.

Los tiempos de reacción se encuentran en general en el rango entre 1 y 12 horas. El rango de temperaturas en el que se realizan las reacciones es en general de 20 a 200°C, preferiblemente de 40 a 120°C.

Como iniciador para la polimerización por radicales libres se emplean sustancias formadoras de radicales que son habituales. Se prefiere seleccionar el iniciador del grupo de los azocompuestos, de los compuestos peróxidos o de los compuestos hidroperóxidos. Por ejemplo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxisobutirato de ter-butilo, peróxido de caproilo, hidroperóxido de cumol, azobisisobutironitrilo o 2,2-azobis(2-metilbutan)nitrilo. Particularmente se prefiere azobisisobutironitrilo (AIBN).

La polimerización por radicales libres se realiza preferiblemente en solución. Los solventes son agua, alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, solventes dipolares-apróticos tales como, por ejemplo, DMF, DMSO o NMP, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, halogenados o no halogenados como, por ejemplo, hexano, clorobenceno, tolueno o benceno. Solventes preferidos son isopropanol, metanol, tolueno, DMF, NMP, DMSO y hexano, particularmente se prefiere DMF.

Según la invención, la proporción de las fracciones en peso de sustancia(s) activa(s) a copolímero(s) aleatorio(s) radicales se encuentra en el rango de 1:10 a 10:1, preferible en el rango de 1:4 a 4:1, particularmente preferible en el rango de 1:2 a 2:1.

Como sustancias activas en el sentido de la presente invención se consideran preferiblemente las sustancias activas que se disuelven difícilmente en agua, como compuestos activos biológica o farmacéuticamente, pero también sustancias de efecto que se disuelven difícilmente en agua, como colorantes, fragancias, aromas y sustancias activas y de efecto usados en la cosmetología. Que se disuelven difícilmente en agua significa una solubilidad en agua de menos de 1000 mg/l, preferible menos de 100 mg/l respectivamente a una temperatura de 20°C.

En las formulaciones según la invención pueden presentarse varias sustancias activas de estas, unas junto a otras.

La invención se refiere preferiblemente a la formulación de sustancias activas protectoras de vegetales, a la preparación de dispersiones de estas formulaciones protectoras de vegetales y productos y métodos para combatir plagas y desarrollo vegetal indeseado usando la formulación de protección vegetal según la invención.

Como sustancias activas para la protección vegetal han de nombrarse fungicidas, bactericidas, insecticidas, acaricidas, nematocidas, molusquicidas, herbicidas y reguladores de crecimiento de vegetales.

Sustancias activas preferidas para la protección de vegetales son herbicidas, acaricidas, insecticidas, nematocidas y fungicidas, los cuales se listan en la página [http://www.hclrss.demon.co.uk/index\\_cn\\_frame.html](http://www.hclrss.demon.co.uk/index_cn_frame.html) (Index of common names). Por ejemplo, han de nombrarse los siguientes herbicidas, acaricidas, insecticidas, nematocidas y fungicidas:

5 abamectin, acephato, acequinocyl, acetamiprid, acethion, acetochlor, acetoprole, acifluorfen, aclonifen, ACN, acrinathrin, acroleína, acrilonitrilos, acypetacs, alachlor, alanap, alanycarb, aldicarb, aldimorph, aldoxicarb, aldrin, allethrin, d-trans-allethrin, allidochlor, allosamidin, alloxidim, alcohol alílico, allyxcarb, alorac, alpha-cipermethrin, ametrídone, ametryn, ametryne, amibuzin, amicarbazona, amidithion, amidoflumet, amidosulfuron, aminocarb,

10 aminotriazol, amiprofos-metilo, amiton, amitraz, amitrole, sulfamatos de amonio, ampropilfos, AMS, anabasina, anilazina, anilofos, anisuron, arprocarb, óxido de arsénico, asulam, athidathion, atraton, atrazina, aureofungin, avermectin B1, azacanzol, azadirachtin, azafenidin, azamethiphos, azidithion, azimsulfuron, azinphosetil, azinphosmetil, aziprotryn, azithiram, azobenceno, azociclotin, azothoato, azoxistrobin, barban (= barbanate), hexafluorosilicato de bario, polisulfuro de bario, silicofluoruro de bario, barthrin, BCPC, beflubutamid, benalaxil,

15 benazolin, bendiocarb, bendióxido, benefin (= benfluralin), benfuracarb, benfuresato, benodanil, benomil, benoxafos, benquinox, bensulfuron, bensulida, bensultap, bentaluron, bentazon, benthicarb, benzadox, cloruros de benzalconio, benzamacril, benzamizol, benzamorf, hexacloruros de benceno, benzfendizona, benzipram, benzobiciclona, benzoepina, benzofenap, benzofluor, ácido benzohidroxámico, benzomato benzoximato (= benzoliprop), benzthiazuron, benzoato de bencilo, beta-cifluthrin, beta-cipermethrin, betoxazin, BHC, gamma-BHC,

20 bialaphos, bifenazato, bifenox, bifenthrin, bilanafos, binapacril, bioallethrin, bioetanomethrin, biopermethrin, bioresmethrin, bifenil, bispiribac, bistrifluron, bitertanol, bithionol, blasticidin-S, bórax, Bordeaux mixture (mezcla de Burdeos), BPPS, bromacilo, bromchlophos, bromfenvinfos, bromobonil, bromobutide, bromociclen, bromo-DDT, bromofenoxim, bromometano, bromophos, bromophos-etilo, bromopropilato, bromoxinil, brompirazona, bromuconazol, BRP, bufencarb, bupirimate, buprofezin, Burgundy mixture (mezcla de Borgoña), butacarb, butacloro,

25 butafenacilo, butam, butamifos, butathiofos, butenacolor, buthidazol, buthiobate, buthiuron, butocarboxim, butonato, butoxicarboxim, butralin, butroxidim, buturon, butilamina, butilato, butilcloroophos, ácido cacodílico (ácido dimetilarsínico), cadusafos, cafenstrol, caffeine (cafeína), arsenato de calcio, clorato de calcio, cianamida de calcio, polisulfuro de calcio, cambendiclor, camfeclor, captafol, captan, carbam, carbamorph, carbanolato carbaril, carbasulam, carbathion, carbendazim, carbetamida, carbofuran, disulfuro de carbono, carbono tetracoloruro, carbofenothion, carbophos, carbosulfan, carboxazol, carboxin, carfentrazona, carpropamida, cartap, carvone, CDAA, CDEA, CDEC, CEPC, cerenox, cevadilla, Cheshunt mixture, chinalphos, chinalphosmetil, chinomethionat, chlobenthiazone, chlometoxifen, cloro-IPC, chloramben, chloraniformetano, chloroanil, chloroanocril, chlorazifop,

30 chlorazine, chlorbenseide, chlorbiciclen, chlorbromuron, chlorbufam, chlordane, chlordecone, chlordimeform, chlorretoxifos, chloreturon, chlorfenac, chlorfenapir, chlorfenazol, chlorfenetol, chlorfenidim, chlorfenizon, chlorfenprop, chlorfenson, chlorfensulphide, chlorfenvinphos, chlorfenvinphos-metilo, chlorfluazuron, chlorflurazol, chlorflurecol, chlorflurenol, chloridazon, chlorimuron, chlorinate, chloromephos, chlorometoxinil, chloronitrofen, ácido cloroacético, chlorbenzilate, cloroformo, chlormebuform, chlormethiuron, chlorneb, chlorphos, chlorpicrin, chlorpon, chlorpropilate, chlorthalonil, chlorotoluron, chloroxifenidim (= chloroxuron), chloroxinil, chlorphoxim, chlorprazophos, chlorprocarb, chlorpropham, chlorpirifos, chlorpirifos-metilo, chlorquinox, chlorsulfuron, chlorthal, chlorthiamid,

35 chlorthiophos, chlortoluron, chlozolinat, chromafenozide, cinerin I, cinerin II, cinmetilin, cinosulfuron, cisanilide, cismethrin, cletodim, climbazol, clidinate, clodinafop, cloetocarb, clofentezine, clofop, clomazone, clomeprop, cloprop, cloproxidim, clopiralid, cloransulam, closantel, clothianidin, clotrimazol, CMA, CMMP, CMP, CMU, acetato de sodio, acetoarsenito de cobre, arsenato de cobre, carbonato de cobre, hidróxido de cobre, naftenato de sodio, oleato de cobre, oleato de cobre, oxicloloro de cobre, 8-quinolinato de cobre, silicato de cobre, sulfato de cobre básico, cromato de cobre y zinc, coumaphos, coumithoate, 4-CPA, 4-CPB, CPMF, 4-CPP, CPPC, cresol (= cresilic acid), crotamiton, crotoxifos, cruformate, cryolite, cufraneb, cumiluron, cuprobam, cuprous oxide, CVMP, cianatryn, cianazine, cianofenphos, cianophos, cianthoate, ciazofamid, ciclafuramid, ciclethrin, cicloate, cicloheximide, cicloprothrin, ciclosulfamuron, cicloxidim, ciflufenamid, ciflurid, cifluthrin, beta-cifluthrin, cihalofop, cihalothrin, gamma-cihalothrin, lambda-cihalothrin, cihexatin, cimoxanil, cipendazol, cipermethrin, alpha-cipermethrin, beta-

40 cipermethrin, theta-cipermethrin, zeta-cipermethrin, ciperquat, cifenothrin, ciprazine, ciprazol, ciprex, ciproconazol, ciprodinil, ciprofuram, cipromid, ciromazine, cithioate, 2,4-D, 3,4-DA, daimuron, dalapon, dazomet, 2,4-DB, 3,4-DB, DBCP, DCB, DCIP, DCPA (Estados Unidos), DCPA (Japón), DCU, DDD, DDPP, DDT, pp (pure)-DDT, DDVP, 2,4-DEB, debacarb, decafeutin, decarbofuran, ácido deshidoacético, deiquat, delacloro, delnav, deltamethrin, demephion, demephion-O, demephion-S, demeton, demeton-metilo, demeton-O, demeton-O-metilo, demeton-S, demeton-S-metilo, demeton-S-metilsulfona (= demeton-S-metilo sulfona), DEP, 2,4-DEP, depallethrine, derris, 2,4-DES, desmedipham, desmetryn (= desmetryne), diafenthion, dialifos, diallate, diamidafos, dianat, diazinon, dibrom, 1,2-dibromoethane, dicamba, dicapthon, dichlobenil, dichlofenthion, dichlofluanid, dichlone, dicloroalurea, diclorofenidim, dicloromate, o-dichlorobenzene, p-dichlorobenzene, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, dichlorofen, 1,2-dichloropropane, 1,3-dichloropropene, dichlorprop, dichlorprop-P, dichlorovos, dichlozoline, diclobutrazol, diclocimet, diclofop, diclomezine, dicloran, diclosulam, dicofol, dicresil, dicrotophos, dicril, diciclanil, dieldrin, dienochlor, diethamquat, diethyl, diethion, diethofencarb, dietil pirocarbonato, difenoconazol, difenopenten, difenoxuron, difenzoquat, diflubenzuron, diflufenican (= diflufenicanil), diflufenzopyr, diflumentorim, dilor, dimefox, dimefuron, dimehipo, dimepiperate, dimetan, dimetachlor, dimethametryn, dimethenamid, dimethenamid-P, dimethirimol, dimetamina, dimethomorph, dimethrin, dimetilvinphos, dimetilan, dimexano, dimidazon, dimoxystrobin,

dimpilate, dinex, diniconazol, diniconazole-M, dinitramina, dinobuton, dinocap, dinocap-4, dinocap-6, dinoceton, dinofenato, dinopenton, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinosulfon, dinotefuran, dinoterb, dinoterbon, diofenolan, dioxabenzofos, dioxacarb, dioxathion, difenamid, difenil sulfona, difenilamina, difenilsulfuro, dipropetryn, dipterex, dipiritiona, diquat, disugran, disul, disulfiram, disulfoton, ditalimfos, dithianon, dithicrofos, dithiometon, dithiopic, diuron, dixanthogen, DMPA, DNOC, dodemorph, dodicin, dodine, dofenapin, doguadine, doramectin (= 2,4-DP), 3,4-DP, DPC, drazoxolon, DSMA, d-trans-allethrin, dymron, EBEP, ecdysone (= ecdysterone), echlomezol, EDB, EDC, EDDP (= edifenfos), eglinazone, emamectin, EMPC, empenhrin, endosulfan, endothal (= endothall), endothion, endrin, ephirsulfonate, EPN, epofenonane, epoxiconazol, eprinomectin, epronaz, EPTC, erbon, esfenvalerate, ESP, esprocarb, etaconazol, etaphos, etem, ethaboxam, ethalfuralin, ethametsulfuron, ethidimuron, ethiofencarb, ethiolate, ethion, ethiprole, ethirimol, ethamina-metil, ethofumesate, ethoprop (= ethoprophos), ethoxyfen, ethoxyquin, ethoxysulfuron, etil pirofosfato, etilan (= etil-DDD), etileno dibromuro, etileno dicloruro, etileno óxido, etil formate, etilmercurio acetato, etilmercurio bromuro, etilmercurio cloruro, etilmercurio fosfato, etinofen, ETM, etnipromid, etobenzanid, etofenprox, etoxazol, etridiazol, etrimfos, EXD, famoxadone, famphur, fenac, fenamidone, fenaminosulf, fenamifos, fenapanil, fenarimol, fenasulam, fenazaflor, fenazaquin, fenbuconazol, fenbutatin óxido, fenclorfenos, flumetsulam, flumethrin, flumiclorac, flumioxazin, flumipropin, fluometuron, fluorbenside, fluoridamid, fluorocloridone, fluorodifen, fluoroglycofen, fluoroimide, fluoromidine, fluoronitrofen, fluothiuron, fluotrimazol, flupoxam, flupropacil, flupropionate, flupyrsulfuron, fluquinconazol, fluridone, flurochloridone, fluromidine, fluroxipir, flurtamone, flusilazol, flusulfamide, fluthiacet, flutolanil, flutriafol, fluvalinate, tau-fluvalinate, folpel (= folpet), fomesafen, fonofos, foramsulfuron, formaldehído, formetanate, formothion, formparanate, fosamina, fosetyl, fosmethilan, fospirate, fosthiacate, fosthietan, fthalide, fuberidazol, furalaxil, furametpyr, furathiocarb, furcarbanil, furconazol, furconazole-cis, furethrin, furmeciclox, furophanate, furiloxifen, gamma-BHC, gammacihalothrin, gamma-HCH, glufosinate, glyodin, glyphosate, griseofulvin, guanocetone (= guazatine), halacrinat, halfenprox, halofenozide, halosafen, halosulfuron, haloxidine, haloxifop, HCA, HCH, gamma-HCH, HEOD, heptachlor, heptenophos, heterophos, hexachlor (= hexachloran), hexachloroacetona, hexachlorobenceno, hexachlorobutadieno, hexaconazol, hexaflumuron, hexafluoramina, hexaflurate, hexazinone, hexilthiofos, hexithiazox, HHDN, hidrametilnon, hydrogen cyanide, hydroprene, hidroxiisoxazol, 8-hidroxiquinolina, sulfato, hymexazol, hyquinicarb, IBP, imazalil, imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapyr, imazaquin, imazethapyr, imazosulfuron, imibenconazol, imidacloprid, iminoctadine, imiprodin, indanofan, indoxacarb, iodobonil, iodofenfos, iodosulfuron, ioxinil, ipazine, IPC, ipconazol, iprofenos, iprodione, iprovalicarb, iprymidam, IPSP, IPX, isamidofos, isazofos, isobenzan, isocarbamid, isocil, i-sodrin, isofenfos, isomethiozin, isonoruron, isopolinate, isoprocab, isoprocil, isopropalin, isoprothiolane, isoproturon, isothiamina, isouron, isovalidone, isoxaben, isoxaclorotole, isoxaflutole, isoxapyrifop, isoxathion, isuron, ivermectin, jasmolin I, jasmolin II, jodfenfos, juvenil, hormona I, juvenil, hormona II, juvenil, hormona III, karbutilate, kasugamicin, kelevan, kinoprene, kresoxim-metil, lactofen, lambda-cihalothrin, arsenato de plomo, lenacil, leptophos, caliza azufrada, d-limoneno, lindano, linuron, lirimfos, lufenuron, lythidathion, M-74, M-81, MAA, malathion, maldison, malonoben, MAMA, mancozeb, mancozeb, maneb, mazidox, MCC, MCPA, MCPA-thioetil, MCPB, 2,4-MCPB, mebenil, mecarbam, mecarbinzid, mecarphon, mecoprop, mecoprop-P, medinoterb, mefenacet, mefluidide, menazon, MEP, mepanipirim, mephosfolan, mepronil, mercaptodimethur, mercaptophos, mercaptophos-teolovy, mercaptothion, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, mesoprazine, mesosulfuron, mesotrione, mesulphen, mesulfenfos, mesulfen, metalaxyl, metalaxyl-M, metam, metamidron, metaphos, metaxon, metazachlor, metazoxolon, metconazol, metflurazon, metabenzthiazuron, metacrifos, methalpropalin, metam, metamidophos, metasulfocarb, metazol, methfuroxam, methibenzuron, methidathion, methiobencarb, methiocarb, methiuron, metocrotophos, métholcarb, methometon, methomyl, metoprene, metoprotryn, metoprotryne, metoxichlor, 2-metoxietilmercurio, cloruro, metoxifenozide, bromuro de metilo, metilcloroformo, ácido metilditiocarbámico, metildymron, cloruro de metileno, metil isotiocianato, metil-mercaptopos, metilmercaptophos, óxido, metil-mercaptopos-teolovy, metilmercurio, benzamina, metilmercurio, diciandiamida, metil parathion, metilthiazothion, metiram, metobenzuron, metobromuron, metolachlor, S-metolachlor, metolcarb, metominostrobin, metosulam, metoxadiazona, metoxuron, metrafenone, metribuzin, metrifonate, metsulfovax, metsulfuron, mevinfos, mexacarbato, milbemectin, milneb, mipafox, MIPC, mirex, MNAF, molinate, monalide, monisouron, ácido monocloroacético, monocrotophos, monolinuron, monosulfiram, monuron, morfamquat, morphothion, MPMC, MSMA, MTMC, miclobutanil, myclozolin, nabam, naftalofos, naled, naftaleno, anhídrido del ácido naftálico, naphthalophos, naproanilide, napropamide, naptalam, natamicin, neburea, neburon, nendrin, niclorofos, niclofen, niclosamide, nicobifen, nicosulfuron, nicotina, nifluridide, nikkomicins, NIP, nipiraclofen, nitenpiram, nithiazine, nitrilin, nitrapiirin, nitrilacarb, nitrofen, nitrofluorfen, nitroestireno, nitrothal-isopropil, nobormide, norbormide, norea, norflurazon, noruron, novaluron, noviflumuron, NPA, nuarimol, OCH, octililnone, o-diclorobenceno, ofurace, ometamina, orbencarb, orthobencarb, ortho-diclorobenceno, oryzalin, ovatron, ovex, oxadiargil, oxadiazon, oxadixil, oxamyl, oxapirazon, oxasulfuron, oxaziclomefone, oxina-cobre, oxina-Cu, oxpoconazol, oxycarboxin, oxydemeton-metil, oxydeprofos, oxydisulfoton, oxyfluorfen, oxythioquinox, PAC, palléthrine, PAP, paradichlorobenceno, parafluron, paraquat, parathion, parathionmetil, Paris green, PCNB, PCP, p-diclorobenceno pebulato, pédinex, pefurazamina,

penconazol, pencicuron, pendimetalin, penfluron, penoxsulam, pentachlorofenol, pentanochlor, pentoxazone, perfluidone, permethrin, petoxamid, PHC, phénétacarbe, phenisopham, phenkapton, phenmedipham, phenmedipham-etil, phenobenzuron, phenothiol, phenothrin, phenthamina, fenilmercuriurea, fenilmercurio acetato, fenilmercurio cloruro, fenilmercurio nitrato, fenilmercurio salicilato, 2-fenilfenol, phorate, phosalone, phosdiphen, 5 phosfolan, phosmet, phosnichlor, phosphamide, phosphamidon, phosphine, phosphocarb, phoxim, phoxim-metil, phthalide, phthalophos, phthalthrin, picloram, picolinafen, picroxystrobin, piperophos, pirimetaphos, pirimicarb, pirimiphosetil, pirimiphos-metil, PMA, PMP, polycarbamate, polychlorcamfene, polyetoxiquinoline, polyoxins, polyoxorim, potasio arsenito, potasio cianato, potasio polisulfuro, potasio tiocyanato, prallethrin, precocene I, precocene II, precocene III, pretilacloro, primidophos, primisulfuron, probenazol, prochloraz, proclonol, prociazine, 10 procymidone, prodiamina, profenofos, profluazol, profluralin, profoxydim, proglazine, promacyl, promecarb, prometon, prometryn, prometryne, pronamide, propachlor, propafos, propamocarb, propanyl, propaphos, propaquizafop, propargite, propazine, propetamphos, propham, propiconazol, propineb, propisochlor, propoxur, propoxicarbazona, propizamide, prosulfalin, prosulfocarb, prosulfuron, prothidathion, prothiocarb, prothiofos, prothamina, protrifenbute, proxan, prymidophos, prynachlor, pydanon, pyracarbolid, pyraclofos, pyracilonil, 15 pyraclostrobin, pyraflufen, pyrazolate, pyrazolynate, pyrazon, pyrazophos, pyrazosulfuron, pyrazoxifen, pyrethrin, pyrethrin I, pyrethrin II, pyrethrins, pyribenzoxim, pyributicarb, pyriclor, pyridaben, pyridafol, pyridafenthion, pyridate, pyridinitril, pyrifeno, pyritidalid, pyrimetaphos, pyrimethanil, pyrimicarb, pyrimidifen, pyrimite, pyriminobac, pyrimiphos-etil, pyrimiphos- metil, pyriproxifen, pyriothiac, pyroquilon, pyroxychlor, pyroxyfur, quassia, quinacetol, quinalphos, quinalphos-metil, quinazamid, quinclorac, quiconazol, quinmerac, quinoclamina, quinomethionate, 20 quinonamid, quinothion, quinoxifen, quintiofos, quitozene, quizalofop, quizalofop-P, rabenzazol, raxoxanide, reglone, resmethrin, rhodetanil, rimsulfuron, rodetanil, ronnel, rotenone, ryania, sabadilla, salicilanilide, schradan, sebutilazine, sebumeton, selamectin, sesone, setoximid, sevin, siduron, silafluofen, silthiofame, silvex, simazine, simeconazol, simeton, simetryn, simetryne, SMA, sodio arsenito, sodio cloramina, sodio fluoruro, sodio hexafluorosilicato, sodio ortofenilfenóxido, sodio pentaclorofenato, sodio pentaclorofenóxido, sodio o-fenilfenóxido, sodio polisulfuro, sodio 25 silicofluoruro, disodio tetraborato, sodio tiocianato, solan, sophamide, spinosad, spirodiclofen, spiroxamina, stirofos, streptomycin, sulcofuron, sulcotrione, sulfallate, sulfentrazon, sulfiram, sulfuramid, sulfometuron, sulfosulfuron, sulfotep, sulfotepp, azufre, ácido sulfúrico, fluoruro de sulfurilo, sulglycapin, sulprofos, sultropen, swep, 2,4,5-T, tau-fluvalinate, tazimcarb, 2,4,5-TB, 2,3,6-TBA, TBTO, TBZ, TCA, TCBA, TCMTB, TCNB, TDE, tebuconazol, tebufenozide, tebufenpirad, tebupirimfos, tebutam, tebuthiuron, tecloftalam, tecnazene, tecoram, tedion, 30 teflubenzuron, tefluthrin, temephos, TEPP, tepraloximid, terallethrin, terbacil, terbucarb, terbucloro, terbufos, terbumeton, terbutilazina, terbutol, terbutryn, terbutryne, terraclor, tetracloroetane, tetraclorovinphos, tetraconazol, tetradifon, tetradisul, tetrafluron, tetramethrin, tetranactin, tetrasul, thenilcloro, theta-cipermethrin, thiabendazol, thiachlorid, thiadiazine, thiadifluor, thiametoxam, thiameturon, thiazafurion, thiazon, thiazopir, thicofos, thicofen, thidiazimin, thidiazuron, thifensulfuron, thifluzamide, thiobencarb, thiocarboxime, thioclorofenphim, thioclorofenphime, 35 thiociclam, thiodan, thiodicarb, thiofanocarb, thiofanox, thiomersal, thiometon, thionazin, thiophanate, thiophanate-etil, thiophanate-metil, thiophos, thioquinox, thiosultap, thiram, thiuram, thuringiensin, tiabendazol, tiocarbamil, tioclorim, tioximid, TMTD, tolclorfen-metil, tolilfluorid, tolfenpirad, tolilmercurio acetato, toxafene, 2,4,5-TP, 2,3,3-TPA, TPN, traloximid, tralometrin, d-trans-allevrin, transfluthrin, transpermethrin, triallate, triadimefon, triadimenol, triallate, triamiphos, triarathene, triarimol, triasulfuron, triazamate, triazbutil, triaziflam, triazophos, triazothion, 40 triazóxido, tribenuron, tributyltin óxido, tricamba, trichlamide, trichlorfon, trichlormetaphos-3, trichloronat, trichloronate, trichlorphon, triclopyr, tricyclazol, tricyclohexiltin, hidróxido, tridemorph, tridiphane, trietazine, trifenofos, trifloxystrobin, trifloxysulfuron, triflumizole, triflurimuron, trifluralin, triflusulfuron, trifop, trifopsime, triforine, trimeturon, trifeniltin, triprene, tripropindan, tritac, triticonazol, tritosulfuron, uniconazol-P, validamicin, vamidothion, vaniliprole, vernolate, vinclozolin, XMC, xylachlor, xlenols, xylilcarb, zarilamid, zeta-cypermethrin, zinc naftenato, 45 zineb, zolaprofos, zoxamide triclofenato, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropeno, 2-metoxietilmercurio cloruro, 2-fenilfenol, 2,3,3-TPA, 2,3,6-TBA, 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DEB, 2,4-DEP, 2,4-DP, 2,4-MCPB, 2,4,5-T, 2,4,5-TB, 2,4,5-TP, 3,4-DA, 3,4-DB, 3,4-DP, 4-CPA, 4-CPB, 4-CPP, 8-hidroxiquinolin sulfato.

Sustancias activas particularmente preferidas para la protección de vegetales son fungicidas como, por ejemplo

- Acilalaninas como benalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl,
- 50 • Derivados de amina como aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamin, tridemorph,
- Anilino pirimidinas como pyrimethanil, mepanipyrim o cyrodinyl,
- Antibióticos como cycloheximid, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polyoxin o estreptomycin,
- 55 • Azols como bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxyconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, myclobutanil, penconazol, propiconazol, procloroaz, prothioconazol, tebuconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol,
- Dicarboximidas como iprodion, myclozolin, procymidon, vinclozolin,
- Ditiocarbamatos como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, policarbamat, thiram, ziram, zineb,

- Compuestos heterocíclicos como anilazin, benomil, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, cyazofamid, dazomet, dithianon, famoxadon, fenamidon, fenarimol, fuberidazol, flutolanil, furametpyr, isoprothiolan, mepronil, nuarimol, probenazol, proquinazid, pyrifeno, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazol, thifluzamid, thiophanat-metil, tiadinil, tricyclazol, triforine,
- 5
- Fungicidas de cobre como caldo de Burdeos, acetato de cobre, cloruro de cobre, sulfato de cobre básico,
  - Derivados de nitrofenilo, como binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftal-isopropilo,
  - Fenilpirroles como fenpiclonil o fludioxonil,
  - Azufre
- 10
- Otros fungicidas como acibenzolar-S-metil, bentiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, ciflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezin, diclocyimet, dietofencarb, edifenphos, etaboxam, fenhexamid, fentin-acetato, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenon, pencycuron, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozone, zoxamid
  - Derivados de ácido sulfénico como captafol, captan, dichlofluanid, folpet, toliifluanid
  - Derivados de ácido cinámico y análogos como dimetomorph, flumetover o flumorph.
- 15
- Muy particularmente se prefieren las estrobilurinas como azoxistrobina, dimoxistrobina, fluoxastrobina, kresoximmethyl, metominostrobin, orysastrobin, picoxistrobin, piraclostrobina o trifloxistrobina, principalmente piraclostrobina.
- En las formulaciones según la invención pueden estar presentes, una junto a otras, varias sustancias activas para protección de vegetales – también para diferente indicación.
- 20
- Una formulación preferida para la protección de vegetales contiene como componente a. al menos una sustancia activa para la protección de vegetales seleccionada de la clase de los fungicidas.
- Particularmente se prefieren formulaciones de sustancia activa en las que la al menos una sustancia activa se selecciona del grupo de las estrobilurinas, principalmente se prefiere piraclostrobina.
- Además, particularmente se prefieren formulaciones de sustancia activa que como sustancia activa contienen mezclas de piraclostrobina con otras sustancias activas para la protección de vegetales. Tales componentes de la mezcla son:
- 25
- Acilalaninas como benalaxyl, metalaxyl, ofurace, oxadixyl,
  - Derivados de amina como aldimorph, dodine, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, iminoctadine, spiroxamin, tridemorph,
- 30
- Anilino pirimidinas como pyrimethanil, mepanipyrim o cyrodinyl,
  - Antibióticos como cycloheximid, griseofulvin, kasugamycin, natamycin, polioxin o streptomycin,
  - Azols como bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, myclobutanil, penconazol, propiconazol, prochloraz, prothioconazol, tebuconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol,
- 35
- Dicarboximidas como iprodion, myclozolin, procymidon, vinclozolin,
  - Ditiocarbamatos como ferbam, nabam, maneb, mancozeb, metam, metiram, propineb, polycarbamat, thiram, ziram, zineb,
- 40
- Compuestos heterocíclicos como anilazin, benomil, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, ciazofamid, dazomet, dithianon, famoxadon, fenamidon, fenarimol, fuberidazol, flutolanil, furametpyr, isoprothiolan, mepronil, nuarimol, probenazol, proquinazid, pyrifeno, pyroquilon, quinoxifen, silthiofam, thiabendazol, thifluzamid, thiophanat-metilo, tiadinil, tricyclazol, triforine,
  - Fungicidas de cobre como caldo de Burdeos, acetato de cobre, oxiclóruo de cobre, sulfato de cobre básico,
  - Derivados de nitrofenilo, como binapacril, dinocap, dinobuton, nitroftal-isopropilo,
  - Fenilpirroles como fenpiclonil o fludioxonil,
- 45
- Azufre
  - Otros fungicidas como acibenzolar-S-metilo, bentiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, ciflufenamid, cymoxanil, dazomet, diclomezin, diclocimet, dietofencarb, edifenphos, etaboxam, fenhexamid, fentin-acetato, fenoxanil, ferimzone, fluazinam, fosetyl, fosetyl-aluminio, iprovalicarb, hexaclorobenceno, metrafenon, pencycuron, propamocarb, ftalida, toloclofos-metilo, quintozone, zoxamid;

- Derivados de ácido sulfénico com captafol, captan, dichlofluanid, folpet, tolilfluanid
- Amidas de ácido cinámico y análogos como dimetomorph, flumetover o flumorph.

Componentes preferidos de la mezcla son metalaxyl, dodemorph, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, spiroxamin, tridemorph, pyrimethanil, cyrodinyl, bitertanol, bromoconazol, cyproconazol, difenoconazol, dinitroconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, imazalil, metconazol, myclobutanil, penconazol, propiconazol, prochloraz, prothioconazol, tebuconazol, triadimefon, triadimenol, triflumizol, triticonazol, iprodion, vinclozolin, maneb, mancozeb, metiram, thiram, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, cyazofamid, dithianon, famoxadon, fenamidon, fenarimol, flutolanil, quinoxifen, thiophanat-metilo, triforine, dinocap nitroftal-isopropilo, fenilpirroles como fencpiclonil o fludioxonil, acibenzolar-S-metilo, benthiavalicarb, carpropamid, chlorothalonil, ciflufenamid, cimoxanil, fenhexamid, fentin-acetato, fenoxanil, fluazinam, fosetyl, fosetyl-alumino, iprovalicarb, metrafenon, zoxamid, captan, folpet, dimetomorph, azoxistrobin, dimoxistrobin, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, orysastrobin, picoxistrobin o trifloxistrobin.

Componentes de la mezcla particularmente preferidos son metalaxyl, fenpropimorph, fenpropidin, guazatine, spiroxamin, pyrimethanil, cyrodinil, cyproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, metconazol, myclobutanil propiconazol, prochloraz, prothioconazol, tebuconazol, triticonazol, iprodion, vinclozolin, boscalid, carbendazim, carboxin, oxicarboxin, cyazofamid, dithianon, quinoxifen, thiophanat-metilo, dinocap, nitroftalisopropilo, fencpiclonil o fludioxonil, benthiavalicarb, carpropamid, fenhexamid, fenoxanil, fluazinam, iprovalicarb, metrafenon, zoxamid.

Dimetomorph, azoxistrobin, dimoxistrobin, fluoxastrobin, kresoxim-metilo, metominostrobin, orysastrobin, picoxistrobin o trifloxistrobin.

Componentes de mezcla muy particularmente preferidos son fenpropimorph, cyproconazol, difenoconazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquiconazol, flusilazol, hexaconazol, metconazol, myclobutanil propiconazol, prochloraz, prothioconazol, tebuconazol, triticonazol, boscalid, dithianon, quinoxifen, thiophanat-metilo, dinocap fencpiclonil o fludioxonil, benthiavalicarb, carpropamid, fenhexamid, fenoxanil, fluazinam iprovalicarb, metrafenon, zoxamid, dimetomorph, azoxistrobin, dimoxistrobin, fluoxastrobin, kresoximmetil, metominostrobin, orysastrobin, picoxistrobin o trifloxistrobin.

Las formulaciones de sustancia activa según la invención pueden contener diferentes cantidades y tipos de aditivos como, por ejemplo, solventes.

De esta manera, para la preparación de los polímeros radicales aleatorios y de las formulaciones de sustancia activa pueden emplearse, por ejemplo, solventes. En otra forma de realización de la invención, las formulaciones de sustancias activas según la invención también pueden presentarse en forma de una solución líquida. Solventes adecuados son alcoholes como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, solventes dipolar-apróticos como, por ejemplo, DMF, DMSO o NMP, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, halogenados o no halogenados como, por ejemplo, hexano, clorobenceno, tolueno o benceno. Según el tipo de la formulación deseada, los solventes también pueden retirarse en la mayor medida posible.

Retirar en la mayor medida posible significa que la fracción del solvente que queda en la formulación es menos del 10, preferible menos del 2 y principalmente menos de 0,5 por ciento en peso del total de la masa.

Por consiguiente, la invención también se refiere a formulaciones de sustancia activa en forma seca, sólida, es decir en forma libre de solvente en la mayor medida posible.

Las formulaciones de sustancia activa pueden presentarse en distintas formas macroscópicas. Como ejemplos de formas macroscópicas pueden nombrarse polvo secado por aspersión, material molido, granulado o película.

Los copolímeros radicales aleatorios contenidos en la formulación de sustancia activa de la invención son adecuados para dispersar la(s) sustancia(s) activa(s) contenidas en la formulación de sustancia activa de la invención en sistemas acuosos en forma de dispersiones de nanopartículas. Tales dispersiones de nanopartículas comprenden al menos una fase continua que es un sistema acuoso en la presente invención, y al menos una fase dispersada. Las dispersiones de nanopartículas pueden contener otros aditivos.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a dispersiones acuosas que contienen las formulaciones de sustancia activa de la invención, un sistema acuoso y opcionalmente otros aditivos.

Tales aditivos son agentes de dispersión, espesantes, antiespumantes, bactericidas y anticongelantes.

Por sistema acuoso se entiende agua pura o agua que contiene un sistema búfer o sales u otros aditivos como, por ejemplo, solventes miscibles con agua o mezclas de los mismos.

El valor de pH del sistema acuoso se encuentra en general en el rango de 2 a 13, preferible de 3 a 12, particularmente preferible de 4 a 10.

La invención también se refiere a métodos para la preparación de dispersiones acuosas que contienen las formulaciones de sustancia activa según la invención y opcionalmente otros aditivos, caracterizados porque las formulaciones de sustancia activa se ponen en contacto con un sistema acuoso y se dispersan de manera usual.

- 5 Una propiedad importante de las dispersiones de la invención es el tamaño promedio de partícula de las partículas dispersadas, determinado por la dispersión casi-elástica de la luz, el cual es menor que 1 micrómetro, preferible menor que 500 nanómetros, particularmente preferible menor que 100 nanómetros. En tal caso, por tamaño de partícula se entiende el diámetro de partículas determinado por medio de dispersión casi-elástica de la luz. El método de la dispersión casi-elástica de la luz por medio de óptica de fibra se conoce del estado de la técnica, por ejemplo, de H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 o H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429.

- 10 Como agentes dispersantes se emplean tensioactivos aniónicos y no iónicos. Tensioactivos aniónicos son sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de fenilo, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquiléter, sulfatos de alquilariléter, fosfatos de alquilpoliglicoléter, fosfatos de poliarilfeniléter, sulfosuccinatos de alquilo, sulfonatos de olefina, sulfonatos de parafina, sulfonatos de petróleo, tauridas, sarcosidas, ácidos grasos, ácidos alquilnaftalinsulfónicos, ácidos naftalinsulfónicos, ácidos ligninosulfónicos, productos de condensación de naftalina sulfonada con formaldehído o con formaldehído y fenol y opcionalmente urea así como productos de condensación de ácido fenolsulfónico, formaldehído y urea, lejía de lignina-sulfito y ligninsulfonatos, incluyendo sus sales de metal alcalino, alcalino térreo, amonio, y amina, alquilfosfatos y policarboxilatos, como por ejemplo poliacrilatos, copolímeros de anhídrido ácido maleico /copolímeros de olefina (por ejemplo, Sokalan® CP9, BASF).

- 20 Tensioactivos son, por ejemplo, alquilfenolalcoxilatos, alcoholalcoxilatos, aminoalcoxilatos grasos, ésteres de ácido graso polioxietilenglicerina, alcoxilatos de aceite de ricino, alcoxilatos de ácido graso, almidolalcoxilatos de ácido graso, polidietanolamidas de ácido graso, lanolinaetoxilados, ésteres poliglicólicos de ácido graso, isotridecylalcohol, amidas de ácido graso, metilcelulosa, ésteres de ácido graso, aceites de silicon, alquilpoliglicósidos, ésteres de ácido graso y glicerina, polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, éter alquílico de polietilenglicol, éter alquílico de polipropilenglicol, copolímeros en bloque de éteres de polietilenglicol-polipropilenglicol y sus mezclas.

Surfactantes no iónicos preferidos son copolímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, éteres alquílicos de polietilenglicol, éteres alquílico de polipropilenglicol, copolímeros en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol y sus mezclas.

- 30 En la dispersión según la invención que contiene la formulación de la sustancia activa y un sistema acuoso se emplean opcionalmente tensioactivos en calidad de aditivos. Tensioactivos adecuados son tensioactivos aniónicos y tensioactivos no iónicos, preferiblemente mezclas de ambos.

- 35 Aditivos que modifican la viscosidad (espesantes) adecuados para las dispersiones según la invención son compuestos que confieren a la formulación un comportamiento de flujo pseudoplástico, es decir alta viscosidad en estado de reposo y baja viscosidad en estado de movimiento. Aquí han de nombrarse, por ejemplo, polisacáridos o minerales laminados orgánicos como Xanthan Gum® (Kelzan® de la empresa Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) o Veegum® (empresa R.T. Vanderbilt) o Attaclay® (empresa Engelhardt), en cuyo caso se prefiere usar Xanthan-Gum®.

- 40 En calidad de antiespumantes adecuados para las dispersiones según la invención se toman en consideración, por ejemplo, emulsiones de silicona (como, por ejemplo, Silikon® SRE, empresa Wacker o Rhodorsil® de la empresa Rhodia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos, ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y sus mezclas.

- 45 Pueden adicionarse bactericidas para estabilizar las dispersiones según la invención. Bactericidas adecuados son, por ejemplo, Proxel® de la empresa ICI o Acticide® RS de la empresa Thor Chemie y Kathon® MK de la empresa Rohm & Haas.

Agentes anticongelantes adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol o glicerina.

- 50 Opcionalmente, las dispersiones según la invención pueden contener 1-5 % en peso de búfer respecto de la cantidad total de la formulación preparada para regular el valor de pH, en cuyo caso la cantidad y el tipo del búfer empleado depende de las propiedades químicas de la sustancia activa o de las sustancias activas. Ejemplos de búfer son sales alcalinas de ácidos débiles inorgánicos u orgánicos, como por ejemplo ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido oxálico y ácido succínico.

- 55 Las formulaciones de sustancia activa según la invención pueden prepararse mediante un método caracterizado, porque se disuelve (i) al menos una sustancia activa y al menos un copolímero radical aleatorio separados uno del otro, en solventes iguales o distintos, preferible miscibles entre sí y las soluciones obtenidas de esta manera se mezclan entre sí y opcionalmente se adicionan aditivos o (ii) se prepara una solución común cargando al menos una sustancia activa disuelta en un solvente y se adiciona al menos un copolímero radical aleatorio y opcionalmente

otros aditivos y se disuelven y a continuación se retira el o los solventes en la mayor medida posible de la manera usual.

Para retirar los solventes son adecuados métodos usuales como, por ejemplo, secamiento por aspersión, evaporación a presión disminuida, secamiento por congelamiento, evaporamiento a presión atmosférica opcionalmente a temperatura elevada. Los métodos adecuados para secar incluyen además liofilización o secamiento en un secador de lecho fluido. Por consiguiente se obtienen las formulaciones de sustancia activa según la invención en forma seca.

El copolímero se encuentra ya en un solvente dependiendo de la síntesis, de modo que preferiblemente se recurre a esta solución para mezclar con la sustancia activa o la solución de sustancia activa.

Por consiguiente, en un primer paso se mezclan entre sí soluciones separadas de al menos un copolímero radical aleatorio y de al menos una sustancia activa en solventes iguales o diferentes y opcionalmente se adicionan otros aditivos. La preparación de una solución del polímero no procede si la síntesis del polímero se realiza en un solvente y esta solución es adecuada para emplearse en el método para preparar la formulación según la invención.

En un segundo paso se retira(n) de manera adecuada el (los) solvente(s) mediante métodos adecuados en la mayor medida posible.

La formulación de sustancia activa según la invención puede prepararse además mediante un método caracterizado porque

(iii) al menos un copolímero radical aleatorio (componente b) se lleva a solución acuosa, se disuelve al menos una sustancia activa (componente a) en uno o varios solventes orgánicos que son miscibles con agua, se mezclan entre sí las soluciones de los componentes a y b, se agregan opcionalmente otros aditivos y se obtiene la formulación de sustancia activa en forma dispersada incorporando fuerzas de corte y a continuación se retiran de manera usual los solventes en la mayor medida posible.

Miscible con agua significa en este contexto que los solventes orgánicos son miscibles con agua sin separación de fases hasta en al menos 10 % en peso, preferible en 15 % en peso, particularmente preferible en 20 % en peso.

Si dependiendo de la síntesis ya existe una solución acuosa del polímero, entonces se recurre preferiblemente a esta solución para mezclar con la solución de sustancia activa.

En un primer paso se disuelven el o los polímeros radicales aleatorios y opcionalmente otros aditivos en un sistema acuoso, a no ser que se obtenga una solución acuosa así directamente del paso de síntesis del polímero. Además, la sustancia activa o las sustancias activas se disuelven en un solvente miscible con agua, adicionando opcionalmente otros aditivos.

Ambas soluciones se mezclan luego entre sí.

Para la obtención de partículas finas al mezclar las fases acuosa y orgánica es ventajoso un suministro de energía como, por ejemplo, la aplicación de fuerzas de corte agitando a alta frecuencia y alta amplitud o revolviendo a alta amplitud, aplicando turbina o usando una cámara de mezcla.

El mezclado puede efectuarse de manera y modo continuos o discontinuos. Se prefiere mezclado continuo.

La dispersión obtenida de esta manera puede liberarse de solventes de la manera usual tal como se ilustra arriba.

Solventes adecuados para realizar los procesos de producción de la formulación de sustancia activa según la invención son alcoholes alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol, 2-butanol, terbutanol, ésteres, cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutylcetona, acetales, éteres, éteres cíclicos como tetrahydrofurano, ácidos carboxílicos alifáticos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, amidas de ácido carboxílico N-sustituidas o N,N-disustituida como acetamida, ésteres de ácido carboxílico como, por ejemplo, de ácido acético y lactonas como, por ejemplo butirolactona, dimetilformamida (DMF) y dimetilpropionamida, clorohidrocarburos alifáticos y aromáticos como metilencloruro, cloroformo, 1,2-dicloroetano o clorobenceno, N-lactamas y mezclas de los solventes nombrados.

Solventes preferidos son metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, metilencloruro, cloroformo, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, acetona, metiletilcetona, metilisopropilcetona, metilisobutylcetona, tetrahydrofurano y mezclas de los solventes mencionados.

Solventes particularmente preferidos son metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y tetrahydrofurano.

Contenidos adecuados de sólido se encuentran en el rango de concentración de 0,5 a 30 por ciento en peso (% en peso), preferible entre 1 y 20 % en peso.

Las formulaciones de sustancia activa según la invención se encuentran presentes después de retirar el o los solventes en un estado seco.

Obviamente mediante el empleo de métodos conocidos por el experto en la materia y de aditivos usuales, las formulaciones de sustancia activa según la invención también pueden presentarse en forma de concentrados de suspensión o emulsión.

Las formulaciones de sustancia activa según la invención pueden contener aditivos.

Tales aditivos adecuados son conocidos para el experto en la materia. Estos pueden ser aditivos inertes como aceites de diversa procedencia (aceites minerales, aceites de alquitrán de hulla, aceites animales y vegetales), hidrocarburos alifáticos y aromáticos como naftalinas alquiladas, alcoholes como metanol, etanol, butanol, ciclohexanol, cetonas como ciclohexanona, solventes polares y aminas como N-metilpirrolidona.

Aditivos preferidos son estabilizantes y suavizantes.

Estabilizantes adecuados pueden ser componentes de bajo peso molecular como, por ejemplo, mono- y diglicéridos, ésteres de los monoglicéridos, alquilglucósidos, lecitina, derivados de ácido graso de urea y uretanos.

Suavizantes adecuados son sacarosa, glucosa, lactosa, fructosa, sorbitol, manitol o glicerina.

Otro objeto de la invención son formulaciones de sustancia activa que contienen piraclostrobina, en cuyo caso el diámetro promedio de partícula determinado mediante dispersión casi-elástica de la luz es de menos de 1 micrómetro, preferible menos de 300 nanómetros, particularmente preferible menos de 100 nanómetros.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero sin limitarla a los mismos:

#### **Ejemplo 1:**

Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico-co-fenoxietilacrilato-co-n-butilacrilato (proporción de peso 17/33/50)

13.6 g de fenoxietilacrilato, 26.4 g de n-butilacrilato, 40 g de ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y 2.4 g de Wako V60 (azobisisobutironitrilo) se disolvieron en 712 g de dimetilformamida (DMF). La muestra se gaseó con nitrógeno y se calentó a 95°C. Después de 4 horas revolviendo se adicionaron 0.8 g de Wako V60 en 7.2 g de DMF y se revolvió por 2 horas más.

#### **Ejemplo 2:**

Tamaños de partícula determinados por medio de dispersión casi-elástica de la luz de dispersiones de nanopartículas de formulaciones de sustancia activa con polímeros diferentes y proporciones diferentes entre polímero y sustancia activa.

Se midió después de 2 y después de 24 horas.

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico

PEA: fenoxietilacrilato

n-BA: n-butilacrilato

Las fracciones en peso de los monómeros empleados se indican, por ejemplo, por la sucesión de números 50/17/33, de tal modo que AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 ha de leerse como un polímero que se estructura de los monómeros ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico, fenoxietilacrilato y n-butilacrilato en proporción de peso de 50 a 17 a 33.

Tabla 1:

| Polímero               | Sustancia activa | Proporción en peso polímero : sustancia activa | Tamaño de partícula, 2 horas después de preparar la dispersión [nm] | Tamaño de partícula, 24 horas después de preparar la dispersión [nm] |
|------------------------|------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | Piraclostrobina  | 1:1                                            | 191,9                                                               | 180,7                                                                |
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | Piraclostrobina  | 0,5:1                                          | 125,8                                                               | 136,3                                                                |
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | Piraclostrobina  | 0,25:1                                         | 124,3                                                               | 146,6                                                                |

**Ejemplo 4:**

Masas molares de los copolímeros radicales aleatorios

Las masas molares de los polímeros se determinaron mediante cromatografía de exclusión de tamaños. Como sistema de calibración sirvieron muestras estándar de polimetilmetacrilato.

5 **Tabla 2**

| Polímero               | Promedio en número $M_n$ | Promedio en peso $M_w$ | $M_w/M_n$ |
|------------------------|--------------------------|------------------------|-----------|
| AMPS/PEA/n-BA 50/17/33 | 5100                     | 22500                  | 4.4       |

**Ejemplo 5:**

- 10 Acción fungicida de distintas formulaciones según la invención de piraclostrubina dependiendo de la concentración de sustancia activa aplicada. La determinación del cuadro del daño se efectuó en trigo de la especie Kanzler, el cual había sido infectado previamente con un hongo de la especie Puccinia recondita.

La columna "Formulación de sustancia activa" muestra la composición cualitativa y cuantitativa del copolímero radical aleatorio respectivo con el cual está presente la sustancia activa en la formulación. La proporción de peso polímero a sustancia activa para todas las formulaciones fue de 2 a 1.

La columna "Concentración" indica en qué concentración se aplicó la formulación de sustancia activa.

- 15 La columna "Evaluación" indica en una escala de 0 a 100 la infestación de hongo que queda después del tratamiento, en cuyo caso el número 100 significa completa infestación. El valor indicado es un valor promedio de tres valores individuales.

AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico

MA, EA, BA, PEA: metil-, etil-, butil-, fenoxietilacrilato

20 **Tabla 3**

| Formulación de sustancia activa        | Concentración [ppm] | Evaluación (promedio de mediciones) |
|----------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| AMPS/PEA/MA 33/17/50 + Piraclostrubina | 4                   | 0                                   |
|                                        | 2                   | 4                                   |
|                                        | 1                   | 22                                  |
|                                        | 0,5                 | 60                                  |
|                                        | 0,25                | 67                                  |
| AMPS/PEA/EA 33/50/17 + Piraclostrubina | 4                   | 1                                   |
|                                        | 2                   | 6                                   |
|                                        | 1                   | 17                                  |
|                                        | 0,5                 | 50                                  |
|                                        | 0,25                | 80                                  |
| AMPS/PEA 50/50 + Piraclostrubina       | 4                   | 1                                   |
|                                        | 2                   | 3                                   |
|                                        | 1                   | 27                                  |
|                                        | 0,5                 | 67                                  |
|                                        | 0,25                | 77                                  |
| AMPS/PEA/BA 50/17/33 + Piraclostrubina | 4                   | 6                                   |
|                                        | 2                   | 18                                  |
|                                        | 1                   | 37                                  |
|                                        | 0,5                 | 70                                  |
|                                        | 0,25                | 80                                  |

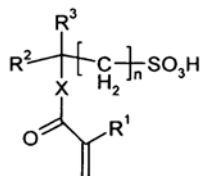
## REIVINDICACIONES

1. Formulación de sustancia activa que contiene

a) al menos una sustancia activa seleccionada del grupo de las sustancias protectoras de vegetales

b) al menos un copolímero radical aleatorio estructurado de los monómeros i), ii) y iii), en cuyo caso

5 i) es al menos un ácido sulfónico insaturado olefínicamente de la fórmula I



I

donde

n es 0 a 10

X es O o NR<sup>5</sup>

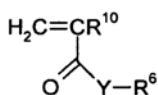
10 R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independientemente uno de otro son hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>

R<sup>5</sup> es hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, en cuyo caso los residuos de arilo pueden estar sustituidos o son sales de los mismos o mezclas de ácido y sales y

15 ii) fenoxietilacrilato,

iii) opcionalmente otros monómeros insaturados olefínicamente de la fórmula IIb



IIb

en cuyo caso

Y es O o NR<sup>5</sup>,

20 R<sup>10</sup> es hidrógeno o metilo,

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, aril-oxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo,

en cuyo caso los residuos arilo pueden estar sustituidos y

c) opcionalmente otros aditivos,

25 que puede prepararse mediante un método, caracterizada porque se disuelven (i) los componentes a) y b) y opcionalmente c) así como opcionalmente otros aditivos separados unos de otro en solventes iguales o diferentes y se mezclan las soluciones unas con otras y opcionalmente a continuación se retira el solvente de manera usual en la mayor medida posible; o

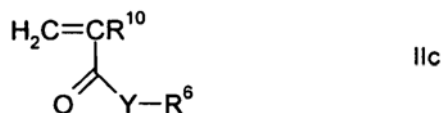
30 (ii) se prepara una solución conjunta de los componentes a) y b) y opcionalmente c) así como opcionalmente otros aditivos, cargando uno de los componentes disuelto en un solvente orgánico, adicionando los otros componentes y disolviendo y opcionalmente a continuación se retira el solvente de manera usual en la mayor medida posible; o

35 (iii) se lleva el componente b) así como opcionalmente otros aditivos a solución acuosa, los componentes a) y dado el caso c) y opcionalmente se disuelven otros aditivos en uno o varios solventes orgánicos miscibles con agua, se mezclan las soluciones de los componentes entre sí, mediante suministro de energía se obtiene la formulación de sustancia activa en forma dispersada y opcionalmente a continuación se retira el solvente de manera usual en la mayor medida posible.

**2.** Formulación de sustancia activa según la reivindicación 1, en cuyo caso el monómero i) es ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico o una sal del mismo o una mezcla de ácido y sal.

**3.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 o 2, en cuyo caso el al menos un copolímero radical aleatorio se estructura de

- 5 i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico o sales del mismo o una mezcla de ácido y sal del mismo  
ii) acrilato de fenoxietilo  
iii) al menos un monómero insaturado olefínicamente de la fórmula IIc



en cuyo caso

- 10 Y significa O

$\text{R}^{10}$  significa hidrógeno o metilo,

$\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  significan hidrógeno, alquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxialquilo, ariloxialquilo, alcoxiarilo, hidroxialquilo, (di)alquilaminoalquilo, (di)alquilaminoarilo, (di)arilaminoalquilo, alquilarilaminoalquilo, alquilarilaminoarilo, en cuyo caso los residuos de arilo pueden estar sustituidos.

- 15 **4.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso el al menos un copolímero radical aleatorio se compone de

- i) ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propansulfónico o sales del mismo o de una mezcla de ácido y sal y  
ii) acrilato de fenoxietilo.

- 20 **5.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso la fracción del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal en la masa total del copolímero es de 10 a 90 por ciento en peso.

**6.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 5, en cuyo caso la fracción del ácido sulfónico o de una sal del mismo o de una mezcla de ácido y sal en la masa total del copolímero es de 30 a 70 por ciento en peso.

**7.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso la proporción de las fracciones de peso de componente a) a componente b) se encuentra en el rango de 1:10 a 10:1.

- 25 **8.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 7, en cuyo caso la proporción de las fracciones en peso de componente a) a componente b) se encuentra en el rango de 1:4 a 4:1.

**9.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 8, en cuyo caso la proporción de las fracciones de componente a) a componente b) se encuentra en el rango de 1:2 a 2:1.

- 30 **10.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 9, en cuyo caso la al menos una sustancia activa se selecciona del grupo de las estrobilurinas.

**11.** Formulación de sustancia activa según la reivindicación 10, en cuyo caso la al menos una sustancia activa es una piraclostrobina.

**12.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 11 en forma sólida.

- 35 **13.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 11 en forma de una solución líquida que contiene opcionalmente otros aditivos.

**14.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 1 a 11 en forma de una dispersión acuosa que contiene opcionalmente otros aditivos.

**15.** Formulación de sustancia activa según la reivindicación 14, en cuyo caso el diámetro promedio de partícula determinado mediante dispersión casi-elástica de la luz es menor de 1 micrómetro.

- 40 **16.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 14 o 15, en cuyo caso el diámetro promedio de partícula determinado mediante dispersión casi-elástica de la luz es de menos de 300 nanómetros.

**17.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 14 a 16, en cuyo caso el diámetro promedio de partículas determinado mediante dispersión casi-elástica de luz es de menos de 100 nanómetros.

**18.** Formulación de sustancia activa según las reivindicaciones 14 a 16, caracterizada porque como sustancia activa se emplea piraclostrobina.

5    **19.** Método para la preparación de dispersiones acuosas caracterizado porque la formulación de sustancias activas según las reivindicaciones 1 a 18, opcionalmente adicionando uno o varios aditivos, se pone en contacto con un sistema acuoso y se dispersa de manera usual.

10    **20.** Método para combatir hongos dañinos caracterizado porque se tratan los hongos dañinos, su espacio vital o las plantas, superficies, materiales o espacios que se han de mantener libres de ellos con una cantidad efectiva de una formulación según las reivindicaciones 1 a 18.