

com

100

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RADICACIÓN EXPEDIENTE No 03-090727

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **553** DE

FECHA **30 DE JUNIO DE 2005** EL TERMINO HABIL EÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **27 DE SEPTIEMBRE DEL 2005**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI _____ NO **X**

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁷ : A01C 1/06	A1	(11) International Publication Number: WO 00/54568 (43) International Publication Date: 21 September 2000 (21.09.00) 2
(21) International Application Number: PCT/EP00/02170 (22) International Filing Date: 13 March 2000 (13.03.00) (30) Priority Data: 99105217.6 13 March 1999 (13.03.99) EP (71) Applicant (for all designated States except US): AVEN- TIS CROPS SCIENCE GMBH [DE/DE]; Brünningstrasse 50, D-65929 Frankfurt (DE). (72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only): KRETZSCHMAR, Gerhard [DE/DE]; Ulmenweg 10, D-65760 Eschborn (DE).	(81) Designated States: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, DZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.	
(54) Title: SEED TREATMENT COMPOSITION (57) Abstract An aqueous film forming seed treatment composition comprising a) 5–50 wt.-% of a film forming crosslinked proteinaceous material and b) 0.001–50 wt.-% of other active ingredients selected from the following group: pesticides, fertilisers, bioregulating additives, additives for increasing the fertiliser efficiency, plant productivity, growth and nutrient accumulation and adjuvants or any combination thereof.		

results. The crosslinking systems used preferably are water-based and commercially available. The film forming properties, drying characteristics and rheology of the dispersions, and the appearance and mechanical properties and water resistance of the seed coatings/dressings are very much influenced by the choice and amount of the crosslinking agent(s). For example, glyoxal, which is one of the less preferred crosslinking agents, gives slightly yellow or even dark brown films with increasing amount of this reagent, whereas the polyaziridines and the particularly preferred polyepoxides give bright colourless films regardless of the amount of reagent used. Surprisingly, the preferred polyaziridines and the polyepoxides, if used separately or in combination with each other or with other crosslinkers, considerably enhance the water resistance of the films.

Component (2): Auxiliary additives

In order to obtain the dispersible protein in aqueous medium, surface-active compounds, e.g. (sodium) dodecyl sulphate, and/or chaotropic agents such as urea, guanidine or guanidinium salts, calcium chloride and the like are used. Acids and or bases are usually required to properly adjust the pH value during the preparation of the dispersions and of the final formulation of the dispersions. In general, the use of volatile organic acids such as acetic acid, formic acid and volatile bases like ammonia is preferred, because non-volatile reagents are remaining as salts and may impart the water resistant properties of protein films. Plasticisers are polyols such as ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, di- and polyethylene glycols, di- and polypropylene glycols, 2-methyl-1,3-propanediol, sugar alcohols such as sorbitol, mannitol, xylitol, isosorbide etc., hydroxyl acids such as lactic acid, citric acid and gluconic acid, hydroxyl esters such as lactic and citric acid monoalkyl esters, sugars such as glucose, fructose, saccharose and xylose. The plasticisers are used in particular in amounts of about 5-50 wt.-% with respect to the dry protein weight, preferably in amounts of about 10-30 wt.-%, most preferably about 20 wt.-%.

Suitable continuous phases as carriers are water or other solvents or water/solvent mixtures used in the art which in general are compatible with the environment.

Preferably organic solvents like aromatic hydrocarbons (e.g. xylene, mixtures of substituted naphthalenes), phthalates (such as dibutyl phthalate or dioctyl phthalate), aliphatic hydrocarbons (cyclohexane or paraffins), alcohols and glycols and their ethers and esters (ethanol, ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl or monoethyl ether), ketones (cyclohexanone), strongly polar solvents (N-methyl-2-pyrroldione, dimethyl sulfoxide or dimethylformamide), as used in standard seed treatment formulations, are avoided and only water is the preferred continuous phase to be used.

Component (3): Ingredients of the category a)

The active ingredients of category a) can be used to inhibit or destroy the microorganisms which occur on plants or on parts of plants (the fruit, blossom, leaves, stems, tubers or roots) of different crops of useful plants to provide protection e.g. against fungus infections, phyto-pathogenic fungi which occur in the soil or plant pathogenic insects. The type of pathogen and plant determines the type of active ingredients to be used to prepare the compositions. The targeted pathogens include, but are not limited to phytopathogenic fungi like Ascomycetes (e.g. Venturia, Podosphaera, Erysiphe, Monilinia, Mycosphaerella, Uncinula); Basidiomycetes (e.g. Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia); Fungi imperfecti (e.g. Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia and Pseudocercospora herpotrichoides); Oomycetes (e.g. Phytophthora, Peronospora, Bremia, Pythium, Plasmopara), Gaeumannomyces graminis (take-all), Erysiphe graminis (mildew). A wide variety of fungicides is available like the azoles, e.g. fluquinconazole (Agrevo), cyproconazole (Novartis), triticonazole (Rhone-Poulenc), the phenylpyrroles, e.g. fenpiclonil or fludioxonil (both Novartis) and other structural types like capropamide, fluthiamide, spiroxamin, (all Bayer AG), and the strobilurines (BASF AG), e.g. azoxystrobin. The active ingredients available have different trade names, e.g. spiroxamin is Impulse® for

wheat, or capropamide is Win® for rice. Vitavax® contains carboxin and thiram to treat wheat, barley and oat seeds, Baytan R30® protects against septoria, mildew or take-all. Tebuconazole is the a. i. in Raxil® to protect wheat, barley and oats.

Further examples are given by the product providers, e.g. by the catalogue of

Gustavson Inc. (<http://www.gustafson.com/>). Treating seeds with systemic insecticides is useful to control insects which attack the plant at the seedling stage.

A wide variety of such agents is available, e.g. carbofuran, bendiocarb, lindane or imidacloprid. The active ingredients available have different trade names,

e.g. imidacloprid is contained in Gaucho® (Bayer AG) in particular to protect wheat,

corn and barley seeds. An alternative pesticide is Fipronil® (Rhone-Poulenc), the prototype for phenylpyrazole insecticides for instance for rice seed treatment.

The active ingredients of category a) may be pesticide mixtures with synergistically enhanced action, especially in the control and prevention of disease infestation on seeds and seedlings. Such mixtures comprise at least two active components (e.g. fungicides or insecticides). The synergistically enhanced action of mixtures provides lower disease infestation, lower doses of application, a longer duration of action and thus altogether increased crop yields not being expected from the sum of the actions of the individual components.

Examples for synergistic fungicidal mixtures are provided e.g. in WO 98/57543 (Novartis),

wherein suitable components may be

- fludioxonil (The Pesticide Manual, 10th. edition, 1994, 326);
- triticonazole (The Pesticide Manual, 10th. edition, 1994, 712);
- cyproconazole (The Pesticide Manual, 10th. edition, 1994, 183).
- cyprodinil (The Pesticide Manual, 10th. edition, 1994, 109).
- R-metalaxyl
- flutriafol.

Further examples are given in FR 275442 (Rhone-Poulenc) for synergistic fungicides containing strobilurine and azoxystrobin. An extensive list of seeds, and active ingredients with brand names and suppliers is given in WO 97/36471 (pages 6-11; Monsanto Company) which is incorporated herein as a reference.

5

Component (4): Ingredients of the category b)

Examples for fertilisers are the commercially available NPK-fertilisers. Micronutrients include e.g. calcium, magnesium, sulfur, manganese, zinc, copper, iron, boron.

Component (5): Ingredients of the category c)

10 Examples for bioregulating additives, see: Bioregulatoren für Pflanzen, Chemische Rundschau Nr.17, 18.9.1997, page 21. Other bioregulators for example are the brassinosteroids, cytokinines like kinetin or zeatin, the auxins like indolylacetic acid or indolylacetyl aspartate, the flavonoids and isoflavanoids like formononetin or diosmetin, the phytoalexins like glyceollin, phytoalexin-inducing oligosaccharides like
15 pectin, chitin, chitosan, polygalacturonic acid, oligogalacturonic acid, compounds like the gibberellins produced by rhizobial symbionts and endophytic microorganisms like *acetobacter diazotrophicus* or *herbaspirillum seropedicae* or the rhizobial inoculants producing such kind of compounds.

20 Component (6): Ingredients of the category d)

Examples for additives for increasing fertiliser efficiency, plant productivity, growth, and nutrient accumulation are the commercially available products Auxigrow® (Auxin Corp., Lansing, MI, USA) and Amisorb® (Donlar Corp., Chicago) or the so-called phytochelates described by A.M. Kinnersley in Plant Growth Regul. (1993),
25 12(3), 207-18, which are described to influence the availability for minimal amounts of certain metals (Zn, Fe, Cu, etc.) for optimal growth and productivity. Examples for the latter are polymers of L-lactic acid, L-lactoyllactic acid or the water-soluble polyaspartates.

30 Component (7): Ingredients of the category e)

A large variety of adjuvants are available and contained in commercial agrochemical formulations. An overview is provided by Chester L. Foy in Pestic. Sci., 1993, 38, 65-76 and e.g. in EP 0357559 (Ciba-Geigy AG) for seed treatment formulations. The compositions of the invention may contain the usual ingredients recommended for seed treatment formulations, in particular agents with wetting, dispersing and defoaming mode of action. Suitable surface-active compounds are non-ionic, cationic and/or anionic surfactants having good emulsifying, dispersing and wetting properties. These adjuvants for crop protection formulations are provided by the fine chemicals producers, e.g. by Clariant AG (Muttenz, Switzerland) the (fatty) alcohol alkylphenol ethoxylates, the polyarylphenol ethoxylates, dispersing phosphates, taurides or alcohol monosuccinates. The term "surfactants" also comprises mixtures of surfactants and natural or synthetic phospholipids of the cephatin and lecithin series, e.g. phosphatidyl-ethanolamine, phosphatidylserine, phosphatidylglycerol, lysolecithin sugar esters. A typical defoamer is Fluowet PL80B® (Clariant AG) and typical antifreeze compounds are glycols and polyethylene glycols. Further ingredients are solid or liquid substances ordinarily employed in formulation technology, e.g. natural or regenerated mineral, tackifiers, thickeners or binders. Solid carriers used are normally natural mineral fillers, such as calcite, talcum, kaolin, montmorillonite or highly dispersed silicic acid in order to improve the required physical properties. Other suitable additives are emulgating protein hydrolysates, e.g. as used in EP 0297426 (Bayer AG). The dyes conveniently taken for seed treatment compositions, either water-insoluble or water-soluble dyes if required to distinguish coated from uncoated seeds may be used. Examples include Colanyl Red® (Clariant AG, Muttenz), Rhodamin B, white pigment (titanium dioxide) or Luconyl® (BASF AG). Such and other additives and aids are known to those skilled in the art. Altogether they may be used to ensure that the formulation disperses well, does not settle or freeze and differentiates the seeds from untreated seeds. Other ingredients comprised by this category are special additives which are known to enhance seedling vigour in particular in combination with certain

pesticides, e.g. fungicides in combination with 3',4',5', 6'-tetrachloro-2,4,5,7-tetra-iodofluoresceine (EP 0297 426, Bayer AG).

5 The ingredients of the seed treatment formulation are applied to the seeds in a combined amount effective, preferably synergistically effective, to increase seedling vigour and plant growth. An objective of the present invention is to provide means to reduce to a minimum the amount of either of the components 1-7. A preferred objective of the present invention is to provide means to reduce to a minimum the amount of the crop protection agents (component 3) to be used. Hereby several
10 pesticides may be included to protect the plant from pests and plant diseases.

Furthermore the invention encompasses the process to apply the described seed treatment compositions. Usually the seed treatment composition containing the crosslinked film-forming protein and one or more of the components 3-7 are applied
15 to the seeds by means of the appropriate device. Typical devices to be used for the seed treatment are agricultural seed treaters like the Plantector, Mist-O-matic, Rotostat or Centaur, which are described in detail by R.B. Maude in Pesticide Outlook (1990), 1 (4), 16-22. Likewise special semi-continuous or continuous coating units e.g. based on certain continuous flow systems may be used (Nickerson Seeds,
20 UK). The compositions of the invention are obtained in a more or less viscous form, depending on the type and amounts of the components 1-7. Preferred compositions are directly sprayable dispersions, dilutable solutions or dilute emulsions to be applied onto the seeds by the standard commercial seed treatment machines. As
25 with the nature of these components, the methods of application, such as coating by spraying, atomising, dusting, scattering or pouring, are chosen in accordance with the intended objectives and the prevailing circumstances.

Advantageous rates of application of the active ingredient mixture are generally from 50 g to 2 kg a.i./ha, especially from 100 g to 1000 g of the a.i./ha, more especially
30 from 250 g to 700 g a.i./ha. In the case of the treatment of seed, the rates of

108

application are from 0.1 g to 500 g, preferably from 1 g to 100 g, most preferably from 5 g to 50 g of the a.i. per 100 kg of seed.

The methods and compositions of the invention may be used with crops or decorative plants and are particularly useful for treating commercially important crops. Such plants or crops include, but are not limited to dicots, which include for example spring and winter wheat, legumes such as soybeans or beans, and solanaceae such as tomatoes, peppers and potatoes, as well as monocots, for example corn, onions, bulbs, rice, sorghum and turf.

Therefore, one embodiment of the present invention is a method for preparing the film-forming, crosslinked protein dispersion wherein a reaction mixture is applied to the seeds, which reaction mixture is obtainable from a process comprising the following steps A-H:

- (A) dispersing about 5-50 wt.-%, preferably about 10-35% wt.-%, in particular about 10
25 wt.-% of a film forming proteinaceous material in water,
- (B) adjusting the pH-value to 5-9 and adding the auxiliary additives (components 2)
and adding about 0,1-30 wt.-%, preferably about 1-25 wt.-%, in particular about 5-25
wt.-% of a crosslinking agent, (all relative to the proteinaceous material) and
- (C) allowing reaction between said proteinaceous material and a crosslinking agent
, in particular glyoxal, a polyaziridine, polyanhydride, polyisocyanate, an
epoxide or
polyepoxide, preferably an epichlorohydrin-modified polyamine,
epichlorohydrin-
modified polyamide, epichlorohydrin-modified polyamidoamine or
epichlorohydrin-
modified amine-containing backbone polymer and any combination thereof.

Claims:

1. An aqueous film forming seed treatment composition comprising ?
- 5 a. 5-50 wt.-% of a film forming crosslinked proteinaceous material and
- b. 0.001-50 wt.-% of other active ingredients selected from the following group: pesticides, fertilisers, bioregulating additives, additives for increasing the fertiliser efficiency, plant productivity, growth and nutrient accumulation and adjuvants or any combination thereof.
- 10
2. A seed treatment composition according to claim 1, wherein said proteinaceous material is selected from an animal-, plant- and/or microbe-derived protein, preferably from keratin, gelatine, collagen, gluten, soy protein, casein, or any combination thereof.
- 15
3. A seed treatment composition according to any of the preceding claims , wherein said composition comprises further auxiliary additives selected from the following group: surface active compounds, urea, acids, bases, plasticisers, continuous phase carriers or combinations thereof.
- 20
4. A seed treatment composition according to claim 3, wherein the composition comprises a plasticiser in an amount of 5-50 wt.% with respect to the dry protein weight.
- 25
5. A seed treatment composition according to any of the preceding claims, wherein water is used as a continuous phase carrier.
- 30
6. A seed treatment composition according to any of the preceding claims, wherein the proteinaceous material has been crosslinked with a crosslinking agent selected from formaldehyde; glyoxal; glutaraldehyde; diisocyanate; a

(poly)isocyanate; a bis(meth)acrylate, preferably N,N-ethylenebis(meth)acrylamide; a (poly)aziridine; a carbodiimide; a resin, preferably melamine-formaldehyde (MF), urea-formaldehyde (UF), benzoguanidine-formaldehyde; a diglycidyl ether, a glycidyl ester; a polyvalent cation, preferably calcium or zinc; an acetoacetate or a (poly)epoxide, preferably a polyaziridine or a polyepoxide, most preferably an epichlorohydrin-modified polyamine, epichlorohydrin-modified polyamide, epichlorohydrin-modified polyamidoamine or epichlorohydrin-modified amine-containing backbone polymer; or any combination thereof.

7. A seed treatment composition according to any of the preceding claims, wherein a pesticide, preferably a fungicide, insecticide, acaricide, herbicide, an antidote or a safener is contained, or any combination thereof.

8. A seed treatment composition according to any of the preceding claims, wherein the bioregulator contained is Amisorb® and/or Auxigrow®.

9. A method for preparing an aqueous film forming seed treatment composition, by

- a. dispersing 5-50 wt.-% of a film forming proteinaceous material in water,
- b. adjusting the pH-value to 5-9, adding auxiliary additives and adding 0,1-25wt.-% of a crosslinking agent, relative to the proteinaceous material, and
- c. allowing reaction between said proteinaceous material and a crosslinking agent
- d. optionally adding about 1-40 wt.%, of a pesticide, preferably a fungicide or insecticide
- e. optionally adding about 0.1-10 wt.%, of a fertiliser,
- f. optionally adding about 0.001-5 wt% of a bioregulating additive
- g. optionally adding about 0.1-15 wt% of an additive increasing the fertiliser

efficiency, plant productivity, growth and/or nutrient accumulation,

h. optionally adding 0,1-15 wt.% of an adjuvant,

wherein the chronological order of the steps a-h may be modified if this is required because of better mixing of the components.

5

10. A method according to claim 9, wherein in step g 1-5 wt % of a nutrient uptake enhancer, in particular about 1-5 wt % of Amisorb™ or Auxigrow™ are added.

10

11. A method according to claim 9, wherein a crosslinking agent selected from formaldehyde; glyoxal; glutaraldehyde; diisocyanate; a (poly)isocyanate; a bis(meth)acrylate, preferably N,N-ethylenebis(meth)acrylamide; a (poly)aziridine; a carbodiimide; a resin, preferably melamine-formaldehyde (MF), urea-formaldehyde (UF), benzoguanidine-formaldehyde; a diglycidyl ether, a glycidyl ester; a polyvalent cation, preferably calcium or zinc; an acetoacetate or a (poly)epoxide, preferably a polyaziridine or a polyepoxide, most preferably an epichlorohydrin-modified polyamine, epichlorohydrin-modified polyamide is employed.

15

20

12. A method for applying a seed treatment composition according to any of the preceding claims to seeds by spraying, dipping or brushing in a seed treatment machine.

25

13. Seed treated by using a seed treatment composition according to the claims 1 - 8.

30

14. Seed according to claim 14, wherein said seed are selected from cereals like wheat, barley, rye, oats, rice or sorghum, sugar beet or fodder beet, stone fruits or soft fruits like apples, pears, plums, peaches, almonds, cherries, strawberries, raspberries or blackberries, leguminous plants like beans, lentils, peas, soybeans, oil plants like rape, mustard, poppy, olives, sunflowers,



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 152 937**

⑤① Int. Cl.⁷: A01N 25/02

A01N 25/30

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **93110538.1**

⑧⑥ Fecha de presentación : **01.07.1993**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 579 052**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.1994**

⑤④ Título: **Agentes para el tratamiento de plantas.**

③⑩ Prioridad: **03.07.1992 DE 42 21 877**
09.06.1993 DE 43 19 263

⑦③ Titular/es: **BAYER AG**
51368 Leverkusen, DE

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.02.2001

⑦② Inventor/es: **Schönherr, Jörg**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.02.2001

⑦④ Agente: **Dávila Baz, Angel**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Agentes para el tratamiento de plantas.

→ La invención se refiere a un agente para el tratamiento de plantas en forma acuosa, o bien como suspensión/emulsión para la dispersión sobre el suelo, que contiene al menos un principio activo fungicida, así como substancias auxiliares adicionales conocidas en sí, y un acelerador; y al empleo de aceleradores en agentes para el tratamiento de plantas.

Son conocidos agentes para el tratamiento de plantas en forma de formulaciones, que contienen un o varios principios activos, y substancias auxiliares o adyuvantes. De este modo, en biocidas se añaden casi siempre agentes tensioactivos para mejorar la humectabilidad de las hojas. Se emplean emulsionantes y disolventes para poder dispersar principios activos con baja solubilidad en agua, como emulsión, o bien como suspensión, bajo empleo de agua como soporte.

De este modo, la DE-32 10 869 describe una suspensión acuosa concentrada de biocida, que contiene, además de un principio activo, agentes tensioactivos no ionógenos como agente dispersante. Como agentes tensioactivos no ionógenos se proponen en este caso polioxietilen-fenilfenoléter, polioxietilen-estirenofenoléter, y compuestos similares. Por consiguiente, estos éteres de cadena larga ramificados presentan un alto peso molecular.

Se describe en la PE-0 257 533 una dispersión fungicida acuosa. En este caso se emplean como agentes tensioactivos una combinación de polímeros bloque de óxido de etileno-óxido de propileno con alcoholes o arilfenoles. Estos agentes tensioactivos, que son de nuevo polímeros de cadena larga, presentan un peso molecular entre 1000 y 20 000.

Se presenta en la DE-36 31 558 una suspensión de principios activos fitosanitarios, que contiene igualmente polímeros bloque de óxido de etileno-óxido de propileno como agentes tensioactivos.

Los agentes tensioactivos empleados hasta el momento en agentes fitosanitarios son alcoholes etoxilados de cadena larga, y en parte ramificados, con un peso molecular muy elevado. Esto es también comprensible ya que los formuladores han escogido hasta el momento los agentes tensioactivos según su propiedad como emulsionantes, y, por lo tanto, se emplearon correspondientemente alcoholes etoxilados de cadena larga, o bien polímeros bloque, dado que éstos poseen excelentes propiedades emulsionantes. Pero estos agentes tensioactivos, debido a su tamaño, no penetran en absoluto, o penetran demasiado lentamente en las cutículas, y, por lo tanto, no pueden actuar como acelerador. Esto tiene por consecuencia que, en la mayor parte de los casos, se debe dispersar bastante principio activo por hectárea hasta que se ha conseguido un efecto satisfactorio. Se acepta que, en este caso, solo lleguen pequeños porcentajes de cantidad de principio activo al lugar de acción, pero el resto llega de manera difusa al medio ambiente. No obstante, este tipo de procedimiento se puede sostener en el futuro sólo con dificultad. Las autoridades de autorización y el

público persiguen, de manera cada vez más persistente, métodos mejorados también en el sector fitosanitario.

De la publicación en Pestizide Science 38, 155-165 (1993) se desprende que se pueden emplear alcoholes y sus etoxilatos para la mejora de la penetración del principio activo herbicida 2,4-D. No se da a conocer una aplicación correspondiente en el caso de fungicidas. Además, tampoco el contenido del artículo citado en esta publicación, bajo la nota a pie de página 9, es superior a la propia publicación.

Como se desprende de la publicación en Weeds 7, 195-213 (1959), se puede aumentar la eficacia de herbicidas con ayuda de activadores de la penetración. No obstante, los compuestos del tipo a emplear según la invención se citan tan poco como los fungicidas.

De la JP-A 54-105 059 se desprende que entran en consideración etoxilatos de alcoholes superiores como activadores de la penetración para un determinado regulador del crecimiento vegetal. No obstante, no se menciona un empleo de estos etoxilatos en el caso de otras substancias.

Se conoce por la DE-A 2 554 532, la US-A 3 963 432, y el artículo en J. Agric. Food Chem. 12, 223-227 (1964), que los etoxilatos de alcano son apropiados como substancias tensioactivas en agentes para el tratamiento de plantas. Sin embargo, no se da a conocer el empleo de tales etoxilatos para la mejora de la penetración de los componentes activos.

Según la US-A 3 673 087, los etoxilatos de alcoholes pueden actuar como agente humectante en agentes para el tratamiento de plantas. Y finalmente se comunica en la FR-A 846 794, que el octanol actúa como agente dispersante en substancias agroquímicas. En ninguna de estas dos publicaciones se describe el empleo de compuestos del tipo empleable según la invención como activadores de la penetración.

Es tarea de la presente invención indicar un agente para el tratamiento de plantas que contenga un aditivo, que acelere la penetración en las cutículas de las hojas directamente en el lugar de acción. En este caso, la substancia auxiliar adicional debe ser obtenible a partir de substancias naturales, o ser incluso una substancia natural, para garantizar una buena degradabilidad biológica.

La invención se soluciona a través de las características significativas de las reivindicaciones 1 y 3. Las subreivindicaciones 2 y 4 constituyen perfeccionamientos ventajosos.

En el sentido de la invención se entiende por agentes para el tratamiento de plantas en especial agentes para la protección de enfermedades (fungicidas). Estos contienen un o varios principios activos. En este caso se trata de fungicidas (que matan hongos).

En este caso, los agentes para el tratamiento de plantas en forma acuosa, o bien en forma de emulsiones, llegan al comercio como formulaciones. Las formulaciones son recetas que contienen, además del principio activo, otras substancias diferentes, las denominadas substancias auxiliares, o adyuvantes.

La dispersión de tales agentes para el trata-

miento de plantas se efectúa, con la mayor frecuencia, mediante pulverizado sobre las hojas. Esto tiene diversos motivos:

1. La dispersión es económica y sencilla.
2. Muchos principios activos se fijan en el suelo, y/o se degradan rápidamente a través de microorganismos.
3. Los principios activos que tienen una solubilidad en agua muy reducida se absorben muy mal por las raíces, y no llegan a las plantas. Tales sustancias no pueden alcanzar en absoluto los lugares de acción en las hojas, y son ineficaces cuando se aplican sobre el suelo. La protección del suelo y del agua subterránea es otra razón por la cual los agentes para el tratamiento de plantas se aplican preferentemente sobre los órganos de superficie de las plantas.

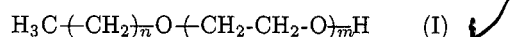
De los órganos de superficie, las hojas juegan el papel más importante en la absorción de agentes para el tratamiento de plantas. La piel de las hojas está revestida con una membrana fina de polímero, la denominada cutícula. Esta forma la capa límite con el medio ambiente, y sirve para la protección contra pérdida de agua e infección a través de organismos nocivos. La cutícula tiene una permeabilidad extremadamente reducida para agua y para sustancias hidrosolubles, en especial para iones. Cuanto más lipófilas son las sustancias, tanto mayor es la permeabilidad de las cutículas. La razón de la baja permeabilidad de las cutículas es el hecho de que el polímero está impregnado con ceras. Estas ceras son cuerpos sólidos microcristalinos, en los que los coeficientes de difusión se sitúan en el intervalo de 10^{-16} a 10^{-20} m²/s. Como comparación: en agua y otros líquidos, los coeficientes de difusión se sitúan en 10^{-10} m²/s. Todos los principios activos sistémicos deben atravesar la cutícula, antes de poder ser eficaces realmente. Pero tales sustancias deben llegar también al tejido y a las vías de transporte. Ya que este transporte en las plantas tiene lugar siempre en fases acuosas, los principios activos sistémicos tienen una suficiente solubilidad en agua. Este es el dilema: si la solubilidad en agua es grande, la cutícula impide entonces la rápida absorción en las hojas; pero las sustancias se transportan convenientemente. Por el contrario, si la solubilidad en agua es muy mala, la cutícula es entonces suficientemente permeable, pero el transporte en la planta es insuficiente. Por lo tanto, una de las tareas de las sustancias auxiliares de formulación es hacer suficientemente permeable la cutícula para principios activos relativamente polares, sin perjudicar con ello las plantas. Esto es posible solo mediante aumento de los coeficientes de difusión de los principios activos en las ceras cuticulares.

Según la invención, ahora se encontró que, mediante adición de los compuestos de la fórmula general (I) a los agentes para el tratamiento de plantas, tiene lugar un aumento decisivo del coeficiente de difusión. Por consiguiente, estas sustancias actúan como aceleradores, es decir, como activadores.

En el sentido de la invención se entiende por aceleradores sustancias que aumentan claramente la movilidad de los principios activos en la cutícula. Por lo tanto, también se aumenta la velocidad de penetración. Por consiguiente, los aceleradores actúan en la cutícula, y esta acción es independientemente de las acciones de otros principios activos, como por ejemplo emulsionantes, solubilizadores y disolventes.

Sorprendentemente se ha mostrado que compuestos muy determinados mejoran la penetración de principios activos contenidos en agentes para el tratamiento de plantas.

Ahora se encontró que se pueden emplear compuestos de la fórmula



en la que

n representa un número entero de 6 a 12, y

m representa 0 o un número entero de 1 a 4,

o bien sus mezclas, como aceleradores para el fomento de la penetración de principios activos con propiedades fungicidas.

Además se encontraron fungicidas en forma de una disolución acuosa, o bien como emulsión/suspensión líquida, conteniendo estos agentes, además de sustancias auxiliares

- el principio activo fungicida tebuconazol, así como

- al menos un acelerador de la fórmula (I).

Los emulsionantes conocidos hasta el momento por el estado de la técnica mejoraban ciertamente las propiedades físicas de los caldos de pulverizado, pero no eran aceleradores de la permeación de las cutículas vegetales.

En este caso, una forma especialmente preferente de realización se refiere a un agente para el tratamiento de plantas con el compuesto (I), siendo n un número entero de 6 a 8 y m = 0. En el caso de estos alcoholes grasos lineales no substituidos, con 6 a 8 átomos de carbono, se trata además de sustancias naturales puras, de modo que aquí no hay ninguna limitación de aplicación. También es conveniente emplear la mezcla de diversos alcoholes de longitud de cadena de 6 a 12 átomos de carbono, o bien de 6 a 8 átomos de carbono, como acelerador de la absorción de principios activos en hojas y otras partes de superficie de las plantas. Mediante la mezcla se puede prolongar el tiempo de acción, ya que los alcoholes cortos, y más bien volátiles, actúan muy rápidamente, y, por consiguiente, aceleran la penetración de los alcoholes más largos. La mezcla se puede obtener también más fácilmente a partir de productos naturales. No es necesaria una síntesis pura. Además, esto abarata el producto.

Como se desprende de las figuras 1 y 2, los alcoholes etoxilados son menos eficaces en suma. Pero también son mucho menos volátiles, de modo que se puede prolongar el tiempo de acción de la formulación a través de su empleo. Convenientemente, en este caso también se emplean

mezclas. La necesidad de empleo de una mezcla resulta también del proceso de obtención. Se obtienen los alcoholes etoxilados a partir de los alcoholes, y eterificado de óxido de etileno (Dr. A. Behler et al en "Henkel Referate", 26-990). A través de un aumento del tiempo de reacción, en este caso se pueden obtener alcoholes grasos etoxilados, cuyo grado de etoxilado se sitúa entre 1 y 4. Una separación no es económica y - como se desprende de las figuras - tampoco necesaria. Todos los compuestos son obtenibles a partir de sustancias naturales.

Además es preferente emplear mezclas, tanto de alcoholes grasos lineales, como también de alcoholes grasos etoxilados con longitud de cadena más corta (reivindicación 4). Los alcoholes grasos lineales no substituidos son ciertamente más eficaces que los etoxilados, aumentando el efecto aún con el número de grupo etoxi en el caso de alcoholes etoxilados. Pero los alcoholes etoxilados presentan la ventaja de ser menos volátiles. De este modo, en esta forma preferente de realización se reúne tanto la ventaja de alcoholes grasos lineales con su gran aumento del coeficiente de difusión, como también la no volatilidad de los alcoholes etoxilados.

En este caso se determinó en numerosos ensayos que es ventajoso si el acelerador se añade en una cantidad de 50 g a 1 kg de caldo de pulverizado a dispersar por hectárea, o si se presenta en una concentración de un 0,01 a un 0,1 % en el caldo de pulverizado. La concentración de la formulación, es decir, la cantidad añadida de acelerador depende en gran medida del principio activo empleado, los tipos de planta, y, muy especialmente, de la superficie de las hojas que se debe pulverizar, y de las cantidades de ceras cuticulares.

En este caso, se puede obtener el propio agente para el tratamiento de plantas por dos vías diferentes. Se puede añadir el acelerador, es decir, el activador, o sus mezclas, ya durante la obtención, es decir, durante la formulación del respectivo agente para el tratamiento de plantas, en la cantidad correspondiente. Otra posibilidad consiste en añadir el acelerador posteriormente en formulaciones ya preparadas. Por consiguiente, se puede añadir el acelerador por el usuario junto con el agente para el tratamiento de plantas, por ejemplo, en el tanque de inyección, mediante lo cual se puede reducir considerablemente la cantidad necesaria de principio activo. Esto ahorraría costes, y simultáneamente reduciría la carga del medio ambiente con biocidas.

Por consiguiente, con los agentes para el tratamiento de plantas según la invención se ofrecen procedimientos completamente nuevos.

Por lo tanto, con el agente para el tratamiento de plantas según la invención, que obtiene un acelerador, se pueden combatir enfermedades de plantas de manera más eficaz de lo que era posible con los agentes precedentes.

Por consiguiente, los aceleradores se pueden emplear en todos los agentes para el tratamiento de plantas conocidos hasta la fecha.

La invención se explica más detalladamente por medio de las figuras 1 a 16. Muestran:

- las figuras 1 y 2 gráficos de desorción para diversas sustancias de ensayo de la fórmula general (I),
- 5 las figuras 3 y 4 gráficos de efecto para diversas sustancias de ensayo de la fórmula general (I),
- 10 las figuras 5 a 8 gráficos de efecto para diversas sustancias de ensayo de la fórmula general (I), pero con $m = 5 - 8$ (no correspondientes a la invención),
- 15 la figura 9 la dependencia de acción de acelerador de la concentración, en el caso de un compuesto de la fórmula (I), pero con $m = 5$ (no correspondiente a la invención),
- 20 la figura 10 efectos de acelerador para diversos tipos de planta en el caso de un compuesto de la fórmula (I), pero con $m = 6$ (no correspondiente a la invención),
- 25 las figuras 11 a 13 representaciones comparativas a través del efecto máximo de diversos alcoholes, como también alcoholes etoxilados, y
- 30 la figura 14 la dependencia del efecto de los aceleradores de sus coeficientes de distribución cutícula/agua (K_{cw}),
- 35 la figura 15 la influencia de C_8E_4 sobre los coeficientes de difusión (D) de compuestos orgánicos seleccionados en la cutícula, como función de $1/k_{pis}$ (k_{pis} es proporcional a (D) antes del tratamiento con aceleradores),
- 40 la figura 16 la influencia de aceleradores de la fórmula (I) ($C_{10}E_2$), de tributilfosfato (TBP), de tributiladipato (DBA), sobre la penetración de tebuconazoles a través de la CM de Stephanotis (concentraciones en mol/litro).

A continuación se tratan algunas bases para la mejor comprensión de las figuras.

Las superficies de las hojas están revestidas por películas muy finas, que se llaman cutículas. Las cutículas son membranas de polímero que se componen como sigue: en una matriz a partir de ácidos hidroxigrasos insolubles reticulados están alojadas y almacenadas ceras en la interfase con el aire. El incrustado de la matriz polímera con ceras concede a las cutículas una permeabilidad muy reducida para agua y otras sustancias. A través del incrustado parcial con ceras, la cutícula obtiene estructura laminar. El lado interno de las cutículas está constituido por el polímero, y esta región supone aproximadamente un 90 % de la masa total de las cutículas. Esta capa tiene aproximadamente 2 a 3 μm de grosor en el caso de hojas de naranja amarga (Citrus). La capa incrustada con cera se sitúa externamente, y tiene solo aproximadamente 0,1 a 0,3 μm de grosor.

Se llevaron a cabo la mayor parte de ensayos con cutículas de hojas de naranja amarga aisladas por vía enzimática (CM de Citrus), ya que en este

caso se trata de barreras especialmente buenas.

También se llevaron a cabo algunos ensayos con cutículas aisladas (CM) de otros tipos de planta (hojas de pera, laurel cerezo, limones, té, Stephanotis, madera de hierro, y frutos de tomate y pimienta) (véase figura 10).

Se llevaron a cabo dos tipos diferentes de ensayos para analizar y demostrar la eficacia de los aceleradores. UDOS (unilateral desorption from the outer surface) sirvió para medir la movilidad de los principios activos en la cutícula, y los efectos de los aceleradores sobre la movilidad. Por medio de SOFU (simulation of foliar uptake) se verificó si los efectos de acelerador sobre la movilidad de sustancias en la cutícula, determinados de este modo, repercuten también sobre la permeabilidad de principios activos.

UDOS

Antes del comienzo del ensayo se cargó la capa de polímero interna de las cutículas aisladas con una sustancia modelo marcada con ^{14}C . Se emplearon como sustancias modelo urea (molécula pequeña y muy polar), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), o bien tebuconazol (una molécula muy grande y muy apolar).

Se seleccionó 2,4-D como sustancia modelo, ya que tiene un tamaño molecular medio, y polaridad media. Después se desorbe el 2,4-D absorbido en la capa de polímero por el lado externo, bajo empleo de una suspensión de fosfolípido (PLS). PLS es un medio de desorción inerte, no modifica las cutículas química, ni estructuralmente. Si la cantidad desorbida en el momento t se llama M_t , y la cantidad de 2,4-D contenida inicialmente en la cutícula (CM = cuticular membrane) M_0 , se puede describir el desarrollo de desorción como proceso de primer orden con la siguiente ecuación:

$$-\ln(1-M_t/M_0) = kt$$

Por lo tanto, si se aplica el logaritmo de la cantidad relativa (= la concentración) de 2,4-D frente al tiempo, la pendiente de las rectas es la constante de velocidad de desorción, que es proporcional al coeficiente de difusión de 2,4-D en la capa externa de la cutícula, incrustada con ceras. Es decir, k es un parámetro de movilidad, y la influencia de los alcoholes grasos libres y etoxilados, y los otros aceleradores sobre la movilidad de 2,4-D, se puede cuantificar consecuentemente, midiéndose la influencia de los aceleradores sobre k .

En este caso se procedió como sigue: en primer lugar se mide para cada CM la constante de velocidad (k) bajo empleo de PLS como medio de desorción, correspondiendo k a la pendiente de las rectas hasta la flecha (figura 1). Después (tras cuatro días) se cambió el medio de desorción. En este caso era octanol ($n = 7$), o bien octanol etoxilado (grado de etoxilado $m = 1$ a 5). Según eficacia de los medios de desorción varía la pendiente de los gráficos de manera repentina, o bien paulatina. En el primer caso se produce una nueva y mayor constante de velocidad. En el primer caso, la constante de velocidad es dependiente del tiempo, aumenta con el tiempo (por ejemplo $m = 5$). La proporción de constantes de velocidad que se midieron con el acelerador, o bien con PLS, es el efecto del acelerador.

Si $k_{\text{tensioactivo}}/k_{\text{pis}} = 1$, el acelerador es inactivo. Si la proporción es mayor que 1, entonces se aumenta, a través del acelerador, el coeficiente de difusión en la capa incrustada con cera en el factor correspondiente.

Los gráficos - como el de la figura 1 - se denominan gráficos de desorción. Si se aplica el efecto determinado para cada CM aislada frente al valor inverso de las constantes de velocidad determinadas con PLS ($1/k$, o bien k^{-1}), de este modo se obtiene el denominado gráfico de efecto (figura 3). En este caso se aplicó siempre el efecto máximo que se ha medido.

Las figuras 1 y 2 muestran de manera ejemplar la dependencia de la velocidad de reacción de desorción con respecto a las propiedades de las sustancias de ensayo. La figura 1 muestra la dependencia de octanol etoxilado con $m = 0$ a 5; la figura 2 de decanol etoxilado con $m = 1$ a 8. En el caso de sustancias altamente eficaces, el gráfico de desorción se vuelve de nuevo lineal muy rápidamente. Con longitud creciente de la molécula, es decir, también con grado de etoxilado creciente, las curvas de desorción se hacen dependientes del tiempo. Esto se basa en que los aceleradores deben penetrar en la cutícula, para poder aumentar realmente la velocidad de 2,4-D. Este proceso es tanto más largo cuanto mayores sean las moléculas. La pendiente de los gráficos aumenta hasta que la concentración del agente tensioactivo en la CM está en equilibrio con la disolución externa (el medio de desorción tenía siempre una concentración de $0,025$ moles L^{-1}). Este ajuste de equilibrio duraba solo pocas horas en algunos aceleradores, en otros no se alcanzó el equilibrio tampoco después de 4 a 5 días de desorción.

Todos los gráficos de efecto (figuras 3 a 8) muestran que el efecto que se midió en una CM dada, era siempre proporcional a k^{-1} , es decir, cuanto menor era la movilidad de 2,4-D antes del tratamiento con acelerador, tanto mayor era el efecto.

La figura 3 muestra el efecto máximo para CM de Citrus/2,4-D para diversos alcoholes (octanol, heptanol, nonanol, decanol).

La figura 4 muestra el gráfico de efecto para el compuesto de la fórmula general (I) con $n = 7$ (es decir: octanol) y $m = 3$;

la figura 5 para $n = 9$ (decanol) con $m = 5$;

la figura 6 para $n = 11$ con $m = 6$;

la figura 7 para $n = 13$ con $m = 7$, y

la figura 8 para $n = 15$ con $m = 8$.

En el caso de aceleradores muy eficaces, todos los gráficos de efecto pasan por cero, y es visible una linealidad muy buena (figuras 3 a 5). Cuanto más inclinada la recta, tanto mayor era la acción del acelerador. En la figura 3 se puede ver que las pendientes para heptanol, octanol y nonanol son muy similares, mientras que la pendiente para decanol es ya claramente más reducida. Los efectos se extienden de 5 a 50, según k^{-1} .

Con tamaño creciente de los aceleradores disminuye la pendiente de las gráficas de efecto; se reducen los efectos, se necesita más tiempo hasta que se alcanzan los efectos máximos, y se empeoran los ajustes a una recta (figuras 7, 8). Por lo tanto, según la invención, un compuesto de la

fórmula (I) es apropiado como acelerador de manera óptima si $n = 12$ como máximo, y $m = 4$ como máximo.

Ya que la acción depende de la concentración de acelerador en la cutícula, ésta es dependiente también de su concentración en el medio de desorción (figura 9). Si éste se reduce por debajo de una determinada concentración crítica, entonces se necesita más tiempo hasta que se producen los efectos máximos (aquí no documentado), y los efectos son menores. La figura 9 muestra la dependencia con respecto a la concentración de decanol con $m = 5$.

Los efectos sobre la movilidad de 2,4-D mostrados para Citrus se observaron también para cutículas de otros tipos (figura 10), y es de esperar que se presentan en todas las clases. La figura 10 muestra, en el efecto de $n = 11$ y $m = 6$ el efecto para hojas de Citrus 1, hojas de pera 2, frutos de tomate 3 y frutos de pimienta 4. En este caso valen las siguientes leyes:

- (i) se alcanzan los efectos máximos tanto más rápidamente cuanto más elevada sea k_{pis} (aquí no documentado),
- (ii) los efectos son tanto mayores cuanto menor es k_{pis} (figura 10).

Los aceleradores de la fórmula general (I) aumentan también la movilidad de otras sustancias en la cutícula, es decir, no son específicos para 2,4-D. También aquí vale la ley citada anteriormente: cuanto menor es la movilidad de las sustancias en la CM (es decir, k_{pis}), tanto mayor es el efecto. (Figura 15: $n = 7$, $m = 4$). 2,4-D está marcado con una flecha. Los otros círculos muestran otros compuestos orgánicos diferentes.

Dentro de la fórmula (I), los alcoholes no substituidos son siempre los más eficaces (figuras 11 a 14). En el caso de alcoholes, las acciones de hexanol ($n = 5$) y dodecanol ($n = 11$) eran claramente más reducidas que las de heptanol, octanol, nonanol y decanol (figura 11). En el caso de hexanol y dodecanol, los efectos eran también dependientes del tiempo en gran medida, y aumentaban con el tiempo.

Los alcoholes, sobre todo los de cadena corta, son relativamente volátiles. Por lo tanto, se ofrecen para aplicaciones en las que se persigue un efecto rápido y pasajero. Mediante etoxilado se reduce la volatilidad, pero también el efecto. Pero en el caso de octanol y decanol etoxilado, también son aún muy elevados los efectos medios (figuras 12 y 13).

La figura 12 muestra el correspondiente efecto

máximo para octanol ($n = 7$) y para $m = 0 - 5$, y la figura 13 para decanol ($n = 9$) y para $m = 0 - 8$.

En la figura 14 se representan los efectos frente al logaritmo del coeficiente de distribución cutícula/agua de los aceleradores, en el ejemplo de diversos alcoholes con diferente grado de etoxilado. Dentro de la serie homóloga, el efecto depende de la polaridad de los aceleradores.

La figura 15 muestra ahora la influencia de un determinado acelerador, esto es, C_8E_4 a partir del grupo I sobre los coeficientes de difusión D . Los círculos vacíos simbolizan diversos compuestos orgánicos.

SOFU

Con este procedimiento se mide directamente la velocidad de penetración a través de las cutículas. Por lo tanto, SOFU sirve para verificar los resultados que se han medido por medio de UDOS.

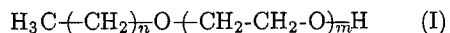
En este procedimiento se aplican los principios activos, con marcaje radioactivo, junto con los aceleradores en disolución acuosa, sobre el lado externo de las cutículas ($5 \mu l$). Simultáneamente se desorbe del lado interno de las cutículas. La penetración se desarrolla en su mayor parte a partir de un residuo hidratado sobre la cutícula, después se evapora el agua de la disolución en el intervalo de 30 minutos.

En el caso de gráficos de penetración se representa sobre las ordenadas el logaritmo de la cantidad que está aún sobre la cutícula (lado izquierdo), o bien la cantidad relativa de principio activo que se ha desorbido en el lado interno de las cutículas (penetración porcentual, en el lado derecho). Las curvas muestran valores medios de 10 a 20 CM. Se limitaron los ensayos a 24 horas, ya que, en el caso de buenas formulaciones con aceleradores apropiados, casi la dosis total aplicada debía penetrar en la hoja en el intervalo de 24 horas.

Ya se mostró de diversas maneras por medio de UDOS que la acción de los aceleradores es especialmente considerable cuando la movilidad de principio activo sin acelerador es especialmente reducida (véase figuras 3 a 6, 10, 15). La sustancia modelo tebuconazol tiene, debido a su alto peso molecular, velocidades de difusión apenas muy reducidas en la cutícula. Por lo tanto, también las velocidades de penetración (figura 16) son muy reducidas si se añade un acelerador (control de agua). Mediante elección del acelerador apropiado en la cantidad correcta se puede acelerar considerablemente la velocidad de penetración, y ya después de 2 horas.

REIVINDICACIONES

1. Empleo de compuestos de la fórmula



en la que

n representa un número entero de 6 a 12, y

m representa 0 o un número entero de 1 a 4,

o bien sus mezclas, como aceleradores para el fomento de la penetración de principios activos con propiedades fungicidas en agentes para el tratamiento de plantas.

2. Empleo de compuestos de la fórmula (I) según la reivindicación 1 para el fomento de la

penetración del principio activo fungicida tebuconazol.

3. Agente fungicida en forma de una disolución acuosa, o bien como emulsión/suspensión líquida, **caracterizado** porque el agente contiene, además de sustancias auxiliares

- el principio activo fungicida tebuconazol, así como

- al menos un acelerador de la fórmula (I) según la reivindicación 1.

4. Agente según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el acelerador está contenido en una cantidad de 50 g a 1 kg en el caldo de pulverizado a dispersar por hectárea.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.