

SALES DE POLIAMINAS DE BAJA VOLATILIDAD DE PLAGUICIDAS ANIÓNICOS

La presente invención se refiere a una sal que comprende un plaguicida aniónico (A) y una poliamina catiónica de la fórmula (B) como se describe a continuación. La invención se refiere además a una composición agroquímica que comprende dicha sal. Además, la invención se refiere a un método para combatir insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos, que comprende poner en contacto plantas, semillas, suelo o hábitat de plantas en o sobre los cuales los insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos están creciendo o pueden crecer, plantas, semilla o suelo a proteger del ataque o infestación de dichos insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos con una cantidad eficaz de dicha formulación agroquímica. También se refiere a un método de control de vegetación no deseada, que comprende permitir que una cantidad eficaz herbicida de dicha formulación agroquímica actúe sobre las plantas, su hábitat o sobre las semillas de dichas plantas. Finalmente, la invención se refiere a semillas que comprenden dicha sal. Las combinaciones de formas de realización preferidas con otras formas de realización preferidas están dentro del alcance de la presente invención.

La mitigación del movimiento de plaguicidas fuera del objetivo (por ejemplo, fungicidas, herbicidas o insecticidas) desde el área tratada minimiza los posibles efectos ambientales negativos y maximiza la eficacia donde más se necesita. Por su naturaleza, los herbicidas afectan a las plantas sensibles, y mitigar su movimiento fuera del objetivo reduce su efecto sobre los cultivos vecinos y otra vegetación, mientras maximiza el control de malezas en el campo tratado. El movimiento fuera del objetivo puede ocurrir a través de una variedad de mecanismos que generalmente se dividen en categorías de pérdida primaria (pérdida directa del equipo de aplicación antes de alcanzar el objetivo previsto) y pérdida secundaria (pérdida indirecta de las plantas tratadas y/o suelo).

La pérdida primaria del equipo de aspersión ocurre típicamente como polvo fino o gotas de aspersión que tardan más en asentarse y pueden ser desviadas más fácilmente del objetivo por el viento. El movimiento fuera del objetivo de las partículas o gotitas de la pulverización se suele denominar "deriva de la pulverización". La pérdida primaria también puede ocurrir cuando se usa equipo contaminado para hacer una aplicación inadvertida a un cultivo sensible. La contaminación puede ocurrir cuando un producto (es decir, plaguicida) no se limpia adecuadamente del equipo de

aspersión y el equipo contaminado se usa más tarde para aplicar un producto diferente a un cultivo sensible, lo que puede provocar inadvertidamente un daño al cultivo.

La pérdida secundaria describe el movimiento fuera del objetivo de un plaguicida después de que entra en contacto con el suelo y/o el follaje objetivo y se mueve desde la superficie tratada por medios que incluyen polvo en el aire (por ejemplo, partículas cristalinas de plaguicidas o plaguicidas unidos al suelo o partículas de plantas), volatilidad (cambio de estado de la forma sólida o líquida aplicada a gas), o escorrentía en agua de lluvia o de riego.

El movimiento fuera del objetivo generalmente se mitiga mediante una técnica de aplicación adecuada (por ejemplo, la selección de la boquilla de pulverización, la altura de la boquilla y las limitaciones del viento) y una formulación mejorada de plaguicidas. Este también es el caso de dicamba, donde la técnica de aplicación adecuada mitiga la posible pérdida primaria y la contaminación del equipo. Dicamba tiene cierto potencial de pérdida secundaria y esto se ha reducido mediante el desarrollo de formulaciones que utilizan sales de dicamba mejoradas como dicamba-BAPMA. La presente invención describe métodos que pueden proporcionar reducciones adicionales en la pérdida secundaria potencial.

Se conocen varias sales de plaguicidas aniónicos que comprenden compuestos catiónicos funcionalizados con amino.

El documento EP 0 183 384 describe una sal de dicamba de baja volatilidad, a saber, la sal de 2-(2-amino-etoxi)-etanol.

El documento US 5.221.791 describe sales de aminoalquilpirrolidona de plaguicidas que comprenden un hidrógeno ácido, tal como dicamba.

El documento EP 2 482 654 describe sales de aminas de baja volatilidad de plaguicidas aniónicos, en las que la amina es, por ejemplo, N,N-bis(3-aminopropil)metilamina (es decir, BAPMA) y formulaciones agroquímicas que comprenden estas sales, que reducen la pérdida de plaguicida no deseada por evaporación.

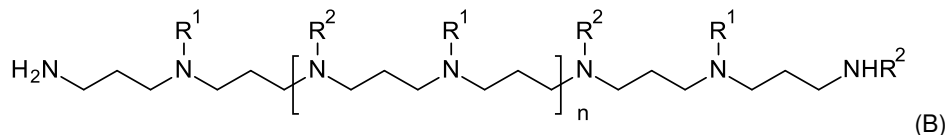
El documento WO 2012/059494 describe composiciones agroquímicas que comprenden sales de poliamina idénticas de plaguicidas aniónicos mixtos, por ejemplo, las sales BAPMA de glifosato y dicamba.

Aunque estas sales de plaguicidas ya tienen una menor volatilidad en comparación con las formas ácidas libres del plaguicida, todavía existe la necesidad de proporcionar sales de plaguicidas que presenten una menor volatilidad.

El objeto de la presente invención era proporcionar sales de plaguicidas que

presenten una baja volatilidad.

El objeto se resolvió mediante una sal que comprende un plaguicida aniónico (A) y una poliamina catiónica de la fórmula (B)



- 5 en donde R^1 , R^2 son cada uno independientemente H o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, y n está entre 5 y 40.

El término “sal” se refiere a compuestos químicos, que comprenden un anión y un catión. La proporción de aniones a cationes usualmente depende de la carga eléctrica de los iones. Normalmente, las sales se disocian en aniones y cationes
10 cuando se disuelven en agua.

El término “plaguicida” en el sentido de la invención establece que uno o más compuestos pueden seleccionarse del grupo que consiste en fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicida y/o protector o regulador del crecimiento, preferentemente del grupo que consiste en fungicidas, insecticidas o herbicidas, lo más preferentemente,
15 del grupo que consiste en herbicidas. También se pueden usar mezclas de plaguicidas de dos o más de las clases mencionadas con anterioridad. El experto en la técnica está familiarizado con dichos plaguicidas, que pueden encontrarse, por ejemplo, en el Pesticide Manual, 13th Ed. (2003), The British Crop Protection Council, Londres.

La expresión “plaguicida aniónico” se refiere a un plaguicida que está presente
20 como un anión. De preferencia, los plaguicidas aniónicos se refieren a plaguicidas que comprenden un hidrógeno ácido. Más preferentemente, los plaguicidas aniónicos se refieren a plaguicidas que comprenden un grupo ácido carboxílico, tiocarbónico, sulfónico, sulfínico, tiosulfónico o fosforoso, en especial un grupo de ácido carboxílico. Los grupos mencionados con anterioridad pueden estar presentes parcialmente en
25 forma neutra, incluido el hidrógeno ácido.

Los plaguicidas aniónicos adecuados se dan a continuación. En caso de que los nombres se refieran a una forma neutra o una sal del plaguicida, se refiere a la forma aniónica de los plaguicidas.

Los plaguicidas aniónicos adecuados son herbicidas, que comprenden un
30 grupo de ácido carboxílico, tiocarbónico, sulfónico, sulfínico, tiosulfónico o fosforoso, especialmente un grupo de ácido carboxílico. Los ejemplos son herbicidas de ácidos aromáticos, herbicidas de ácido fenoxicarboxílico o herbicidas organofosforados que comprenden un grupo de ácido carboxílico.

Los herbicidas de ácido aromático adecuados son herbicidas de ácido benzoico, tales como diflufenzopir, naptalam, cloramben, dicamba, ácido 2,3,6-triclorobenzoico (2,3,6-TBA), tricamba; herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico, tales como bispiribac, piriminobac; herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico, tales como piritiobac; herbicidas de ácido ftálico, como clortal; herbicidas de ácido picolínico, tales como aminopirialid, clopiralid, picloram; herbicidas de ácido quinolincarboxílico, tales como quinclorac, quinmerac; u otros herbicidas de ácidos aromáticos, tales como aminociclopiraclor. Se prefieren los herbicidas de ácido benzoico, especialmente dicamba.

Los herbicidas de ácido fenoxicarboxílico adecuados son herbicidas fenoxiacéticos, tales como ácido 4-clorofenoxiacético (4-CPA), ácido (2,4-diclorofenoxi)acético (2,4-D), ácido (3,4-diclorofenoxi)acético (3,4-DA), MCPA (ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico), MCPA-tioetilo, ácido (2,4,5-triclorofenoxi)acético (2,4,5-T); herbicidas fenoxibutíricos, tales como 4-CPB, ácido 4-(2,4-diclorofenoxi)butírico (2,4-DB), ácido 4-(3,4-diclorofenoxi)butírico (3,4-DB), ácido 4-(4-cloro-o-toliloxi)butírico (MCPB), ácido 4-(2,4,5-triclorofenoxi)butírico (2,4,5-TB); herbicidas fenoxipropiónicos, como cloprop, ácido 2-(4-clorofenoxi)propanoico (4-CPP), diclorprop, diclorprop-P, ácido 4-(3,4-diclorofenoxi)butírico (3,4-DP), fenoprop, mecoprop, mecoprop-P; herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiafop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P, trifop. Se prefieren los herbicidas fenoxiacéticos, especialmente 2,4-D y MCPA.

Los herbicidas organofosforados adecuados que comprenden un grupo de ácido carboxílico son bilanafos, glufosinato, L-glufosinato, glufosinato-P, glifosato. Se prefiere el glifosato.

Otros herbicidas adecuados que comprenden un ácido carboxílico son los herbicidas de piridina que comprenden un ácido carboxílico, tal como fluroxipir, triclopir; herbicidas de triazolopirimidina que comprenden un ácido carboxílico, como cloransulam; herbicidas pirimidinilsulfonilurea que comprenden un ácido carboxílico, tal como bensulfuron, clorimuron, foramsulfuron, halosulfuron, mesosulfuron, primisulfuron, sulfometuron.

Los plaguicidas aniónicos adecuados son fungicidas, que comprenden un grupo de ácido carboxílico, tiocarbónico, sulfónico, sulfínico, tiosulfónico o fosforoso, especialmente un grupo de ácido carboxílico. Algunos ejemplos son los fungicidas de polioxina, como polioxorim.

Los plaguicidas aniónicos adecuados son insecticidas, que comprenden un grupo de ácido carboxílico, tiocarbónico, sulfónico, sulfínico, tiosulfónico o fosforoso, especialmente un grupo de ácido carboxílico. Los ejemplos son thuringiensina.

Los plaguicidas aniónicos adecuados son reguladores del crecimiento de las plantas, que comprenden un grupo de ácido carboxílico, tiocarbónico, sulfónico, sulfínico, tiosulfónico o fosforoso, especialmente un grupo de ácido carboxílico. Ejemplos son ácido 1-naftilacético, ácido (2-naftiloxi)acético, ácido indol-3-ilacético, ácido 4-indol-3-ilbutírico, glifosina, ácido jasmónico, ácido 2,3,5-triyodobenzoico, prohexadiona, trinexapac, preferentemente prohexadiona y trinexapac.

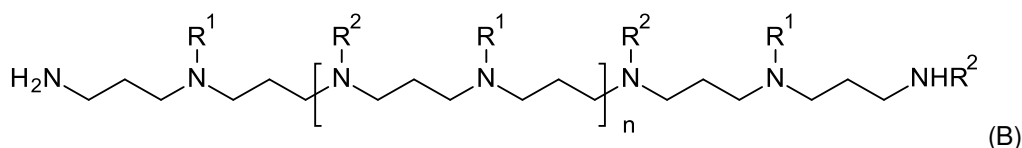
Los plaguicidas aniónicos preferidos son herbicidas aniónicos, más preferentemente dicamba, glifosato, glufosinato, L-glufosinato, 2,4-D, aminopiraldid, aminociclopiraclor y MCPA. En otra forma de realización, se prefieren dicamba, glifosato, glufosinato, L-glufosinato, 2,4-D, MCPA o mezclas de ellos. Se prefieren especialmente dicamba y glifosato. En otra forma de realización preferida, se prefiere dicamba. En otra forma de realización preferida, se prefiere 2,4-D. En otra forma de realización preferida, se prefiere glifosato. En otra forma de realización preferida, se prefiere MCPA.

El término "poliamina" en el sentido de la invención se refiere a un compuesto orgánico con estructura de la fórmula (B).

El término "poliamina catiónica" se refiere a una poliamina, que está presente como catión. De preferencia, en una poliamina catiónica, al menos un grupo amino está presente en la forma catiónica de un amonio, tal como $R-N^+H_3$, $R_2-N^+H_2$ o R_3-N^+H .

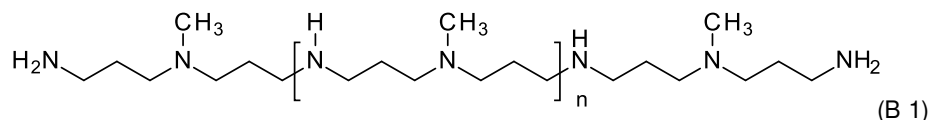
Un experto en la técnica sabe cuál de los grupos amino de la poliamina catiónica está preferentemente protonado, porque esto depende, por ejemplo, del pH o de la forma física. En soluciones acuosas, la alcalinidad de los grupos amino de la poliamina catiónica aumenta normalmente de amina terciaria a amina primaria a amina secundaria.

En una forma de realización, la poliamina de la presente invención tiene la fórmula (B)

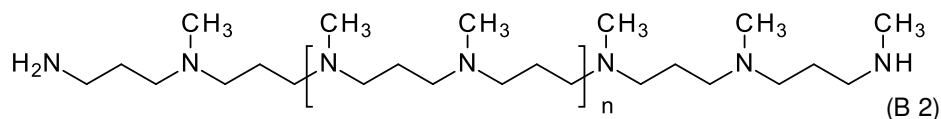


donde R^1 , R^2 son cada uno independientemente H o alquilo C_1-C_6 , n es de 5 a 40. Preferentemente, R^1 y R^2 son cada uno independientemente H o alquilo C_1-C_4 ; más preferentemente, R^1 y R^2 son cada uno independientemente H o metilo y n es de 9 a

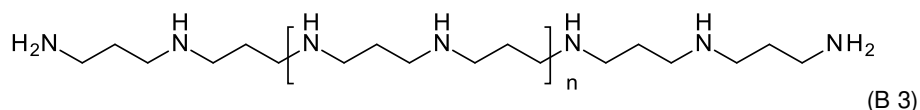
22; lo más preferentemente, R¹ es metilo y R² es H, n es de 9 a 22. Ejemplos de poliaminas catiónicas de la fórmula (B) son las fórmulas B1, B2 y B3, en donde n es de 5 a 40, preferentemente de 9 a 22.



5 En las poliaminas catiónicas de la fórmula (B 1), R¹ es metilo y R² es hidrógeno. n es de 5 a 40, preferentemente de 9 a 22.



En las poliaminas catiónicas de la fórmula (B 2), R¹ es metilo y R² es metilo. n es de 5 a 40, preferentemente de 9 a 22.



10

En las poliaminas catiónicas de la fórmula (B 3), R¹ es hidrógeno y R² es hidrógeno. n es de 5 a 40, preferentemente de 9 a 22.

Las poliaminas de la fórmula (B) pueden prepararse mediante el método descrito en el documento US2018201721A1 o incluso están disponibles comercialmente.

15

La presente invención también se refiere a un método para preparar la sal según la invención que comprende combinar el plaguicida en su forma neutra o como sal, y la poliamina en su forma neutra o como sal. El plaguicida y la poliamina se pueden combinar de forma pura o con el compuesto en su formulación disponible, por ejemplo, formulaciones secas o sólidas, así como formulaciones líquidas tales como formulaciones acuosas. De preferencia, el plaguicida y la poliamina se ponen en contacto con agua. Más preferentemente, el plaguicida o la poliamina, respectivamente, se neutralizan en solución acuosa mediante la adición de la poliamina o el plaguicida, respectivamente. El agua puede eliminarse después de la combinación para aislar la sal. La combinación puede realizarse a la temperatura habitual para preparar sales, por ejemplo, de -20 °C a 100 °C.

20

El plaguicida y la poliamina se pueden combinar en una variedad de relaciones molares, que dependen del número de cargas eléctricas de los iones. Por ejemplo, un mol de un plaguicida aniónico que comprende una carga negativa por mol se combina habitualmente con un mol de poliamina catiónica que comprende una carga positiva

30

por mol. De preferencia, el plaguicida y la poliamina se combinan en una proporción molar tal que resulta en un pH de 6,0 a 10,0, preferentemente de 6,5 a 9,0, más preferentemente de 7,0 a 8,0, cuando la sal está presente en agua a 20 °C en una concentración de 600 g/l.

5 La presente invención se refiere además a una composición agroquímica que comprende la sal según la invención. En la composición agroquímica según la invención pueden estar presentes varios plaguicidas aniónicos, tales como dos o tres. Por ejemplo, la composición puede comprender al menos dos plaguicidas aniónicos seleccionados entre dicamba, quinclorac, glifosato, 2,4-D, aminopiridil y MCPP. Más
10 preferentemente, puede comprender al menos dicamba y glifosato, 2,4-D y dicamba o dicamba y 2,4-D y MCPP.

 La composición agroquímica puede comprender al menos otro plaguicida. El plaguicida adicional se puede seleccionar del grupo que consiste en fungicidas, insecticidas, nematocidas, herbicidas y/o protectores o reguladores del crecimiento,
15 preferentemente del grupo que consiste en fungicidas, insecticidas o herbicidas, más preferentemente herbicidas. Otros plaguicidas preferidos son herbicidas de imidazolinona y herbicidas de triazina.

 La siguiente lista proporciona ejemplos de plaguicidas que pueden usarse como plaguicidas adicionales. Los plaguicidas preferidos de esta lista son aquellos que
20 no son plaguicidas aniónicos.

Ejemplos de fungicidas son:

- A) estrobilurinas
 azoxistrobina, dimoxistrobina, enestroburina, fluoxastrobina, kresoxim-metilo, metominostrobin, orisastrobina, picoxistrobina, piraclostrobina,
25 pirametostrobin, piraxistrobina, piribencarb, trifloxistrobina, (2-cloro-5-[1-(3-metilbenciloxiimino)etil]bencil)carbamato de metilo y 2-(2-(3-(2,6-diclorofenil)-1-metil-allylidenaminoximetil)-fenil)-2-metoxiimino-N-metil-acetamida;
- B) carboxamidas
- carboxanilidas: benalaxil, benalaxil-M, benodanil, bixafeno, boscalid, carboxina,
30 fenfuram, fenhexamida, flutolanil, furametpir, isopirazam, isotianil, kiralaxil, mepronil, metalaxil, metalaxil-M (mefenoxam), ofurace, oxadixil, oxicarboxina, penflufeno, pentiopirad, sedaxano, tecloftalam, tifluzamida, tiadinil, 2-amino-4-metil-tiazol-5-carboxanilida, N-(3',4',5'-trifluorobifenil-2-il)-3-difluorometil-1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida, N-(4'-trifluorometiltiobifenil-2-il)-3-difluorometil-
35 1-metil-1H-pirazol-4-carboxamida y N-(2-(1,3,3-trimetil-butil)-fenil)-1,3-dimetil-

- 5-fluoro-1H-pirazol-4-carboxamida;
- morfólidos carboxílicos: dimethomorf, flumorf, pirimorf;
 - amidas de ácido benzoico: flumetover, fluopicolida, fluopiram, zoxamida;
 - otras carboxamidas: carpropamida, diciclomet, mandiproamida, oxitetraciclina,
- 5 siltiofarm y amida de ácido N-(6-metoxi-piridin-3-il)ciclopropancarboxílico;
- C) azoles
- triazoles: azaconazol, bitertanol, bromuconazol, ciproconazol, difenoconazol, diniconazol, diniconazol-M, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flusilazol, flutriafol, hexaconazol, imibenconazol, ipconazol, metconazol,
 - 10 myclobutanil, oxpoconazol, paclobutrazol, penconazol, propiconazol, protioconazol, simeconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefon, triadimenol, triticonazol, uniconazol;
 - imidazoles: ciazofamida, imazalil, pefurazoato, procloraz, triflumizol;
 - bencimidazoles: benomil, carbendazim, fuberidazol, tiabendazol;
 - 15 - otros: etaboxam, etridiazol, himexazol y 2-(4-cloro-fenil)-N-[4-(3,4-dimetoxi-fenil)-isoxazol-5-il]-2-prop-2-iniloxi-acetamida;
- D) compuestos heterocíclicos
- piridinas: fluazinam, pirifenox, 3-[5-(4-cloro-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina, 3-[5-(4-metil-fenil)-2,3-dimetil-isoxazolidin-3-il]-piridina;
 - 20 - pirimidinas: bupirimate, ciprodinil, diflumetorim, fenarimol, ferimzona, mepanipirim, nitrapirina, nuarimol, pirimetanil;
 - piperazinas: triforina;
 - pirroles: fenciclonil, fludioxonil;
 - morfolinas: aldimorf, dodemorf, acetato de dodemorf, fenpropimorf, tridemorf;
 - 25 - piperidinas: fenpropidina;
 - dicarboximidas: fluoroimida, iprodiona, procimidona, vinclozolina;
 - heterociclos no aromáticos de 5 miembros: famoxadona, fenamidona, flutianil, octilinona, probenazol, éster S-alílico de ácido 5-amino-2-isopropil-3-oxo-4-orto-tolil-2,3-dihidro-pirazol-1-carbotioico;
 - 30 - otros: acibenzolar-S-metilo, ametoctradina, amisulbrom, anilazina, blasticidina-S, captafol, captano, quinometionato, dazomet, debacarb, diclomezina, difenzoquat, metilsulfato de difenzoquat, fenoxanil, Folpet, ácido oxolínico, piperalina, proquinazid, piroquilona, quinoxifeno, triazóxido, triciclazol, 2-butoxi-6-yodo-3-propilcromen-4-ona, 5-cloro-1-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)-2-metil-1H-benzoimidazol y 5-cloro-7-(4-metilpiperidin-1-il)-6-(2,4,6-trifluorofenil)-[1,2,4]tri-
 - 35

- azolo[1,5-a]pirimidina;
- E) carbamatos
- tio- y ditiocarbamatos: ferbam, mancozeb, maneb, metam, metasulfocarb, metiram, propineb, tiram, zineb, ziram;
 - 5 - carbamatos: bentiavalicarb, dietofencarb, iprovalicarb, propamocarb, clorhidrato de propamocarb, valifenalato y éster (4-fluorofenílico) de ácido N-(1-(1-(4-ciano-fenil)etanosulfonil)-but-2-il)carbámico;
- F) otras sustancias activas
- guanidinas: guanidina, dodina, base libre de dodina, guazatina, acetato de guazatina, iminoctadina, triacetato de iminoctadina, iminoctadina-tris (albesilato);
 - 10 - antibióticos: kasugamicina, clorhidrato de kasugamicina hidrato, estreptomicina, polioxina, validamicina A;
 - derivados de nitrofenilo: binapacril, dinobutón, dinocap, nitrtal-isopropilo,
 - 15 tecnazeno;
 - compuestos organometálicos: sales de fentina, tales como acetato de fentina, cloruro de fentina o hidróxido de fentina;
 - compuestos heterociclicos que contienen azufre: ditionona, isoprotiolano;
 - compuestos organofosforados: edifenfos, fosetil, fosetil-aluminio, iprobenfos,
 - 20 ácido fosforoso y sus sales, pirazofos, tolclofos-metilo;
 - compuestos organoclorados: clorotalonil, diclofluanida, diclorofeno, flusulfamida, hexaclorobenceno, pencicuron, pentaclorfenol y sus sales, ftalida, quintoceno, tiofanato-metilo, tolilfluanida, N-(4-cloro-2-nitro-fenil)-N-etil-4-metil-bencenosulfonamida;
 - 25 - sustancias activas inorgánicas: mezcla de Burdeos, acetato de cobre, hidróxido de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre básico, azufre;
 - otros: bifenilo, bronopol, ciflufenamida, cimoxanilo, difenilamina, metrafenona, mildiomicina, oxina-cobre, prohexadiona-calcio, espiroxamina, tebufloquina, tolilfluanida, N-(ciclopropilmetoxiimino-(6-difluoro-metoxi-2,3-difluoro-fenil)-metil)-2-fenil acetamida, N'-(4-(4-cloro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(4-(4-fluoro-3-trifluorometil-fenoxi)-2,5-dimetil-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(2-metil-5-trifluorometil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, N'-(5-difluorometil-2-metil-4-(3-trimetilsilanil-propoxi)-fenil)-N-etil-N-metil formamidina, metil-(1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il)-amida de ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-
 - 30
 - 35

piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, metil-(R)-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-1-il-amida del ácido 2-{1-[2-(5-metil-3-trifluorometil-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-tiazol-4-carboxílico, éster 6-ter-butil-8-fluoro-2,3-dimetil-quinolin-4-ílico de ácido metoxi-acético y *N*-Metil-2-{1-[(5-metil-3-trifluorometil-1H-pirazol-1-il)-acetil]-piperidin-4-il}-*N*-[(1R)-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1-il]-4-tiazolcarboxamida.

Ejemplos de reguladores del crecimiento son:

Ácido abscísico, amidoclor, ancimidol, 6-bencilaminopurina, brassinolida, butralina, clormequat (cloruro de clormequat), cloruro de colina, ciclanilida, daminozida, dikegulac, dimetipina, 2,6-dimetilpuridina, etefona, flumetralina, flurprimidol, flutiacet, forclorfenurona, ácido gibberélico, inabenfida, ácido indol-3-acético, hidrazida maleica, mefluidida, mepiquat (cloruro de mepiquat), ácido naftalenacético, N-6-benciladenina, paclobutrazol, prohexadiona (prohexadiona-calcio), prohidrojasmona, tidiazurona, triapentenol, fosforotritioato de tributilo, ácido 2,3,5-triyodobenzoico, trinexapac-etilo y uniconazol.

Ejemplos de herbicidas son:

- acetamidas: acetoclor, alaclor, butaclor, dimetacloro, dimetenamida, flufenacet, mefenacet, metolaclor, metazaclor, napropamida, naproanilida, petoxamida, pretilaclor, propacloro, tenilclor,
- derivados de aminoácidos: bilanafos, glifosato, glufosinato, sulfosato;
- ariloxifenoxipropionatos: clodinafop, cihalofop-butilo, fenoxaprop, fluazifop, haloxifop, metamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P-tefurilo;
- bipiridilos: diquat, paraquat;
- (tio)carbamatos: asulam, butilato, carbetamida, desmedifam, dimepiperato, eptam (EPTC), esprocarb, molinato, orbencarb, fenmedifam, prosulfocarb, piributicarb, tiobencarb, trialato;
- ciclohexanodionas: butroxidim, cletodim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim, tralcoxidim;
- dinitroanilinas: benfluralina, etalfluralina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina;
- éteres de difenilo: acifluorfen, aclonifeno, bifeno, diclofop, etoxifeno, fomesafeno, lactofeno, oxifluorfen;
- hidroxibenzonitrilos: bomoxinilo, diclobenilo, ioxinilo;
- imidazolinonas: imazametabenz, imazamox, imazapic, imazapir, imazaquina, imazetapir;
- ácidos fenoxiacéticos: clomeprop, ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), 2,4-

- DB, diclorprop, MCPA, MCPA-tioetilo, MCPB, mecoprop;
- pirazinas: cloridazona, flufenpir-etilo, flutiacet, norflurazona, piridato;
 - piridinas: aminopirialid, clopiralid, diflufenicano, ditiopir, fluridona, fluroxipir, picloram, picolinafeno, tiazopir;
 - 5 - sulfonilureas: amidosulfurona, azimsulfurona, bensulfurona, clorimurona-etilo, clorsulfurona, cinosulfurona, ciclosulfamurona, etoxisulfurona, flazasulfurona, flucetosulfurona, flupirsulfurona, foramsulfurona, halosulfurona, imazosulfurona, yodosulfurona, mesosulfurona, metazosulfurona, metsulfurona-metilo, nicosulfurona, oxasulfurona, primisulfurona, prosulfurona, pirazosulfurona,
 - 10 rimsulfurona, sulfometurona, sulfosulfurona, tifensulfurona, triasulfurona, tribenurona, trifloxisulfurona, triflusulfurona, tritosulfurona, 1-((2-cloro-6-propilimidazo[1,2-b]piridazin-3-il)sulfonil)-3-(4,6-dimetoxi-pirimidin-2-il)urea;
 - triazinas: ametrina, atrazina, cianazina, dimetametrina, etiozina, hexazinona, metamitrón, metribuzina, prometrina, simazina, terbutilazina, terbutrina,
 - 15 triaziflam;
 - ureas: clorotolurona, daimurona, diurona, fluometurona, isoproturona, linurona, metabenzotiazurona, tebutiurona;
 - otros inhibidores de la acetolactato sintasa: bispiribac-sodio, cloransulam-metilo, diclosulam, florasulam, flucarbazona, flumetsulam, metosulam, orto-
 - 20 sulfamurona, penoxsulam, propoxicarbazona, piribambenz-propilo, piribenzoxim, piriftalida, piriminobac-metilo, pirimisulfano, piritiobac, piroxasulfona, piroxsulam;
 - otros: amicarbazona, aminotriazol, anilofos, beflubutamida, benazolina, bencarbazona, benfluresato, benzofenap, bentazona, benzobiciclona,
 - 25 biciclopirona, bromacilo, bromobutide, butafenacilo, butamifos, cafenstrol, carfentrazona, cinidona-etilo, clortal, cinmetilina, clomazona, cumilurona, cipro-sulfamida, dicamba, difenzoquat, diflufenzopir, *Drechslera monoceras*, endotal, etofumesato, etobenzanida, fenoxasulfona, fentrazamida, flumiclorac-pentilo, flumioxazina, flupoxam, flurocloridona, flurtamona, indanofano,
 - 30 isoxabeno, isoxaflutol, lenacilo, propanilo, propizamida, quinclorac, quinmerac, mesotriona, ácido metilarsónico, naptalam, oxadiargilo, oxadiazona, oxaziclomefona, pentoxazona, pinoxadeno, piraclonilo, piraflufeno-etilo, pirasulfotol, pirazoxifeno, pirazolinato, quinoclamina, saflufenacilo, sulcotriona, sulfentrazona, terbacilo, tefuriltriona, tembotriona, tiencarbazona,
 - 35 topramezona, éster etílico de ácido (3-[2-cloro-4-fluoro-5-(3-metil-2,6-dioxo-4-

- trifluorometil-3,6-dihidro-2H-pirimidin-1-il)-fenoxi]-piridin-2-iloxi)-acético, éster metílico de ácido 6-amino-5-cloro-2-ciclopropil-pirimidin-4-carboxílico, 6-cloro-3-(2-ciclopropil-6-metil-fenoxi)-piridazin-4-ol, ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-fenil)-5-fluoro-piridin-2-carboxílico, éster metílico de ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-2-fluoro-3-metoxi-fenil)-piridin-2-carboxílico y éster metílico de ácido 4-amino-3-cloro-6-(4-cloro-3-dimetilamino-2-fluoro-fenil)-piridine-2-carboxílico.
- 5 Ejemplos de insecticidas son:
- organo(tio)fosfatos: acefato, azametifos, azinfos-metilo, clorpirifos, clorpirifos-metilo, clorfenvinfos, diazinona, diclorvos, dicrotofos, dimetoato, disulfoton, etion, fenitrothion, fention, isoxation, malation, metamidofos, metidation, metil-paration, mevinfos, monocrotofos, oxidemetona-metilo, paraoxon, paration, fentoato, fosadona, fosmet, fosfamidona, forato, foxim, pirimifos-metilo, profenofos, protiofos, sulprofos, tetraclorvinfos, terbufos, triazofos, triclofon;
 - 10 - carbamatos: alanicarb, aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbarilo, carbofurano, carbosulfano, fenoxicarb, furatiocarb, metiocarb, metomilo, oxamilo, pirimicarb, propoxur, tiodicarb, triazamato;
 - 15 - piretroides: aletrina, bifentrina, ciflutrina, cihalotrina, cifenotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, deltametrina, esfenvalerato, etofenprox, fenpropatrina, fenvalerato, imiprotrina, lambda-cihalotrina, permetrina, praletrina, piretrina I y II, resmetrina, silafluofeno, tau-fluvalinato, teflutrina, tetrametrina, tralometrina, transflutrina, proflutrina, dimeflutrina;
 - 20 - reguladores del crecimiento de insectos: a) inhibidores de la síntesis de quitina: benzoilureas: clorfluazuron, cirmazina, diflubenzuron, flucicloxuron, flufenoxuron, hexaflumuron, lufenuron, novaluron, teflubenzuron, triflumuron; buprofezina, diofenolano, hexitiazox, etoxazol, clofentazina; b) antagonistas de ecdisona: halofenozida, metoxifenoazida, tebufenoazida, azadiractina; c) juvenoides: piriproxifeno, metopreno, fenoxicarb; d) inhibidores de la biosíntesis de lípidos: espiroclorfen, espiromesifeno, espirotetramato;
 - 25 - compuestos agonistas/antagonistas del receptor nicotínico: clotianidina, dinotefurano, imidacloprid, tiametoxam, nitenpiram, acetamiprid, tiacloprid, 1-(2-cloro-tiazol-5-ilmetil) -2-nitrimino-3,5-dimetil-[1,3,5]triazinano;
 - 30 - compuestos antagonistas de GABA: endosulfán, etiprol, fipronil, vaniliprol, pirafluprol, piriprol, amida del ácido 5-amino-1-(2,6-dicloro-4-metil-fenil)-4-sulfina-1H pirazol-3-carbotioico;
 - 35

- insecticidas de lactona macrocíclica: abamectina, emamectina, milbemectina, lepimectina, spinosad, spinetoram;
- acaricidas inhibidores del transporte de electrones mitocondrial (METI) I: fenazaquin, piridabeno, tebufenpirad, tolfenpirad, flufenerim;
- 5 - compuestos METI II y III: acequinocilo, fluacyprim, hidrametilnona;
- desacopladores: clorfenapir;
- inhibidores de la fosforilación oxidativa: cihexatina, diafentiurón, óxido de fenbutatina, propargita;
- compuestos disruptores de la muda: criomazina;
- 10 - inhibidores de la oxidasa de función mixta: butóxido de piperonilo;
- bloqueantes de los canales de sodio: indoxacarb, metaflumizona;
- otros: benclotiaz, bifenazato, cartap, flonicamid, piridalilo, pimetrozina, azufre, tiociclam, flubendiamida, clorantraniliprol, ciazipir (HGW86), cienopirafeno, flupirazofos, ciflumetofeno, amidoflumet, imiciafos, bistriflurona y
- 15 pirifluquinazona.

Las composiciones según la invención son adecuadas como herbicidas. Son adecuados como tales o como una composición formulada apropiadamente. Las composiciones de acuerdo con la invención controlan la vegetación en áreas no cultivadas de manera muy eficiente, especialmente a altas tasas de aplicación. Actúan

20 contra las malezas de hoja ancha y las malezas en cultivos como trigo, arroz, maíz, soja y algodón sin causar ningún daño significativo a las plantas de cultivo. Este efecto se observa principalmente a bajas tasas de aplicación.

Dependiendo del método de aplicación en cuestión, las composiciones según la invención se pueden emplear adicionalmente en un número adicional de plantas de

25 cultivo para eliminar plantas indeseables. Ejemplos de cultivos adecuados son los siguientes:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Avena sativa, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Brassica

30 oleracea, Brassica nigra, Brassica juncea, Brassica campestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus

35 annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas,

Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pistacia vera, Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Prunus armeniaca, Prunus cerasus, Prunus dulcis and prunus domestica, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Sinapis alba, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticale, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

- 10 Las composiciones de acuerdo con la invención también se pueden usar en plantas modificadas genéticamente, por ejemplo, para alterar sus rasgos o características. La expresión “plantas modificadas genéticamente” debe entenderse como plantas cuyo material genético ha sido modificado mediante el uso de técnicas de ADN recombinante de una manera que en circunstancias naturales no puede
- 15 obtenerse fácilmente mediante cruzamiento, mutaciones, recombinación natural, reproducción, mutagénesis o ingeniería genética. Normalmente, se han integrado uno o más genes en el material genético de una planta modificada genéticamente para mejorar determinadas propiedades de la planta. Tales modificaciones genéticas también incluyen, pero no se limitan a modificación postranscricional dirigida de
- 20 proteína(s), oligo- o polipéptidos, por ejemplo, por glicosilación o adiciones de polímeros tales como restos prenilados, acetilados o farnesilados o restos PEG.

- Además, también se cubren plantas que, mediante el uso de técnicas de ADN recombinante, son capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas, especialmente las conocidas del género bacteriano Bacillus, particularmente de
- 25 Bacillus thuringiensis, tales como endotoxinas, por ejemplo, CryIA(b), CryIA(c), CryIF, CryIF(a2), CryIIA(b), CryIIIA, CryIIIB(b1) o Cry9c; proteínas insecticidas vegetativas (VIP), por ejemplo, VIP1, VIP2, VIP3 o VIP3A; proteínas insecticidas de nematodos colonizadores de bacterias, por ejemplo, Photorhabdus spp. o Xenorhabdus spp.; toxinas producidas por animales, tales como toxinas de escorpión, toxinas de
- 30 arácnidos, toxinas de avispas u otras neurotoxinas específicas de insectos; toxinas producidas por hongos, tales como toxinas de Streptomyces, lectinas de plantas, tales como lectinas de guisante o cebada; aglutininas; inhibidores de proteinasas, tales como inhibidores de tripsina, inhibidores de serina proteasa, inhibidores de patatina, cistatina o papaína; proteínas inactivadoras de ribosomas (RIP), tales como ricina,
- 35 maíz-RIP, abrina, lufina, saporina o briodina; enzimas del metabolismo de esteroides,

tales como 3-hidroxi-esteroide oxidasa, ecdiesterioide-IDP-glicosil-transferasa, colesterol oxidasas, inhibidores de ecdisona o HMG-CoA-reductasa; bloqueadores de los canales iónicos, como bloqueadores de los canales de sodio o calcio; esterasa de hormona juvenil; receptores de hormonas diuréticas (receptores de helicoquinina);
5 estilbenosintasa, bibencil sintasa, quitinasas o glucanasas. En el contexto de la presente invención, estas proteínas o toxinas insecticidas deben entenderse expresamente también como pretoxinas, proteínas híbridas, proteínas truncadas o modificadas de otro modo. Las proteínas híbridas se caracterizan por una nueva combinación de dominios proteicos (véase, por ejemplo, el documento WO
10 02/015701). Se describen otros ejemplos de tales toxinas o plantas modificadas genéticamente capaces de sintetizar tales toxinas, por ejemplo, en los documentos EP-A 374 753, WO 93/007278, WO 95/34656, EP-A 427 529, EP-A 451 878, WO 03/18810 y WO 03/52073. Los métodos para producir tales plantas modificadas genéticamente son conocidos en general por el experto en la técnica y se describen,
15 por ejemplo, en las publicaciones mencionadas con anterioridad. Estas proteínas insecticidas contenidas en las plantas modificadas genéticamente imparten a las plantas productoras de estas proteínas tolerancia a plagas nocivas de todos los grupos taxonómicos de artrópodos, especialmente a los escarabajos (coleópteros), insectos de dos alas (dípteros) y polillas (lepidópteros) y nematodos (Nematoda). Las plantas
20 genéticamente modificadas capaces de sintetizar una o más proteínas insecticidas se describen, por ejemplo, en las publicaciones mencionadas con anterioridad, y algunas de las cuales están disponibles comercialmente como YieldGard® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab), YieldGard® Plus (cultivares de maíz que producen toxinas Cry1Ab y Cry3Bb1), Starlink® (cultivares de maíz que producen la toxina Cry9c), Herculex® RW (cultivares de maíz que producen Cry34Ab1, Cry35Ab1 y la enzima fosfinotricina-N-acetiltransferasa [PAT]); NuCOTN® 33B (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® I (cultivares de algodón que producen la toxina Cry1Ac), Bollgard® II (cultivares de algodón que producen toxinas Cry1Ac y Cry2Ab2); VIPCOT® (cultivares de algodón que producen una toxina VIP); NewLeaf®
25 (cultivares de papa que producen la toxina Cry3A); Bt-Xtra®, NatureGard®, KnockOut®, BiteGard®, Protecta®, Bt11 (por ejemplo, Agrisure® CB) y Bt176 de Syngenta Seeds SAS, Francia, (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1Ab y la enzima PAT), MIR604 de Syngenta Seeds SAS, Francia (cultivares de maíz que producen una versión modificada de la toxina Cry3A, comp. el documento WO
30 03/018810), MON 863 de Monsanto Europe S.A., Bélgica (cultivares de algodón que

producen una versión modificada de la toxina Cry1Ac) y 1507 de Pioneer Overseas Corporation, Bélgica (cultivares de maíz que producen la toxina Cry1F y la enzima PAT).

5 Las composiciones según la invención se aplican a las plantas principalmente mediante pulverización de hojas. En este caso, la aplicación se puede llevar a cabo utilizando, por ejemplo, agua como soporte mediante técnicas de pulverización habituales utilizando cantidades de licor de pulverización de aproximadamente 100 a 1000 l/ha (por ejemplo, de 300 a 400 l/ha). Las composiciones herbicidas también se pueden aplicar mediante el método de volumen bajo o volumen ultrabajo, o en forma
10 de microgránulos.

Las composiciones herbicidas según la presente invención se pueden aplicar antes o después de la emergencia, o junto con la semilla de una planta de cultivo. También es posible aplicar los compuestos y composiciones aplicando semillas, pretratadas con una composición de la invención, de una planta de cultivo. Si las
15 composiciones según la invención son peor toleradas por determinadas plantas de cultivo, se pueden utilizar técnicas de aplicación en las que se pulvericen las composiciones herbicidas, con la ayuda del equipo de pulverización, de forma que en la medida de lo posible no entren en contacto con las hojas de las plantas de cultivo sensibles, mientras que las composiciones de acuerdo con la invención alcanzan las
20 hojas de plantas indeseables que crecen debajo, o la superficie del suelo desnudo (post-dirigido, lay-by).

En una forma de forma de realización adicional, la composición según la invención se puede aplicar tratando las semillas. El tratamiento de semillas comprende esencialmente todos los procedimientos familiares para el experto en la técnica (abono
25 de semillas, recubrimiento de semillas, espolvoreo de semillas, remojo de semillas, recubrimiento de películas de semillas, recubrimiento de semillas multicapa, incrustaciones de semillas, goteo de semillas y granulación de semillas) basados en los compuestos de la fórmula I según la invención o las composiciones preparadas a partir de ella. Aquí, las composiciones herbicidas se pueden aplicar diluidas o sin diluir.

30 El término semilla comprende semillas de todo tipo, tales como, por ejemplo, maíz, semillas, frutos, tubérculos, plántulas y formas similares. Aquí, preferentemente, el término semilla describe maíces y semillas. La semilla utilizada puede ser la semilla de las plantas útiles mencionadas con anterioridad, pero también la semilla de plantas transgénicas o de plantas obtenidas mediante métodos de cultivo habituales.

35 Las tasas de aplicación de las composiciones según la invención son de 0,0001

a 3,0, preferentemente de 0,01 a 1,0 kg/ha de sustancia activa (s.a.), dependiendo del objetivo de control, la temporada, las plantas objetivo y la etapa de crecimiento. Para tratar la semilla, los compuestos I se emplean generalmente en cantidades de 0,001 a 10 kg por 100 kg de semilla.

5 Las sales según la invención se pueden convertir en tipos habituales de composiciones agroquímicas, por ejemplo, soluciones, emulsiones, suspensiones, polvillo, polvos, pastas y gránulos. El tipo de composición depende del propósito particular pretendido; en cada caso, debe asegurar una distribución fina y uniforme del compuesto según la invención. Ejemplos de tipos de composición son suspensiones
10 (SC, OD, FS), concentrados emulsionables (EC), emulsiones (EW, EO, ES), pastas, pastillas, polvos humectables o polvos (WP, SP, SS, WS, DP, DS) o gránulos (GR, FG, GG, MG), que pueden ser solubles en agua o humectables, así como formulaciones en gel para el tratamiento de materiales de propagación de plantas como semillas (GF). Normalmente, los tipos de composición (por ejemplo, SC, OD, FS,
15 EC, WG, SG, WP, SP, SS, WS, GF) se emplean diluidos. Los tipos de composición como DP, DS, GR, FG, GG y MG se suelen utilizar sin diluir. Las composiciones se preparan de manera conocida.

Las composiciones agroquímicas también pueden contener auxiliares que son habituales en las composiciones agroquímicas. Los auxiliares utilizados dependen de
20 la forma de aplicación particular y de la sustancia activa, respectivamente. Ejemplos de auxiliares adecuados son disolventes, portadores sólidos, dispersantes o emulsionantes (tales como otros solubilizantes, coloides protectores, tensioactivos y agentes de adhesión), espesantes orgánicos e inorgánicos, bactericidas, agentes anticongelantes, agentes antiespumantes, si procede colorantes y agentes de
25 pegajosidad o aglutinantes (por ejemplo, para formulaciones de tratamiento de semillas).

Los disolventes adecuados son agua, disolventes orgánicos como fracciones de aceite mineral de punto de ebullición medio a alto, como querosén o gasoil, además aceites de alquitrán de hulla y aceites de origen vegetal o animal, hidrocarburos
30 alifáticos, cíclicos y aromáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, parafina, tetrahidronaftaleno, naftalenos alquilados o sus derivados, alcoholes como metanol, etanol, propanol, butanol y ciclohexanol, glicoles, cetonas como ciclohexanona y gamma-butirolactona, dimetilamidas de ácidos grasos, ácidos grasos y grasas ésteres ácidos y disolventes fuertemente polares, por ejemplo, aminas tales como N-
35 metilpirrolidona.

Los portadores sólidos son tierras minerales como silicatos, geles de sílice, talco, caolines, piedra caliza, cal, tiza, bolo, loess, arcillas, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, harina de madera y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros portadores sólidos.

Los tensioactivos adecuados (adyuvantes, humectantes, agentes de pegajosidad, dispersantes o emulsionantes) son sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y amonio de ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido ligninsulfónico (tipos Borresperse®, Borregard, Noruega), ácido fenolsulfónico, ácido naftalensulfónico (tipos Morwet®, Akzo Nobel, EE. UU.), ácido dibutilnaftalenosulfónico (tipos Nekal®, BASF, Alemania) y ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquil-arilsulfonatos, alquilsulfatos, lauriletersulfatos, sulfatos de alcohol graso y hexa-, hepta- y octadecanolatos sulfatados, éteres de glicol de alcoholes grasos sulfatados, además condensados de naftaleno o de ácido naftalensulfónico con fenol y formaldehído, éter polioxietilen octilfenílico, isooctilfenol etoxilado, octilfenol, nonilfenol, alquilfenil poliglicol éteres, tributilfenil poliglicol éter, triestearilfenil poliglicol éter, alquilaril poliéter alcoholes, condensados de alcohol y alcohol graso/óxido de etileno, aceite de ricino etoxilado, polioxietilen alquil éteres, polioxipropileno etoxilado, alcohol láurico poliglicol éter acetal, ésteres de sorbitol, licores de desecho de sulfito de lignina y proteínas, proteínas desnaturalizadas, polisacáridos (por ejemplo, metilcelulosa), almidones hidrofóbicamente modificados, alcoholes polivinílicos (tipos Mowiol®, Clariant, Suiza), policarboxilatos (tipos Sokolan®, BASF, Alemania), polialcoxilatos, polivinilaminas (tipos Lupasol®, BASF, Alemania), polivinilpirrolidona y sus copolímeros.

Ejemplos de espesantes (es decir, compuestos que imparten una fluidez modificada a las composiciones, es decir, alta viscosidad en condiciones estáticas y baja viscosidad durante la agitación) son los polisacáridos y arcillas orgánicas e inorgánicas como la goma xantano (Kelzan®, CP Kelco, EE. UU.), Rhodopol® 23 (Rhodia, Francia), Veegum® (RT Vanderbilt, EE. UU.) o Attaclay® (Engelhard Corp., NJ, EE. UU.). Pueden añadirse bactericidas para la conservación y estabilización de la composición. Ejemplos de bactericidas adecuados son los basados en diclorofeno y alcohol bencílico hemiformal (Proxel® de ICI o Acticide® RS de Thor Chemie y Kathon® MK de Rohm & Haas) y derivados de isotiazolinona como alquilisotiazolinonas y benzisotiazolinonas (Acticide® MBS de Thor Chemie). Ejemplos

de agentes anticongelantes adecuados son etilenglicol, propilenglicol, urea y glicerina. Ejemplos de agentes antiespumantes son emulsiones de silicona (tales como, por ejemplo, Silikon® SRE, Wacker, Alemania o Rhodorsil®, Rhodia, Francia), alcoholes de cadena larga, ácidos grasos, sales de ácidos grasos, compuestos fluoroorgánicos y mezclas de los mismos. Ejemplos de agentes de pegajosidad o aglutinantes son polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, alcoholes polivinílicos y éteres de celulosa (Tylose®, Shin-Etsu, Japón).

Los polvos, los materiales para esparcir y los polvillos se pueden preparar mezclando o triturando simultáneamente las sales según la invención y, dado el caso, otras sustancias activas, con al menos un portador sólido. Gránulos, por ejemplo, los gránulos revestidos, los gránulos impregnados y los gránulos homogéneos pueden prepararse uniendo las sustancias activas a portadores sólidos. Ejemplos de portadores sólidos son tierras minerales tales como geles de sílice, silicatos, talco, caolín, arcilla, piedra caliza, cal, tiza, bolo, loess, arcilla, dolomita, tierra de diatomeas, sulfato de calcio, sulfato de magnesio, óxido de magnesio, materiales sintéticos molidos, fertilizantes, tales como, por ejemplo, sulfato de amonio, fosfato de amonio, nitrato de amonio, ureas y productos de origen vegetal, tales como harina de cereales, harina de corteza de árbol, aserrín y harina de cáscara de nuez, polvos de celulosa y otros portadores sólidos.

Ejemplos de tipos de composición son:

1. Tipos de composición para diluir con agua

i) Concentrados solubles en agua (SL, LS)

Se disuelven 10 partes en peso de una sal según la invención en 90 partes en peso de agua o en un disolvente soluble en agua. Como alternativa, se añaden agentes humectantes u otros auxiliares. La sustancia activa se disuelve al diluirla con agua. De esta forma se obtiene una composición con un contenido del 10 % en peso de sustancia activa.

ii) Concentrados dispersables (DC)

Se disuelven 20 partes en peso de una sal según la invención en 70 partes en peso de ciclohexanona con adición de 10 partes en peso de un dispersante, por ejemplo, polivinilpirrolidona. La dilución con agua produce una dispersión. El contenido de sustancia activa es del 20 % en peso.

iii) Concentrados emulsionables (EC)

Se disuelven 15 partes en peso de una sal según la invención en 75 partes en peso de xileno con adición de dodecilmecenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite

de ricino (en cada caso 5 partes en peso). La dilución con agua da una emulsión. La composición tiene un contenido de sustancia activa del 15 % en peso.

iv) Emulsiones (EW, EO, ES)

Se disuelven 25 partes en peso de una sal según la invención en 35 partes en peso de xileno con adición de dodecilmecenosulfonato de calcio y etoxilato de aceite de ricino (en cada caso 5 partes en peso). Esta mezcla se introduce en 30 partes en peso de agua mediante una máquina emulsionante (Ultraturrax) y se convierte en una emulsión homogénea. La dilución con agua produce una emulsión. La composición tiene un contenido de sustancia activa del 25 % en peso.

10 v) Suspensiones (SC, OD, FS)

En un molino de bolas agitado se trituran 20 partes en peso de una sal según la invención con la adición de 10 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y 70 partes en peso de agua o un disolvente orgánico para dar una suspensión fina de sustancia activa. La dilución con agua produce una suspensión estable de sustancia activa. El contenido de sustancia activa en la composición es del 20 % en peso.

vi) Gránulos dispersables en agua y gránulos solubles en agua (WG, SG)

50 partes en peso de una sal de acuerdo con la invención se muelen finamente con la adición de 50 partes en peso de dispersantes y agentes humectantes y se preparan como gránulos dispersables en agua o solubles en agua por medio de dispositivos técnicos (por ejemplo, extrusión, torre de pulverización, lecho fluidizado). La dilución con agua produce una dispersión o solución estable de la sustancia activa. La composición tiene un contenido de sustancia activa del 50 % en peso.

vii) Polvos dispersables en agua y polvos solubles en agua (WP, SP, SS, WS)

Se muelen 75 partes en peso de una sal según la invención en un molino de rotor-estator con adición de 25 partes en peso de dispersantes, agentes humectantes y gel de sílice. La dilución con agua produce una dispersión o solución estable de sustancia activa. El contenido de sustancia activa de la composición es del 75 % en peso.

viii) Gel (GF)

En un molino de bolas con agitación, se trituran 20 partes en peso de una sal según la invención con la adición de 10 partes en peso de dispersantes, 1 parte en peso de un gelificante humectante y 70 partes en peso de agua o de un disolvente orgánico para dar una suspensión fina de la sustancia activa. La dilución con agua produce una suspensión estable de la sustancia activa, por lo que se obtiene una composición con un 20 % (p/p) de sustancia activa.

2. Tipos de composición que deben aplicarse sin diluir

ix) Polvos espolvoreables (DP, DS)

Se muelen finamente 5 partes en peso de una sal según la invención y se mezclan íntimamente con 95 partes en peso de caolín finamente dividido. Esto produce una composición espolvoreable que tiene un contenido de sustancia activa del 5 % en peso.

x) Gránulos (GR, FG, GG, MG)

Se muelen finamente 0,5 partes en peso de una sal según la invención y se asocian con 99,5 partes en peso de portadores. Los métodos actuales son la extrusión, el secado por pulverización o el lecho fluidizado. Se obtienen gránulos para aplicar sin diluir con un contenido de sustancia activa del 0,5 % en peso.

xi) Soluciones ULV (UL)

Se disuelven 10 partes en peso de una sal según la invención en 90 partes en peso de un disolvente orgánico, por ejemplo, xileno. Esto produce una composición para aplicar sin diluir con un contenido de sustancia activa del 10 % en peso.

Las composiciones agroquímicas comprenden generalmente entre el 0,01 y el 95 %, preferentemente entre el 0,1 y el 90 %, lo más preferentemente entre el 0,5 y el 90 %, en peso de sales de acuerdo con la invención. Estas sustancias activas se emplean con una pureza del 90 % al 100 %, preferentemente del 95 % al 100 % (según el espectro de RMN). Concentrados solubles en agua (LS), concentrados fluidos (FS), polvos para tratamiento en seco (DS), polvos dispersables en agua para tratamiento en suspensión (WS), polvos solubles en agua (SS), emulsiones (ES), concentrados emulsionables (EC) y geles (GF) se emplean habitualmente para el tratamiento de materiales de propagación de plantas, en particular semillas. Estas composiciones se pueden aplicar a materiales de propagación de plantas, particularmente semillas, diluidas o sin diluir. Las composiciones en cuestión producen, después de una dilución de dos a diez veces, concentraciones de sustancia activa del 0,01 al 60 % en peso, preferentemente del 0,1 al 40 % en peso, en las preparaciones listas para el uso.

En otra forma de realización de esta invención, la composición agroquímica comprende 10 – 70 % en peso de sales de acuerdo con esta invención, 30 – 90 % en peso de agua, opcionalmente al menos un plaguicida adicional y opcionalmente hasta 10 % en peso de auxiliares, en donde la cantidad de todos los componentes asciende al 100 % en peso.

La aplicación se puede realizar antes o durante la siembra. Los métodos para

aplicar o tratar compuestos agroquímicos y composiciones de los mismos, respectivamente, sobre el material de propagación de plantas, especialmente semillas, son conocidos en la técnica e incluyen desinfección, recubrimiento, granulación, espolvoreado, remojo y métodos de aplicación en surcos del material de propagación.

- 5 En una forma de realización preferida, los compuestos o las composiciones de los mismos, respectivamente, se aplican sobre el material de propagación de la planta mediante un método tal que no se induce la germinación, por ejemplo, por desinfección, granulación, recubrimiento y espolvoreo de semillas. En una forma de realización preferida, se utiliza una composición de tipo suspensión (FS) para el
- 10 tratamiento de semillas. Por lo general, una composición de FS puede comprender 1-800 g/l de sustancia activa, 1200 g/l de tensioactivo, 0 a 200 g/l de agente anticongelante, 0 a 400 g/l de aglutinante, 0 a 200 g/l de un pigmento y hasta 1 litro de disolvente, preferentemente agua.

- Las sustancias activas se pueden utilizar como tales o en forma de sus
- 15 composiciones, por ejemplo, en forma de soluciones, polvos, suspensiones, dispersiones, emulsiones, dispersiones de aceite, pastas, productos espolvoreables, materiales para esparcir o gránulos directamente pulverizables, mediante pulverización, atomización, espolvoreo, esparcimiento, cepillado, inmersión o vertido. Las formas de aplicación dependen completamente de los propósitos previstos; se
- 20 pretende asegurar en cada caso la distribución más fina posible de las sustancias activas según la invención. Se pueden preparar formas de aplicación acuosas a partir de concentrados en emulsión, pastas o polvos humectables (polvos pulverizables, dispersiones de aceite) mediante la adición de agua. Para preparar emulsiones, pastas o dispersiones de aceite, las sustancias, como tales o disueltas en un aceite o
- 25 disolvente, se pueden homogeneizar en agua mediante un humectante, agente de pegajosidad, dispersante o emulsionante. Alternativamente, es posible preparar concentrados compuestos de sustancia activa, humectante, agente de pegajosidad, dispersante o emulsionante y, si es apropiado, disolvente o aceite, y tales concentrados son adecuados para diluir con agua. Las concentraciones de sustancia
- 30 activa en las preparaciones listas para usar se pueden variar dentro de rangos relativamente amplios. En general, son del 0,0001 al 10 %, preferentemente del 0,001 al 1 % en peso de sustancia activa. Las sustancias activas también se pueden utilizar con éxito en el proceso de ultrabajo volumen (ULV), siendo posible aplicar composiciones que comprendan más del 95 % en peso de sustancia activa, o incluso
- 35 aplicar la sustancia activa sin aditivos.

Cuando se emplean en la protección de plantas, las cantidades de sustancias activas aplicadas son, dependiendo del tipo de efecto deseado, de 0,001 a 2 kg por ha, preferentemente de 0,005 a 2 kg por ha, más preferentemente de 0,05 a 0,9 kg por ha, en particular de 0,1 a 0,75 kg por ha. En el tratamiento de materiales de propagación de plantas como semillas, por ejemplo, espolvoreando, cubriendo o empapando semillas, las cantidades de sustancia activa de 0,1 a 1000 g, preferentemente de 1 a 1000 g, más preferentemente de 1 a 100 g y lo más preferentemente de 5 a 100 g, por 100 kilogramos de material de propagación vegetal (preferentemente semillas) son generalmente necesarios. Cuando se usa en la protección de materiales o productos almacenados, la cantidad de sustancia activa aplicada depende del tipo de área de aplicación y del efecto deseado. Las cantidades habitualmente aplicadas en la protección de materiales son, por ejemplo, de 0,001 g a 2 kg, preferentemente de 0,005 g a 1 kg, de sustancia activa por metro cúbico de material tratado.

Se pueden añadir varios tipos de aceites, humectantes, adyuvantes, herbicidas, bactericidas, otros fungicidas y/o plaguicidas a las sustancias activas o las composiciones que las comprenden, si es apropiado, no hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla en tanque). Estos agentes pueden mezclarse con las composiciones según la invención en una relación en peso de 1:100 a 100:1, preferentemente de 1:10 a 10:1. Los adyuvantes que pueden usarse son en particular polisiloxanos modificados orgánicos tales como Break Thru S 240®; alcoxilatos de alcohol tales como Atplus 245®, Atplus MBA 1303®, Plurafac LF 300® y Lutensol ON 30®; polímeros en bloque de EO/PO, por ejemplo, Pluronic RPE 2035® y Genapol B®; etoxilatos de alcohol tales como Lutensol XP 80®; y dioctil sulfosuccinato sódico como Leophen RA®.

Las sales según la invención también pueden estar presentes junto con otras sustancias activas, por ejemplo, con herbicidas, insecticidas, reguladores del crecimiento, fungicidas o bien con fertilizantes, como premezcla o, en su caso, no hasta inmediatamente antes de su uso (mezcla en tanque).

La presente invención también se refiere a un método para combatir insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos, que comprende poner en contacto plantas, semillas, suelo o hábitat de plantas en o sobre los cuales los insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos están creciendo o pueden crecer, plantas, semillas o suelo por proteger del ataque o infestación por dichos insectos dañinos y/u hongos fitopatógenos con una cantidad eficaz de la formulación agroquímica según la invención.

La presente invención se refiere además a un método para controlar la vegetación no deseada, que comprende permitir que una cantidad herbicida eficaz de la formulación agroquímica según la invención actúe sobre las plantas, su hábitat o sobre la semilla de dichas plantas.

- 5 La presente invención se refiere además a semillas que comprenden la sal según la invención. De preferencia, la semilla se recubre con una formulación agroquímica que comprende la sal según la invención.

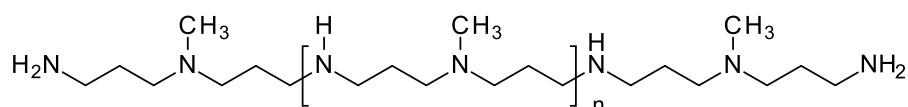
Las sales según la invención muestran una volatilidad más baja. Estas sales se preparan fácilmente a partir de compuestos económicos, disponibles industrialmente, que son fáciles de manipular.

La invención se ilustra además, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos. Los tratamientos de invernadero y cámara de crecimiento se aplican típicamente al sustrato de prueba utilizando un rociador de pista de laboratorio con una boquilla 95015E (fuente: Spraying Systems/TeeJet) y un volumen de rociado de 146 L/ha.

Ejemplos:

Ácido dicamba: Calidad técnica del herbicida que comprende el 90 % en peso de ácido libre de dicamba.

- 20 Oligo-N,N-bis(3-aminopropil)metilamina (MPPI): fórmula como a continuación, en la que n es 9-22.



Ejemplo 1: preparación de sales

- 25 Se prepararon sales que comprenden dicamba como anión plaguicida y varios cationes poliamina. Se suspendió en agua una cantidad conocida de ácido dicamba mientras se agitaba. La suspensión se tituló con poliamina a un pH de 7,0 a 8,0 hasta que se disolvieron todos los sólidos y se formaron las sales. Se añadió agua adicional para ajustar la concentración deseada de dicamba (600 g/l). La Tabla 1 enumera los detalles de las composiciones finales. La concentración de dicamba fue del 48,4 % en peso en cada caso. La concentración de agua se añadió hasta el 100 % en peso en cada caso. La calidad de la poliamina se indica entre paréntesis. N,N-Bis(3-aminopropil)metilamina (100 %) se refiere a BAPMA en lo sucesivo y oligo-N,N-bis(3-

aminopropil)metilamina (100%) se refiere a MPPI en lo sucesivo. Se demostró que todas las sales probadas tienen una muy buena solubilidad en agua, es decir, que las sales de dicamba son solubles hasta al menos 600 g/l.

5 Tabla 1: Sales de Dicamba

Entrada	Tipo de catión poliamina	Concentración (p/p %)
1	N,N-Bis(3-aminopropil)metilamina (100 %)	12,5
2	Oligo-N,N-bis(3-aminopropil)metilamina (100%)	18.4

La entrada 1 no forma parte de esta invención.

Ejemplo 2 - Volatilidad de dicamba determinada en placa de Petri abierta

- 10 Una muestra de dicamba de las soluciones acuosas de dicamba (600 g/l) preparadas en el Ejemplo 1 (Tabla 1) se diluyó con agua destilada en una proporción de 1:50. Para ayudar a esparcir las muestras de manera uniforme sobre la superficie de la placa, se añadió Silwet L-77 (0,1 % en peso). Se aplicó un total de 300 µl de esta muestra diluida por placa de Petri (diámetro 5 cm). Las placas se mantuvieron en una
- 15 cámara ambiental (Barnstead Environ-Cab Lab-line 680A) con flujo de aire forzado (salida de aire) hasta un mes a 50 °C y 30 % de humedad. Posteriormente se extrajeron las placas con ácido acético/metanol y se cuantificó el plaguicida por HPLC (columna Columbus C18) para determinar la pérdida volátil de ácido de dicamba. Por lo tanto, se demostró que la sal de dicamba en la presente invención tenía una
- 20 volatilidad reducida en comparación con las formulaciones comerciales de sal de dicamba.

Tabla 2: Volatilidad de las sales de dicamba en placa de Petri

Entrada	Tipo de catión poliamina	Volatilidad después de 2 semanas (% en peso de pérdida)	Volatilidad después de 4 semanas (% en peso de pérdida)
1	BAPMA	7,17	9,83
2	MPPI	1,33	3,83

- 25 La entrada 1 no forma parte de esta invención.

Ejemplo 3 - Pérdida secundaria de dicamba con estudio cuantitativo de humidomas

- Un estudio cuantitativo de humidomas proporciona una medida de la pérdida secundaria relativa en un ambiente dinámico y contenido mediante muestreo de aire y
- 30 análisis cuantitativo (una indicación de la pérdida potencial de partículas volátiles o de

partículas de un sustrato tratado; generalmente se mide como la cantidad de dicamba capturada en un filtro de muestreo de aire por volumen de aire o ng/m³).

El método de un estudio cuantitativo de humidomas utilizó un sustrato tratado (por ejemplo, vidrio, tierra, mezcla para macetas o plantas) colocado en una bandeja de plástico cubierta con una humidoma de plástico transparente (tamaño total 25 cm de ancho x 50 cm de largo x 20 cm de alto; fuente: Hummert) equipado con un casete de filtro de muestreo de aire (medio filtrante de fibra de vidrio y almohadilla de algodón; fuente: SKC) conectado a una bomba de vacío (caudal: 2 L/min). Los humidomas individuales que representan diferentes tratamientos de estudio y réplicas se colocaron en un ambiente de cámara de crecimiento controlado (temperatura típica de 35 °C y de 25 a 40 % de humedad relativa).

Después de 24 horas, los filtros se recolectaron, extrajeron y analizaron para determinar el contenido de dicamba usando GC-MS. La cantidad total de dicamba capturada se dividió luego por el volumen total del flujo de aire a través del filtro para calcular el dicamba total (ng), la concentración promedio de dicamba ng/m³ y el % de pérdida o mejora relativa en comparación con un tratamiento estándar. Una menor pérdida de dicamba indica un perfil de pérdida secundaria mejor o mejorado para un tratamiento dado.

La Tabla 3 detalla un estudio cuantitativo de humidomas realizado en una cámara de crecimiento para comparar perfiles de pérdida secundaria de candidatos seleccionados de dicamba. Todos los tratamientos incluyeron el tensioactivo no iónico Induce al 0,25 % v/v de Helena Chemical y el medio de sustrato fueron 8 placas Petri de vidrio con una superficie total de 594 cm². Se prepararon soluciones acuosas de los candidatos disolviendo los componentes como se indica en la Tabla 3 en agua a temperatura ambiente mientras se agitaba. Las muestras eran soluciones transparentes. Permanecieron como soluciones transparentes después del almacenamiento durante al menos cuatro semanas a temperatura ambiente.

Tabla 3 Pérdida secundaria de dicamba con estudio cuantitativo de humidoma

Tipo de catión poliamina	Tasa de dicamba (g ae/ha)	Tasa de poliamina (g ae/ha)	% de reducción en pérdida secundaria respecto a dicamba-BAPMA
BAPMA	560	148	-
MPPI	560	231	76
MPPI	560	213	64

Según los resultados de la Tabla 3, las formulaciones de la presente invención

proporcionaron una reducción significativa en la pérdida secundaria potencial de dicamba con respecto a la referencia de dicamba-BAPMA.

Ejemplo 4 - Pérdida secundaria de dicamba con estudio de bioensayo con humidomas

5 Un estudio de bioensayo con humidomas proporciona una medida de la
pérdida secundaria en un entorno estático y contenido utilizando plantas de soja
sensibles como indicador biológico (una indicación de la pérdida potencial de
partículas volátiles o de partículas de un sustrato tratado; generalmente se mide como
una evaluación visual del 0-100 por ciento de la lesión de la soja, donde más lesión
10 indica mayor pérdida potencial (exposición)).

El método de un estudio de bioensayo con humidomas utilizó un sustrato
tratado (por ejemplo, vidrio, tierra, mezcla para macetas o plantas) colocado en una
bandeja de plástico cubierta con una humidoma de plástico transparente (tamaño total
25 cm de ancho x 50 cm de largo x 20 cm de alto; fuente: Hummert) junto con 2
15 plantas de soja sensibles a dicamba (1-2 hojas verdaderas). Los humidomas
individuales que representan diferentes tratamientos de estudio y réplicas se colocaron
en un ambiente de invernadero (con un rango de temperatura diurna típico de 25 a 40
°C y 75 al 98 % de humedad relativa).

Después de 18 a 24 horas, las plantas de soja sensibles se retiraron de los
20 humidomas y se colocaron en un banco de invernadero para observación y respuesta
visual o evaluación de lesiones durante un período de 2-3 semanas. El nivel de daño a
las plantas de soja es una medida indirecta de la cantidad de exposición a dicamba del
sustrato tratado. Un menor daño a las plantas indica un perfil de tratamiento de
pérdida secundaria relativamente mejor o mejorado.

25 La Tabla 4 detalla un estudio de bioensayo de humidomas realizado en un
invernadero para comparar los perfiles de pérdida secundaria de candidatos
seleccionados de dicamba. Todos los tratamientos incluyeron 0,25 % v/v de
tensioactivo no iónico Induce de Helena Chemical y el medio de sustrato fueron 2
placas de vidrio con una superficie total de 620 cm². Se prepararon soluciones
30 acuosas de los candidatos disolviendo los componentes como se indica en la Tabla 4
en agua a temperatura ambiente mientras se agitaba. Las muestras eran soluciones
transparentes. Permanecieron como soluciones transparentes después del
almacenamiento durante al menos cuatro semanas a temperatura ambiente.

Tabla 4: Pérdida secundaria de dicamba con estudio de bioensayo con humidomas

Tipo de catión poliamina	Tasa de dicamba (g ae/ha)	Tasa de poliamina (g ae/ha)	% de reducción en pérdida secundaria respecto a dicamba-BAPMA
BAPMA	1120	296	-
MPPI	1120	462	41
MPPI	1120	426	45

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4, las formulaciones experimentales proporcionaron una reducción significativa en el daño de la soja relacionado con la pérdida secundaria de dicamba en relación con la referencia de dicamba-BAPMA.